

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298-TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Filipe Ailan da Silveira
206611

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves
Coorientadora: MSc. Adaiane Parisotto

Porto Alegre
2019

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio e paciência durante todos esses anos de estudo.

À minha orientadora, Prof^a Dr.^a Annelise Kopp Alves, por todo o aprendizado e auxílio durante a realização deste trabalho.

À minha coorientadora, MSc. Adaiane Parisotto, pela ajuda e pelas palavras de incentivo.

A todos os amigos que me acompanharam nessa jornada,
compartilhando esforços e vitórias.

RESUMO

Dispositivos eletrocromicos utilizando filmes finos de metais de transição são estudados desde a década de 60. Entretanto, com o surgimento e popularização da nanotecnologia nos anos 80, novas técnicas e procedimentos reacenderam o interesse no eletrocromismo do óxido de tungstênio. Apesar de terem perdido espaço para *displays* de cristal líquido anos atrás, novas pesquisas sobre *displays* eletrocromicos estão sendo publicadas. É possível encontrar também muitos estudos referentes a janelas eletrocromicas para redução de consumo energético em climatização. A fim de aprender mais sobre os materiais eletrocromicos, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o funcionamento desses dispositivos e desenvolver um protótipo capaz de demonstrar eletrocromismo. O procedimento experimental constituiu-se, inicialmente, na síntese de trióxido de tungstênio nanoparticulado pelo método de digestão assistida por micro-ondas. A amostra, obtida na forma de pó, foi caracterizada por análise de difração de raios X (DRX) e *gap* óptico por refletância difusa. O trióxido de tungstênio é então utilizado para realização de deposições de filme fino, pelo método sol-gel por *spin coating*, em substratos de PET/ITO e Vidro/FTO. Os filmes depositados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras de dispositivos eletrocromicos foram feitas pela deposição do filme em substrato, seguida da deposição de um eletrólito compatível contendo íons de lítio, e fechando o conjunto com um contra eletrodo do mesmo substrato. Os dispositivos finalizados foram submetidos a voltametria cíclica para observar se haveria reprodução das propriedades eletrocromicas. A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que o método de síntese é efetivo e rápido para produção do trióxido de tungstênio nanoparticulado, porém foi observado uma distribuição de tamanho de partículas muito grande. A deposição de filmes por *spin coating* provou ser uma técnica de fácil realização, mas houve dificuldade na obtenção de um filme uniforme e adequado. A inclusão de uma camada adicional de óxido de titânio no contra eletrodo facilitou a difusão de íons do eletrólito, resultando em uma melhora significativa dos resultados. Nas últimas amostras realizadas, com o ajuste dos parâmetros de deposição por *spin coating*, foi possível obter formação de cor reversível com a aplicação de potencial, demonstrando a propriedade eletrocromica do trióxido de tungstênio.

Palavras-chaves: Óxido de tungstênio; material eletrocromico; sol-gel; *spin coating*.

ABSTRACT

Electrochromic devices using transition metal thin films have been studied since the 1960s. However, with the emergence and popularization of nanotechnology in the 1980s, new techniques and procedures have rekindled interest in tungsten oxide electrochromism. Despite losing space for liquid crystal displays years ago, new research on electrochromic displays is being published. It is also possible to find many studies regarding electrochromic windows for reducing energy consumption in air conditioning. In order to learn more about electrochromic materials, this work was carried out with the objective of studying the functioning of these devices and developing a prototype capable of demonstrating electrochromism. The experimental procedure initially consists in the synthesis of nanoparticulate tungsten trioxide by the microwave assisted digestion method. The sample, obtained in powder form, was characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) and diffuse reflectance optical gap. Tungsten trioxide is then used for thin-film spin coating deposition on PET / ITO and Glass / FTO substrates. The deposited films were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Samples of electrochromic devices were made by depositing the film on substrate, followed by deposition of a compatible electrolyte containing lithium ions, and closing the assembly with a counter electrode of the same substrate. The finished devices were submitted to cyclic voltammetry to observe if there would be reproduction of the electrochromic properties. From the results obtained, it was possible to conclude that the synthesis method is effective and fast for nanoparticulate tungsten trioxide production, but a very large particle size distribution was observed. Spin coating deposition proved to be an easy technique to perform, but it was difficult to obtain a uniform and suitable film. The inclusion of an additional layer of titanium oxide in the counter electrode facilitated the diffusion of electrolyte ions, resulting in a significant improvement in results. In the last samples performed, with the adjustment of the deposition parameters by spin coating, it was possible to obtain reversible color formation with the application of potential, demonstrating the electrochromic property of tungsten trioxide.

Keywords: Tungsten oxide; electrochromic material; sol-gel; spin coating,

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LCD – *Liquid Crystal Display*

OLED - *Organic light-emitting diode*

UV - Ultravioleta

ITO – Óxido de índio e estanho

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

DRX - Difração de raios X

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

rpm - rotações por minuto

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 7 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 8 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 8 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 8 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 9 |
| 3.1 | ELETROCROMISMO..... | 9 |
| 3.2 | PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO | 11 |
| 3.3 | DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS | 14 |
| 3.3.1 | Métodos de deposição | 16 |
| 3.3.2 | Tipos de substrato e eletrólitos | 16 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 18 |
| 4.1 | MATERIAIS | 19 |
| 4.2 | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO..... | 22 |
| 4.3 | DEPOSIÇÃO DO FILME E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 24 |
| 4.3.1 | Grupo de amostras 1 | 27 |
| 4.3.2 | Grupo de amostras 2 | 29 |
| 4.3.3 | Grupo de amostras 3 | 31 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DO WO ₃ | 33 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E DISPOSITIVOS | 35 |
| 5.2.1 | Grupo de amostras 1 | 36 |
| 5.2.2 | Grupo de amostras 2 | 39 |
| 5.2.3 | Grupo de amostras 3 | 44 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 53 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 54 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 55 |

1 INTRODUÇÃO

O eletrocromismo é a característica de alguns materiais de alterarem suas propriedades ópticas em resposta a uma diferença de potencial [1]. A capacidade de materiais eletrocromicos em adquirir coloração, alternando entre estado opaco e transparente, tem sido aplicada em diversos tipos de dispositivos [2]. Uma tecnologia bastante estudada é a de janelas “inteligentes”, que permitem o controle dinâmico da passagem de luz solar e radiação térmica, reduzindo consumo de energia [4].

Os principais materiais a apresentarem propriedades eletrocromicas são os óxidos de metais de transição. Dentre estes, o mais estudado e comumente utilizado é o óxido de tungstênio [5]. Sua mudança de coloração ocorre através da introdução simultânea de elétrons e íons, formando um óxido de tungstênio sub-estequiométrico de coloração azul escura característica [3].

Dispositivos desenvolvidos com óxido de tungstênio apresentam muitas das características desejadas de eficiência de coloração, alto contraste e boa estabilidade cíclica [6]. Essas propriedades são muito dependentes da técnica de deposição de filmes utilizada. Por esse motivo, técnicas de deposição de filmes finos de óxido de tungstênio é uma área de pesquisa muito estudada e que continua se expandindo [6, 22].

O presente trabalho busca estudar as propriedades eletrocromicas do trióxido de tungstênio, bem como desenvolver dispositivos a fim de reproduzir o fenômeno do eletrocromismo. O trióxido de tungstênio utilizado neste trabalho foi sintetizado por método de digestão assistido por micro-ondas, a partir do tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [32]. Este é um método rápido e de fácil execução para obtenção de trióxido de tungstênio nanoparticulado. Depois de sintetizado, o pó foi caracterizado via DRX e análise de *gap* óptico por refletância difusa [32, 35].

As nanopartículas obtidas foram depositadas em filmes finos pelo processo de sol-gel via *spin coating* [27-29]. As deposições foram feitas em dois tipos de substratos, variando os parâmetros de deposição a cada grupo de amostra. Dispositivos foram montados a partir dos filmes depositados, utilizando eletrólito sólido a base de lítio e um contra eletrodo. Os filmes depositados foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dispositivos montados foram testados por voltametria cíclica a fim de observar suas propriedades eletrocromicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades eletrocromáticas do trióxido de tungstênio, através da sua síntese em laboratório e pela deposição de filmes finos pelo método sol-gel, e analisar o efeito da morfologia do filme sobre a eficiência de um dispositivo eletrocromático.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Estudar o princípio de funcionamento de dispositivos eletrocromáticos;
- ii. Estudar a síntese e deposição de nanopartículas de trióxido de tungstênio pelo método sol-gel de *spin coating*;
- iii. Fabricar um dispositivo protótipo pelo método estudado e testar suas propriedades eletrocromáticas;
- iv. Avaliar o efeito do método de deposição e seus parâmetros na propriedade eletrocromática do trióxido de tungstênio, e sua eficiência em dois tipos de substratos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta uma abordagem teórica sobre propriedades eletrocromicas, o eletrocromismo do óxido de tungstênio e a construção de dispositivos eletrocromicos.

3.1 ELETROCROMISMO

A capacidade de um material alterar sua coloração é chamada de cromismo e, de acordo com o tipo de estímulo físico que ocasiona esta alteração, esta propriedade recebe nomes característicos como fotocromismo, termocromismo, barocromismo ou eletrocromismo [1]. Materiais eletrocromicos podem mudar suas propriedades ópticas sob aplicação de um potencial elétrico [2]. Essas mudanças são reversíveis e o estado original do material pode ser recuperado ao inverter a polaridade da voltagem aplicada [3].

Materiais eletrocromicos podem ser separados em três classes gerais: óxidos de metais de transição, orgânicos e materiais de intercalação [4]. Dentre estes, os materiais mais estudados em publicações científicas são os óxidos de metais de transição. Dependendo do mecanismo de coloração, os óxidos de metais de transição podem ainda ser divididos em catódicos ou anódicos [5].

Os óxidos de metais de transição se comportam como condutores mistos de elétrons e íons, e necessitam, portanto, de um eletrólito capaz de armazenar e transferir estes íons [4]. No caso de espécies catódicas, a formação de cor ocorre através da intercalação de cátions (como H^+ , Na^+ , Li^+ , etc.), enquanto espécies anódicas apresentam formação de cor através de deintercalação [5]. Com a aplicação de uma certa voltagem, íons são movidos uniformemente e um fluxo contrário de elétrons, de forma a balancear as cargas, leva à variação da densidade eletrônica do material eletrocromico, modulando suas propriedades ópticas [3].

Por serem facilmente controlados por um potencial elétrico, o eletrocromismo é a propriedade de maior interesse tecnológico entre os materiais cromicos [1], além de permitir sua utilização em dispositivos de diferentes tipos (Figuras 1 e 2). Em janelas eletrocromicas, por exemplo, é possível bloquear a passagem de luz solar através do controle da sua transmitância, ajustando dinamicamente a transferência de radiação térmica [6]. Isso permite aumento de até 25% da eficiência energética de prédios de grande porte [1, 4]. Na indústria automotiva, já há veículos vendidos com espelhos retrovisores antirreflexo e alguns aviões comerciais já permitem que seus passageiros controlem a entrada de luz através de janelas eletrocromicas [1-14].

Figura 1 – Exemplos de aplicações de dispositivos eletrocromicos:

(a) Janela eletrocromica, (b) retrovisor antirreflexo.



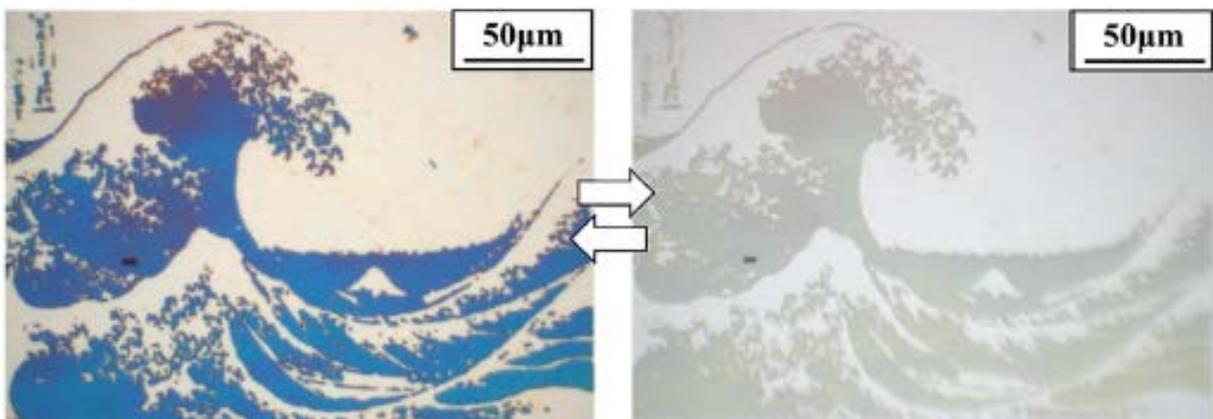
(a)



(b)

Fonte: Adaptado de DA ROSA, H. B., et al. 2016 [22]

Figura 2 – Protótipo de *display* eletrocromico.



Fonte: Adaptado de SHIMOJO, M., 2019 [2].

Outra aplicação bastante estudada é a tecnologia de *displays* eletrocromicos. Este conceito originou-se nos anos 60, com foco inicial em filmes finos de óxidos de metais de transição [13]. Esta tecnologia apresenta baixíssimo consumo energético, sendo necessário apenas um estímulo elétrico inicial para mudar o estado oxidativo, gerando alteração de cor. Porém, no início dos anos 80, outro tipo de *display* dominou o mercado, o *LCD* (*display* de cristal líquido), devido sua capacidade de alternar entre estado opaco e estado translúcido em frações de segundo, uma taxa de atualização muito superior [14]. Além disso, os materiais ativos em *displays* eletrocromicos requerem uma fonte externa de luz, diferente das camadas ativas de OLED em *displays* modernos [13].

Ainda assim, publicações de estudos sobre *displays* eletrocromicos possuem tendência crescente [1], pois apresentam características favoráveis para *displays* passivos que não requerem uma taxa de variação alta, como relógios, *outdoors* eletrônicos e leitores de livros digitais [4, 13, 14]. Também estão sendo pesquisados novos materiais eletrocromicos com taxas de atualização cada vez mais altas [1].

3.2 PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

O trióxido de tungstênio (WO_3) é um óxido semiconductor do tipo n, com diversas aplicações em células solares, capacitores, sensores, dentre outros [15]. Os filmes de WO_3 também têm sido largamente estudados por suas propriedades eletrocromicas. Apresentam alta eficiência de coloração (modulação óptica por carga inserida ou extraída), alta estabilidade cíclica, baixo consumo de energia, efeito de memória, alto contraste e maior estabilidade comparando com outros óxidos de metais de transição [6].

Filmes de trióxido de tungstênio (WO_3) podem ser obtidos na forma cristalina ou amorfa, sendo que a performance eletrocromica aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais [4]. Em diversos estudos, foi observado que filmes amorfos de WO_3 são muito mais eficientes que filmes cristalinos na aplicação em dispositivos eletrocromicos [6]. Em contrapartida, filmes amorfos apresentam alta solubilidade em eletrólitos ácidos, exigindo uso de eletrólitos de lítio com tempos de resposta mais lentos [8].

Apesar das vantagens de filmes amorfos de WO_3 , pesquisas recentes têm tido como foco filmes de nanopartículas cristalinas de WO_3 , apresentando superfícies de diferentes morfologias através de diversas técnicas de deposição [9]. Filmes nanoestruturados exibem grande estabilidade eletroquímica em eletrólitos ácidos, uma maior densidade de cargas e

eficiência de coloração comparável [8]. A melhora dessas propriedades é atribuída a maior porosidade do filme, aumentando a área superficial e cinética de inserção de íons, contribuindo também para a redução do custo de material na produção de dispositivos electrocrômicos. Além da porosidade dos filmes, as propriedades electrocrômicas são influenciadas pela microestrutura, composição química e processo de síntese [16].

As diferentes colorações obtidas pelos filmes de WO_3 se devem a formação de óxidos de tungstênio não estequiométricos (WO_{3-x} , com $x > 0$). Além do WO_3 estequiométrico, com coloração amarela, os óxidos de maior importância são o $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2,9}$) de coloração azul escura, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2,72}$) de coloração violeta e WO_2 de coloração marrom (Figura 3) [17]. Variações dessas cores podem ocorrer devido ao tamanho das partículas, podendo exibir até mesmo transparência, como no caso de filmes finos de WO_3 . As diferentes colorações de filmes de WO_{3-x} podem se manifestar através de absorção de radiação UV ou aplicação de um campo elétrico, porém colorações rápidas e reversíveis são obtidas se o filme for depositado em um eletrodo condutor, em uma célula electroquímica, formando um dispositivo electrocrômico [18].

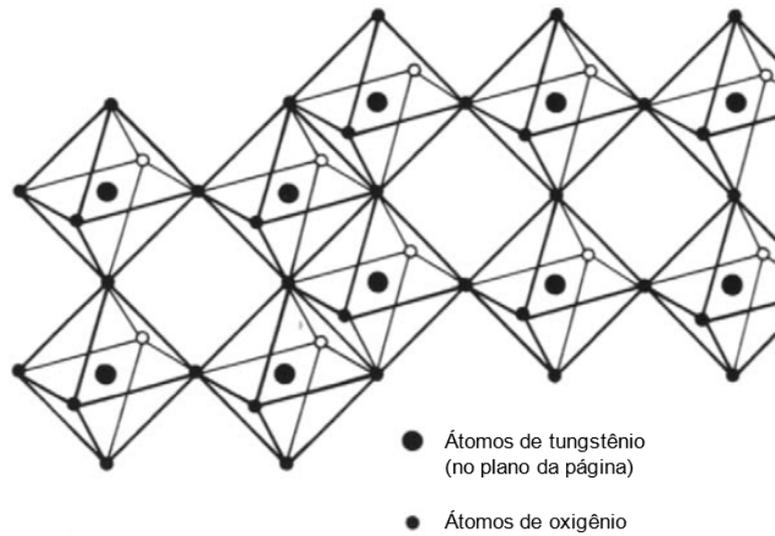
Figura 3 – Cores de diferentes óxidos de tungstênio, obtidos pela redução do WO_3 .



Fonte: Adaptado de ITIA Newsletter, June 2013 [17].

Cristais de WO_3 apresentam configurações atômicas do tipo “perovskita vazia” com base em octaedros de WO_6 com compartilhamento de vértices. A tendência de formação dos óxidos subestequiométricos ocorre através do compartilhamento das arestas dos octaedros [3]. A Figura 4 ilustra octaedros com átomo central de tungstênio, organizados com compartilhamento de vértices e arestas.

Figura 4 – Esquema ilustrando arranjo de octaedros em um cristal de trióxido de tungstênio.



Fonte: Adaptado de Granqvist C. G., 1995 [3].

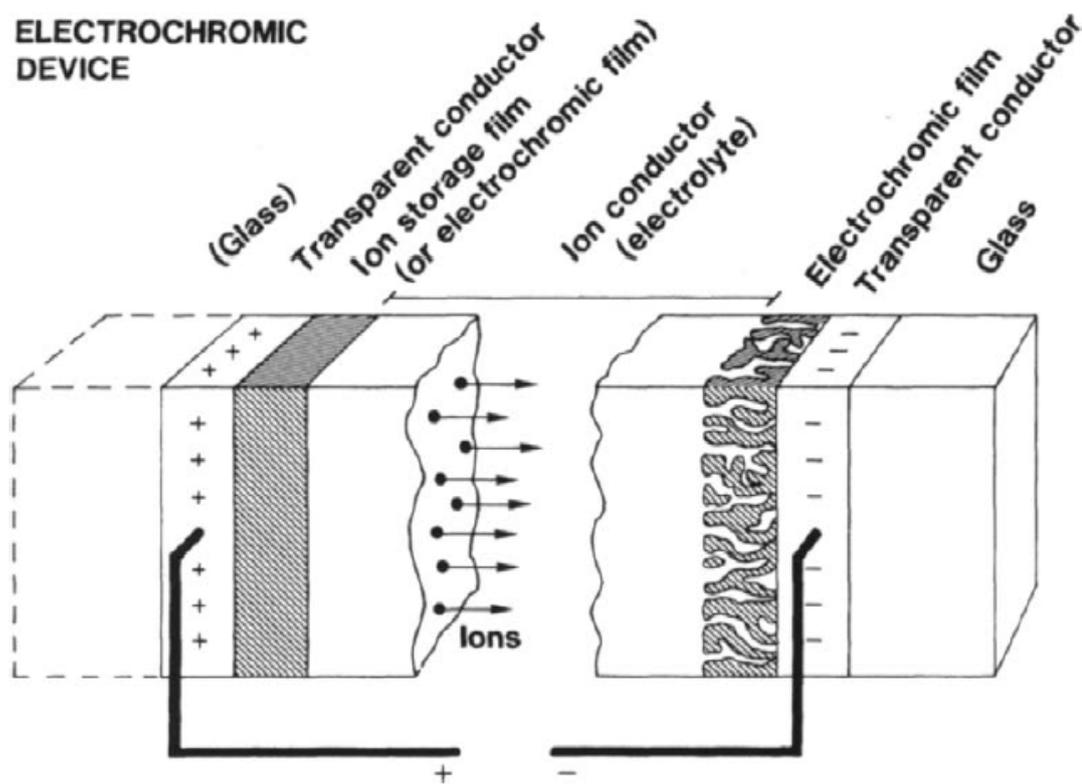
Por ser um óxido electrocrômico catódico, a formação de cor ocorre pela injeção simultânea de elétrons e cátions nos sítios intersticiais do látice atômico de WO_3 , formando um bronze de tungstênio, de acordo com a equação: $xM^+ + xe^- + WO_3 \rightleftharpoons M_xWO_3$ ($0 < x < 1$) onde M é um íon positivo ou um próton H^+ [4, 19, 20]. Em um dispositivo electrocrômico, a inserção de íons é acompanhada por um fluxo de elétrons introduzidos por eletrodos de forma a contrabalancear as cargas. Estes elétrons alteram a valência de alguns dos átomos de tungstênio, passando de W^{6+} para W^{5+} . Assim, um fóton que colide com esta camada de óxido pode ter energia suficiente para transferir um elétron entre dois íons de tungstênio vizinhos, ocorrendo absorção óptica local [21]. A intensidade de absorção é governada então pela densidade de elétrons inseridos, que é proporcional ao conteúdo de íons inseridos. A coloração obtida é metaestável e persistente até que os elétrons transferidos sejam removidos e os íons voltem ao estado W^{6+} [19].

No caso de estruturas amorfas de WO_3 , os ângulos e distâncias de ligação entre íons possuem grande desordem. Apesar dessas ligações não serem completamente iônicas e possuírem considerável covalência, WO_3 estequiométrico pode ser representado por íons W^{6+} e O^{2-} ligados em uma configuração linear, onde cada oxigênio está ligado a dois íons tungstênio: $W^{6+} - O^{2-} - W^{6+}$ [12]. De forma análoga, a inserção de íons em estruturas cristalinas quebra a rede contínua $W - O - W$ com a transferência de um elétron para o íon W^{6+} vizinho: $W^{6+} - O^{2-} - M^+(W^{5+})$. Dependendo do teor de oxigênio disponível durante a síntese, óxidos não estequiométricos também podem ser obtidos.

3.3 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Dispositivos eletrocrômicos são sistemas que utilizam as propriedades ópticas de materiais eletrocrômicos para diferentes aplicações. Estes sistemas são células eletrolíticas, onde a configuração básica (representada na Figura 5) consiste em camadas de filme eletrocrômico depositado entre substratos de vidro recoberto por um condutor transparente (neste caso ITO) [3, 13, 22]. O material eletrocrômico em questão encontra-se em contato com um dos eletrodos e um eletrólito condutor de íons. Um filme (eletrocrômico ou não) pode ainda ser depositado no segundo eletrodo para fornecer íons ao eletrólito [3]. Caso este filme seja eletrocrômico, este deve preferencialmente exibir propriedades ópticas complementares (um filme anódico caso o filme eletrocrômico oposto seja catódico, por exemplo) [13].

Figura 5 – Representação gráfica de um dispositivo eletrocrômico.

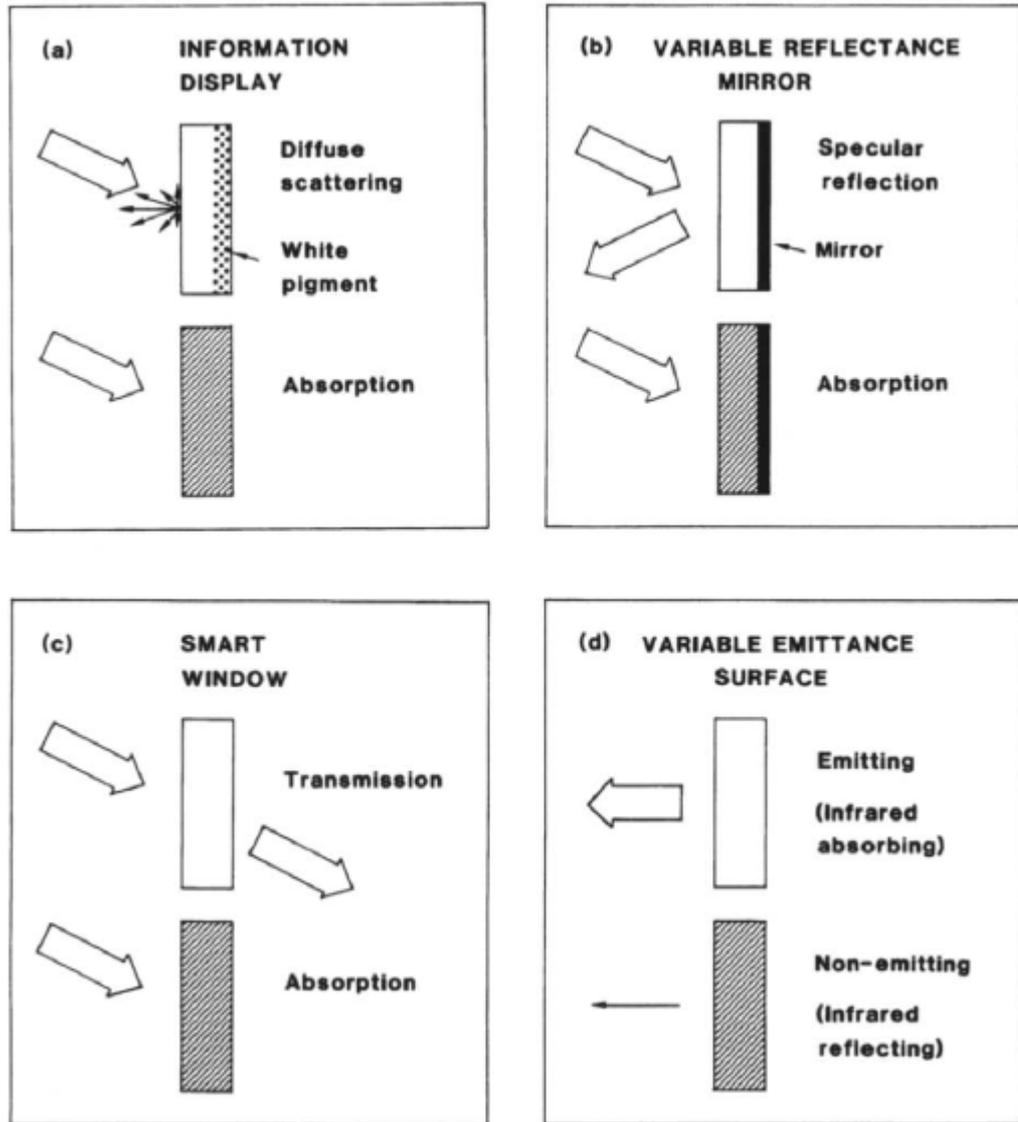


Fonte: Adaptado de Granqvist C. G., 1995 [3].

O princípio de operação deste dispositivo eletrocrômico inicia com o material eletrocrômico inicialmente translúcido. Um potencial é aplicado aos eletrodos através de uma fonte de corrente, conduzindo os íons do eletrólito através do material eletrocrômico e causando uma reação de oxirredução com a mudança de coloração. A mudança de coloração é reversível e pode ser alterada em etapas ao controlar o nível de voltagem aplicada aos eletrodos [22]. Este

tipo de dispositivo pode ser aplicado em diferentes situações com apenas algumas modificações, como demonstra a Figura 6.

Figura 6 – Quatro diferentes aplicações de dispositivos eletrocromicos. Um *display* eletrocromico (a), espelho de reflexão variável (b), janelas inteligentes (c) e superfícies de emissão variável (d).



Fonte: Adaptado de Granqvist C. G., 1995 [3].

Segundo SMITH et. al [20], alguns dos critérios considerados desejáveis em um *display* são: bom contraste, taxa de atualização rápida, ausência de reações químicas paralelas, baixo consumo de energia por ciclo, reprodutibilidade, baixo custo e durabilidade. A performance de dispositivos eletrocromicos varia não apenas com a natureza do material eletrocromico [13], como também por parâmetros como morfologia e estrutura dos filmes, características do eletrólito e interações entre filmes [23-26]. Por esse motivo, a performance

tem grande dependência às diferentes configurações e técnicas de deposição [6, 22]. De forma a caracterizar e avaliar os dispositivos eletrocromicos produzidos por diferentes técnicas e configurações, utilizam-se quatro parâmetros:

- Eficiência de coloração (ou eletrocromica): relacionada a quantidade de carga injetada necessária para variação de cor do material.
- Memória óptica: capacidade de manter coloração após removido o contato elétrico.
- Tempo de resposta (ou taxa de atualização): tempo necessário para alteração de cor após aplicação de potencial elétrico.
- Estabilidade e durabilidade: relacionado a vida-útil do dispositivo e número de ciclos.

3.3.1 Métodos de deposição

Diversas técnicas de deposição podem ser utilizadas para obtenção de filmes finos de óxidos eletrocromicos. Dentre elas temos métodos de deposição física, como a evaporação (à vácuo, reativa ou por feixe de elétrons) e *sputtering*; métodos eletroquímicos por eletrodeposição ou anodização; e métodos químicos por deposição de vapor, *plasma-jet*, oxidação térmica, sol-gel, entre outros [3].

O método de deposição química por sol-gel compreende técnicas de *spray*, *dip coating* e *spin coating* (esta última utilizada neste trabalho). *Spin coating* é um dos métodos mais simples para deposição de um filme sobre um substrato e pode ser usado para deposição de sol-gels [27]. Por ser um procedimento de baixo custo e fácil acesso, é largamente utilizado na deposição de óxidos de metais, porém apresenta limitações como tamanho do substrato e eficiência de deposição, onde geralmente apenas uma pequena parcela do material se mantém no substrato [28]

A técnica consiste na aplicação da solução ou suspensão coloidal (sol) em um substrato girando em alta velocidade. Por força centrífuga, a solução é espalhada e o solvente utilizado (normalmente volátil) evapora durante e após deposição, com o material depositado formando um filme sobre o substrato. Fatores que definem espessura do filme são a velocidade de rotação, viscosidade e densidade da solução, molhabilidade, volatilidade do solvente, tempo de rotação e número de camadas depositadas [29].

3.3.2 Tipos de substrato e eletrólitos

O substrato de um dispositivo eletrocromico normalmente consiste em uma superfície lisa, transparente e condutora. O exemplo mais comum é de uma lâmina de vidro recoberto por

um condutor transparente [3]. Outro substrato muito utilizado são folhas de PET [7, 10, 30] que permite construção de dispositivos flexíveis. Bem menos utilizados, folhas metálicas semitransparentes como folhas de ouro também são exemplos de possíveis substratos [4].

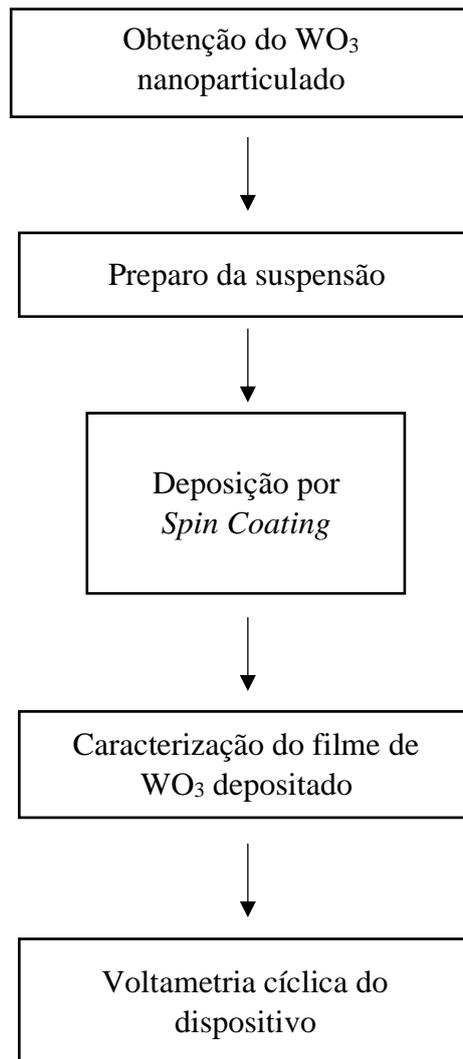
O revestimento condutor transparente do substrato de um dispositivo eletrocromico é o componente que atua como eletrodo. Os revestimentos mais comuns são filmes de óxido de índio dopado com estanho (ITO ou $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO ou $\text{SnO}_2:\text{F}$) [3, 12]. Revestimentos baseados em outros óxidos, como $\text{ZnO}:\text{Al}$ e $\text{TiO}_2:\text{Nb}$, revestimentos como $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ e até mesmo camadas de nanotubos de carbono têm sido encontrados em pesquisas recentes [12].

Dentre os eletrólitos, podemos encontrar exemplos de eletrólitos líquidos e sólidos. Os líquidos, normalmente eletrólitos ácidos ou protônicos como H_2SO_4 [3] e H_3PO_4 [30], fornecem prótons H^+ para o material eletrocromico. Apesar de possuírem performance superior, são de difícil aplicação final devido a complicações na selagem dos dispositivos [4] e estabilidade eletroquímica [8]. Já os eletrólitos sólidos, de aplicação mais comum, são em sua grande maioria encontrados na forma de íons (geralmente de lítio Li^+) dispersos em um adesivo polimérico. Exemplos destes incluem poli(acetato de vinila), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinil formal (PVF) [1].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para observar o fenômeno electrocrômico e testar as propriedades do trióxido de tungstênio, desenvolveu-se dispositivos electrocrômicos. O procedimento realizado para obtenção do óxido e para deposição do filme nos substratos está representada no fluxograma da Figura 7 abaixo.

Figura 7 – Fluxograma das etapas experimentais do método utilizado.



Após a síntese de nanopartículas de WO_3 , o pó obtido foi caracterizado via DRX e *gap* óptico por refletância difusa. Após deposição por *spin coating*, a morfologia do filme fino

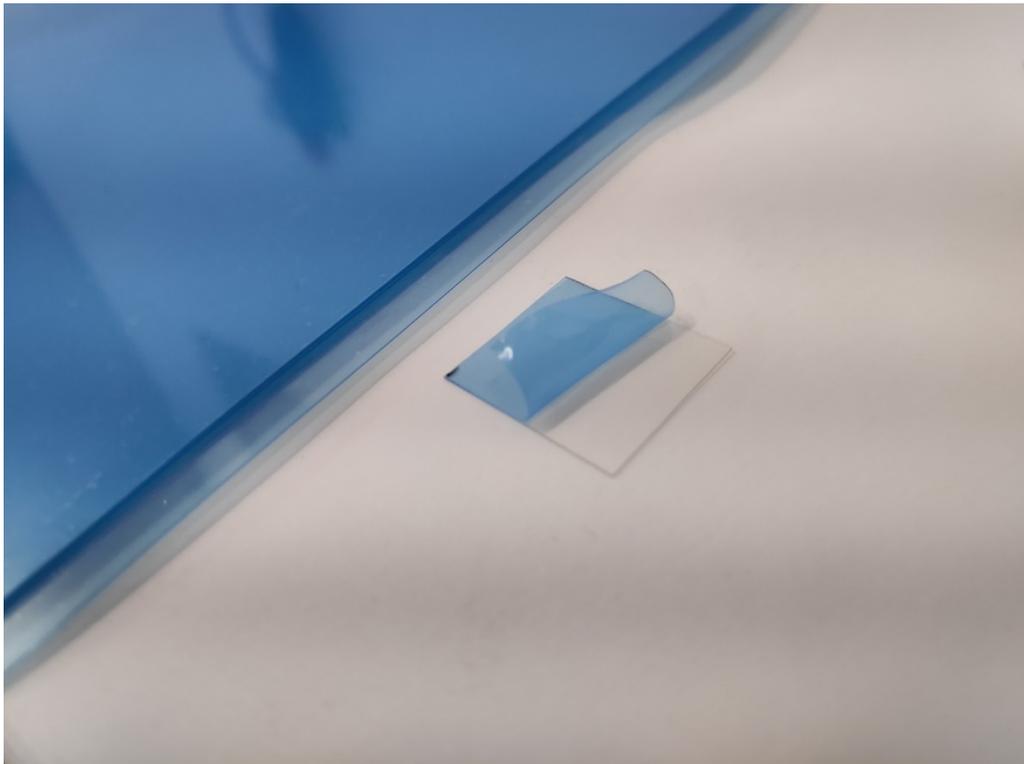
obtido foi caracterizada em MEV. O dispositivo eletrocromico final foi testado por voltametria cíclica em potenciostato/galvanostato.

4.1 MATERIAIS

Para a síntese das nanopartículas de WO_3 , os seguintes reagentes foram utilizados: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pó, água ultrapura do tipo I (Milli-Q®), ácido acético e surfactante Triton-X. Para deposição das nanopartículas de WO_3 , estas foram suspensas em isopropanol PA (99,8%) com auxílio de surfactante Triton-X.

As deposições foram realizadas em dois substratos (Figuras 8 e 9): PET com recobrimento de ITO (resistência de $100\ \Omega/\text{sq}$) e vidro com recobrimento de FTO (resistência de $7\ \Omega/\text{sq}$), ambos fornecidos por *Sigma-Aldrich Chemistry*. Para o desenvolvimento do dispositivo eletrocromico foram utilizados: LiClO_4 1M, disperso em PVP 5% em isopropanol, e TiO_2 P25 (da marca *Evonik Industries*).

Figura 8 – Folha de PET com recobrimento de ITO (película azul para proteção do recobrimento).



Fonte: Registro do autor.

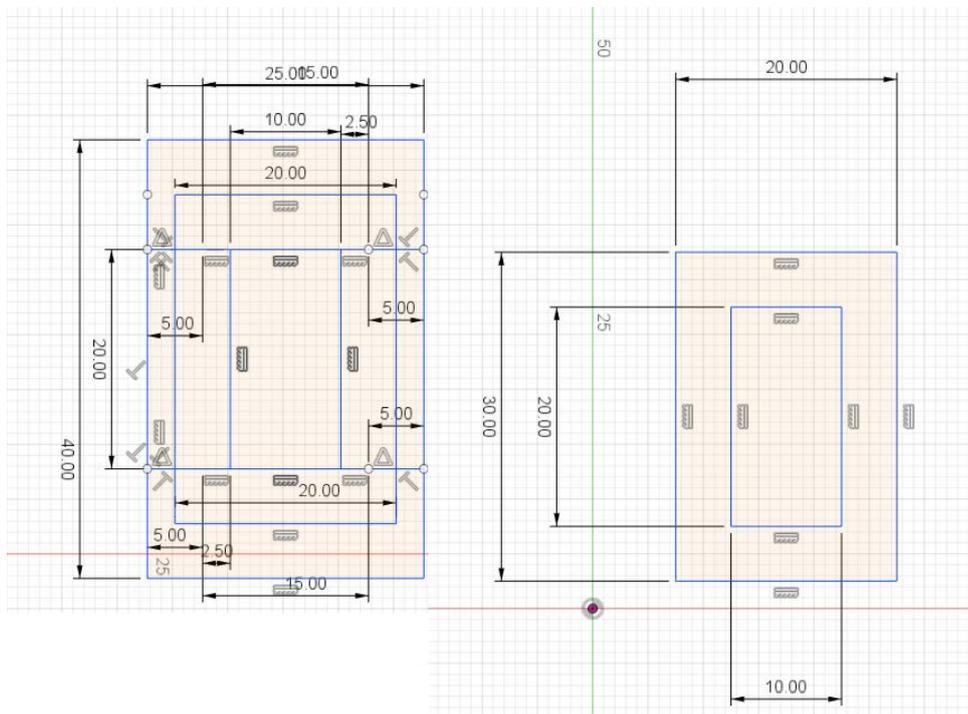
Figura 9 – Lâmina de vidro recoberto com FTO.



Fonte: Registro do autor.

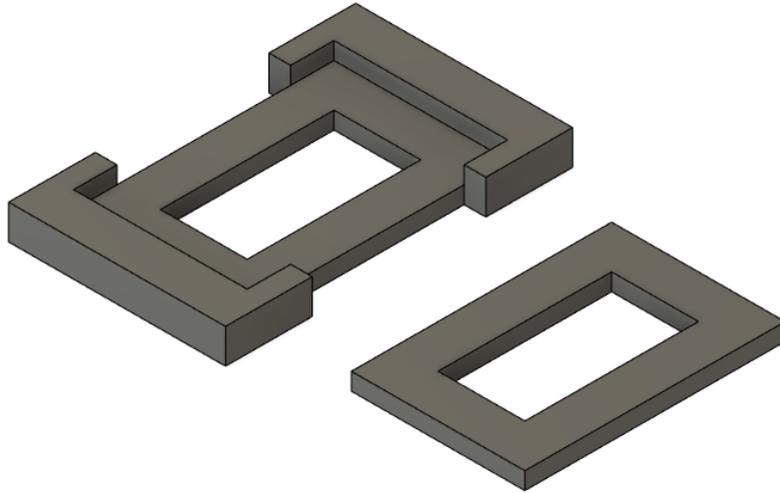
Para auxiliar o desenvolvimento de dispositivos em substrato de PET, foram criados suportes de amostra por impressão 3D. O modelo tridimensional foi criado no software Autodesk Fusion 360 (licença de estudante). A impressão foi realizada em uma impressora *Tevo Tarantula* modificada, utilizando filamento de PLA branco (Figuras 10, 11 e 12).

Figura 10 – Dimensões do suporte de amostras..



Fonte: Registro do autor.

Figura 11 – Modelo tridimensional do suporte de amostras.



(b)

Fonte: Registro do autor.

Figura 12 – Impressora 3D.



Fonte: Registro do autor.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

A obtenção do WO_3 nanoparticulado foi dada pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas [33]. Encontra-se representado, na Figura 13, o fluxograma do procedimento, realizado em um sistema de digestão por micro-ondas, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER), de modelo *Sineo MDS-8G* (Figura 14).

Figura 13 – Fluxograma do procedimento de síntese do trióxido de tungstênio.

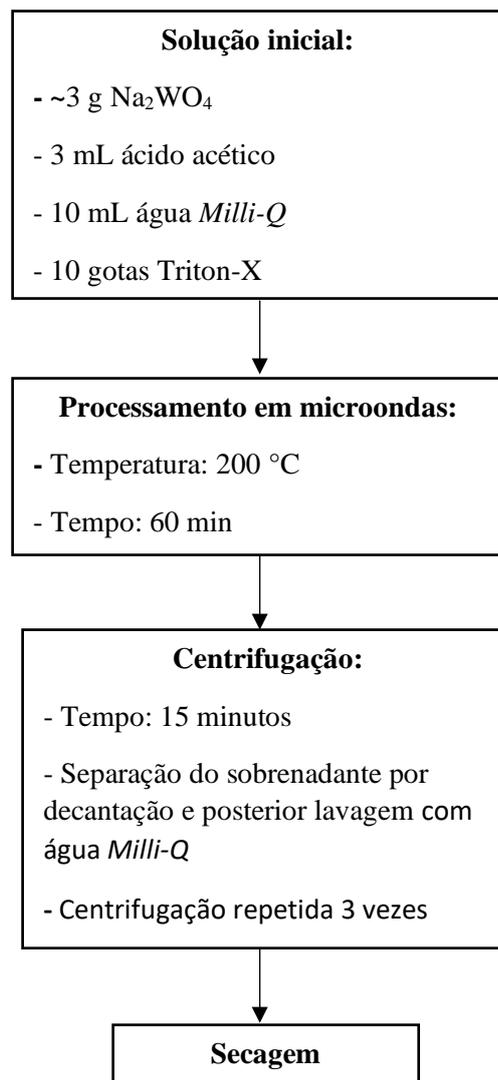


Figura 14 – Sistema de Digestão por Micro-ondas modelo *Sineo MDS-8G*.



Fonte: Registro do autor.

A imagem abaixo, Figura 15, apresenta o aspecto final do WO_3 após secagem, em forma de pó.

Figura 15 - Pó de trióxido de tungstênio (WO_3).



Fonte: Registro do autor.

O pó de WO_3 foi caracterizado inicialmente via análise por difração de raios X, utilizando um difratômetro *Philips X`Pert* (40 kV, 40 mA), de forma a caracterizar sua cristalinidade e estrutura. Foi realizado também análise de *gap* óptico por refletância difusa. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-visível-Infravermelho próximo Cary 5000, disponibilizado pelo Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais da UFRGS.

4.3 DEPOSIÇÃO DO FILME E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A deposição do filme de óxido sobre os substratos foi realizada através do método sol-gel por *spin coating*. Inicialmente o pó de WO_3 é moído em almofariz de ágata, e então prepara-se uma solução em isopropanol, disperso em um processador ultrassônico (modelo *Cole Parmer EW-04711*), presente no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS (LDSM). Para o primeiro grupo de amostras preparado, utilizou-se uma solução de aproximadamente 0,1M de WO_3 , enquanto para as amostras restantes foram preparadas soluções aproximadamente 0,2M. O fluxograma detalhado encontra-se descrito na Figura 16 e o equipamento utilizado na dispersão é ilustrado na Figura 17.

Figura 16 – Preparação e dispersão da solução de WO_3 .

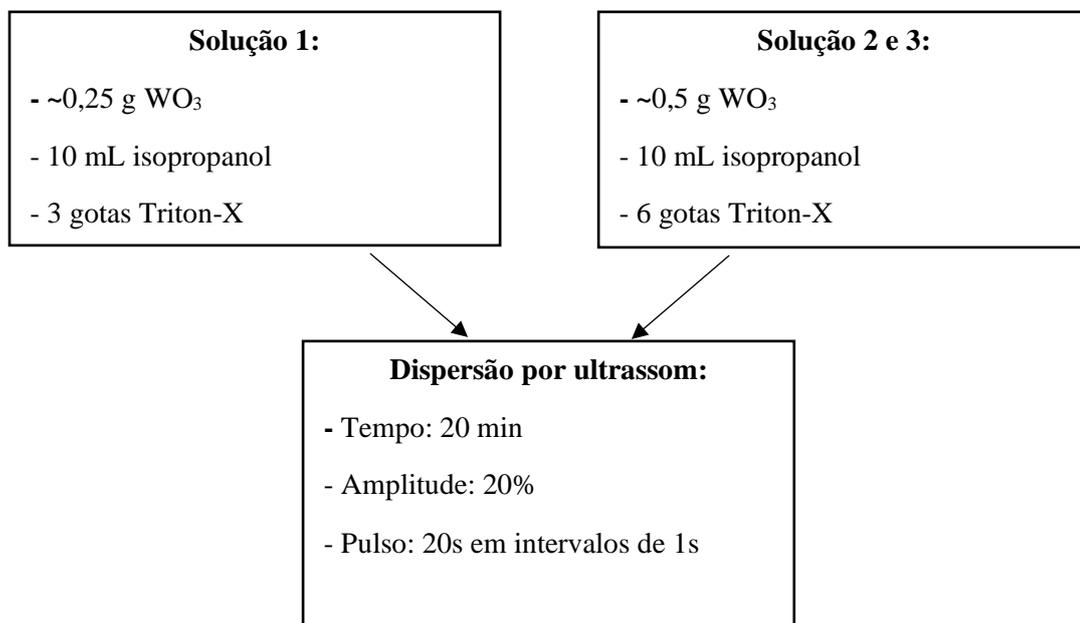
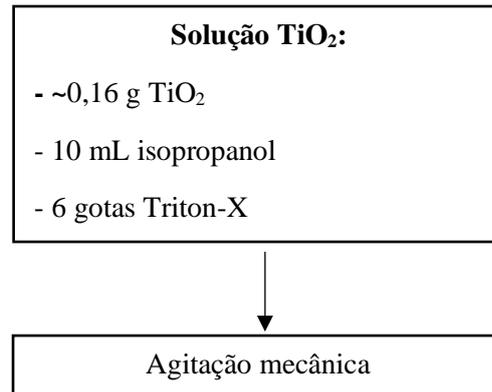


Figura 17 – Processador ultrassônico *Cole Parmer EW-04711*.



Fonte: Registro do autor.

Para o terceiro grupo de amostras preparado, foi utilizado uma dispersão de TiO_2 para deposição de um filme armazenador de íons. Esta solução foi preparada com mesma concentração molar que a solução de WO_3 , porém sua dispersão foi feita de forma mecânica (Figura 18).

Figura 18 – Preparação e dispersão da solução de TiO₂.

As amostras foram preparadas utilizando um *Spin Coater TC100* (Figura 19) do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER). Primeiro fixa-se o substrato ao prato do *Spin Coater* com fita adesiva, e em seguida se faz o gotejamento da solução cujo filme deseja-se depositar. A fita adesiva é utilizada também para limitar a deposição apenas à região central do substrato. Após o gotejamento, inicia-se a rotação da amostra para espalhamento do filme. Os parâmetros de número de gotas por camada, velocidade de rotação, secagem forçada e tipo de substrato variam entre cada grupo de amostras.

Figura 19 – *Spin Coater TC100*.

Fonte: Registro do autor.

Em cada grupo de amostra, foi preparado um filme para estudo da morfologia utilizando um microscópio eletrônico de varredura *Carl Zeiss EVO MA10*, disponibilizado pelo LACER

(Figura 20). As amostras restantes foram utilizadas para montagem dos dispositivos. Na montagem dos dispositivos, a configuração geral dos filmes segue a ordem: substrato||WO₃||eletrólito||substrato. Adicionalmente, o terceiro grupo de amostras foi preparado com a configuração: substrato||WO₃||eletrólito||TiO₂||substrato. Um total de três grupos de amostras foram preparadas com variação de alguns parâmetros durante a deposição. O tempo de preparo de cada dispositivo variou conforme os parâmetros utilizados, com tempos entre 30 e 120 minutos, aproximadamente.

Figura 20 – MEV *Carl Zeiss EVO MA10*.



Fonte: Registro do autor.

4.3.1 Grupo de amostras 1

Para o preparo do primeiro grupo de amostras, foi utilizado como substrato folhas de PET recobertas com ITO recortadas em quadrados de 2 cm. Amostras com 20 e 40 camadas de WO₃ foram produzidas. Cada camada foi depositada adicionando-se 4 gotas da suspensão (neste caso a Solução 1), dispersando a camada com *spin coater* a uma velocidade de 2000 rpm durante 30 segundos e esperando a secagem natural do solvente durante 2 minutos.

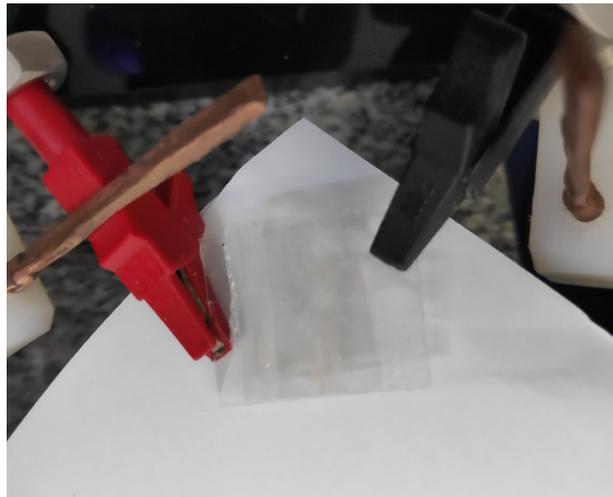
Após depositar as camadas de WO₃, uma das amostras (amostra 1MEV) foi separada para análise do filme, enquanto as restantes receberam 10 camadas de eletrólito LiClO₄ 1M em PVP 5%. Por fim, uma segunda folha de PET é utilizada para concluir a configuração do dispositivo. Os substratos são posicionados em paralelo, com o recobrimento em contato com as camadas internas, porém desalinhadas de forma a permitir contato com conectores elétricos. Os dispositivos foram colados com fita adesiva contra uma lâmina de vidro e foram deixados em repouso para secagem por 24h.

Os parâmetros utilizados e o tempo de preparação de cada amostra estão descritos na Tabela 1. O aspecto final de um dos dispositivos concluídos está ilustrado na Figura 21.

Tabela 1: Parâmetros das amostras do grupo 1.

| AMOSTRA | 1MEV | 1A | 1B | 1C | 1D |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Substrato | PET/ITO | PET/ITO | PET/ITO | PET/ITO | PET/ITO |
| Gotas por camada | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Camadas WO ₃ | 20 | 20 | 20 | 40 | 40 |
| Camadas eletrólito | - | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Camadas TiO ₂ | - | - | - | - | - |
| Velocidade (rpm) | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 |
| Tempo por camada (s) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Secagem por camada | Natural (2min) | Natural (2min) | Natural (2min) | Natural (2min) | Natural (2min) |
| Tempo de preparo aproximado (min) | 50 | 75 | 75 | 125 | 125 |

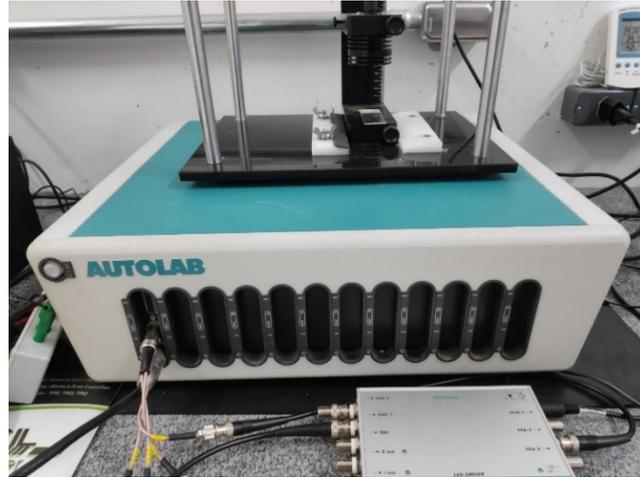
Figura 21 – Montagem de dispositivo (amostra 1A).



Fonte: Registro do autor.

Após o tempo de secagem, os dispositivos foram conectados a um galvanostato/potenciostato *Autolab M101* (LACER) para testar as propriedades electrocrômicas através de voltametria cíclica (Figura 22). A análise de voltametria cíclica foi realizada a partir de um ciclo de variação de potencial aplicado entre -4V e 4V, em etapas de 0,1V e taxa de 0,05V/s.

Figura 22 – Galvanostato/Potenciostato *Autolab M101*.



Fonte: Registro do autor.

As amostras 1A e 1B, preparadas anteriormente, apresentaram problemas de aderência entre os substratos durante os testes, separando-se do eletrólito e impedindo a obtenção de resultados. De forma a melhorar o contato entre os substratos e o eletrólito, impedindo a descolagem, foram utilizados suportes de amostra desenvolvidos por impressão 3D. Na Figura 23 encontra-se ilustrada a montagem da amostra 1C utilizando o suporte desenvolvido.

Figura 23 – Montagem de dispositivo (amostra 1C).



Fonte: Registro do autor.

4.3.2 Grupo de amostras 2

Observando os resultados obtidos com as amostras anteriores, um segundo grupo de amostras foi preparado. Primeiramente, com o objetivo de aumentar o número de partículas depositadas na camada de WO_3 , a solução a ser depositada foi preparada com o dobro da concentração (solução 2). Para comparar com a eficiência do PET/ITO como substrato, amostras utilizando lâminas de vidro recobertas com FTO, que apresentam uma resistência bem

menor. Devido a menor dimensão das lâminas (aproximadamente 1 cm x 3 cm x 2,3 cm) foi utilizado menos gotas por camada depositada.

Na tentativa de aumentar a interação entre a camada eletrocromica e o eletrólito, duas amostras foram preparadas intercalando-se as camadas de WO_3 e eletrólito. Além disso, a velocidade utilizada durante o *spin coating* foi reduzida para 1000 rpm a fim de aumentar a eficiência de deposição. Estas amostras foram preparadas utilizando-se vidro/FTO como substrato e foram utilizadas no preparo de dispositivos para análise por voltametria cíclica.

Para comparar com a eficiência da deposição via *spin coating*, duas amostras foram preparadas via gotejamento diretamente seguido de secagem, sem o uso do *spin coater*, e analisadas em MEV. Duas amostras adicionais utilizando este método foram preparadas para testar seu eletrocromismo. Depois de mantidas em repouso para secagem da camada de WO_3 , uma camada de eletrólito foi gotejada da mesma forma, e outra camada de substrato foi adicionada para finalizar o dispositivo. Cada amostra foi mantida em repouso por 24h para secagem após o preparo. Segue na Tabela 2 um resumo dos parâmetros utilizados em cada amostra e os tempos de preparação.

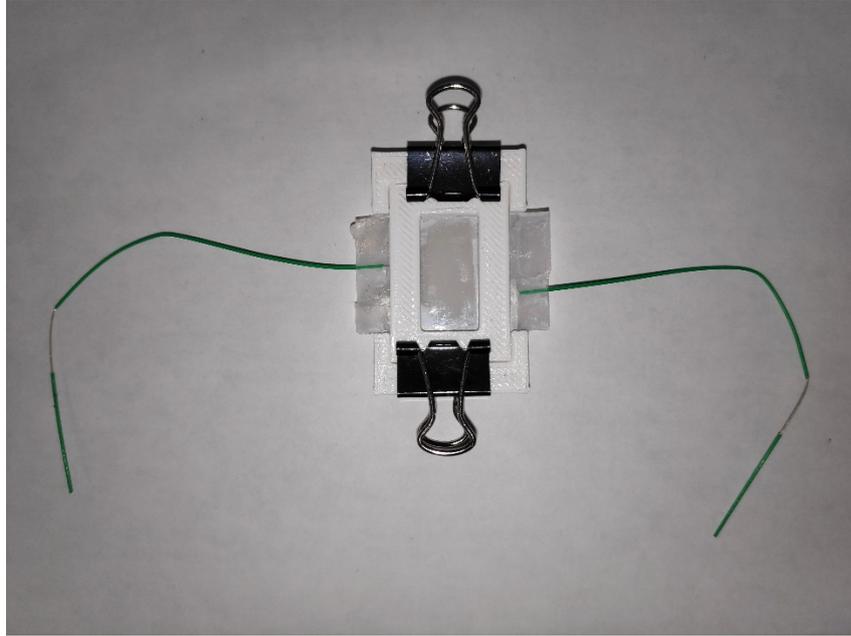
Tabela 2: Parâmetros das amostras do grupo 2.

| AMOSTRA | 2MEV1 | 2MEV2 | 2A* | 2B* | 2C | 2D |
|-------------------------------|---------|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Substrato | PET/ITO | Vidro/FTO | Vidro/FTO | Vidro/FTO | PET/ITO | Vidro/FTO |
| Gotas por camada | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Camadas WO_3 | 1 | 1 | 5 | 10 | 1 | 1 |
| Camadas eletrólito | - | - | 5 | 10 | 1 | 1 |
| Camadas TiO_2 | - | - | - | - | - | - |
| Velocidade (rpm) | - | - | 1000 | 1000 | - | - |
| Tempo por camada (s) | - | - | 30 | 30 | - | - |
| Secagem por camada | - | - | Natural (2min) | Natural (2min) | Natural (20min) | Natural (20min) |
| Tempo de preparo aprox. (min) | - | - | 25 | 50 | 20 | 20 |

*Amostras preparadas intercalando camadas de WO_3 e eletrólito.

De forma a facilitar ainda mais o contato elétrico durante a análise por voltametria cíclica, utilizou-se fios elétricos de cobre durante o preparo do substrato. Na Figura 24 encontra-se ilustrada a montagem da amostra 2C e 2D.

Figura 24 – Montagem de dispositivo (Amostras 2C e 2D).



Fonte: Registro do autor.

4.3.3 Grupo de amostras 3

Novamente analisando os resultados do grupo de amostra anterior, novas modificações aos parâmetros de deposição foram feitas. Visando aumentar ainda mais a eficiência de deposição do *spin coating*, a velocidade de rotação foi reduzida agora para 500 rpm, o tempo de rotação foi reduzido para 15s e as secagens de camadas foram auxiliadas utilizando um soprador térmico (*Black&Decker HG2000-B2*) na menor velocidade e temperatura.

Durante a montagem dos dispositivos, foi depositado nos substratos utilizados como contra eletrodo um filme de TiO_2 , utilizando uma suspensão preparada da mesma forma que a solução de WO_3 . Esta camada foi introduzida na configuração dos dispositivos como uma camada de armazenagem de íons, na tentativa de auxiliar a difusão dos íons do eletrólito para a camada eletrocromática de WO_3 . Após preparação, cada amostra foi mantida em repouso durante 24h para secagem.

Os parâmetros das amostras do grupo 3 estão resumidas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Parâmetros das amostras do grupo 3.

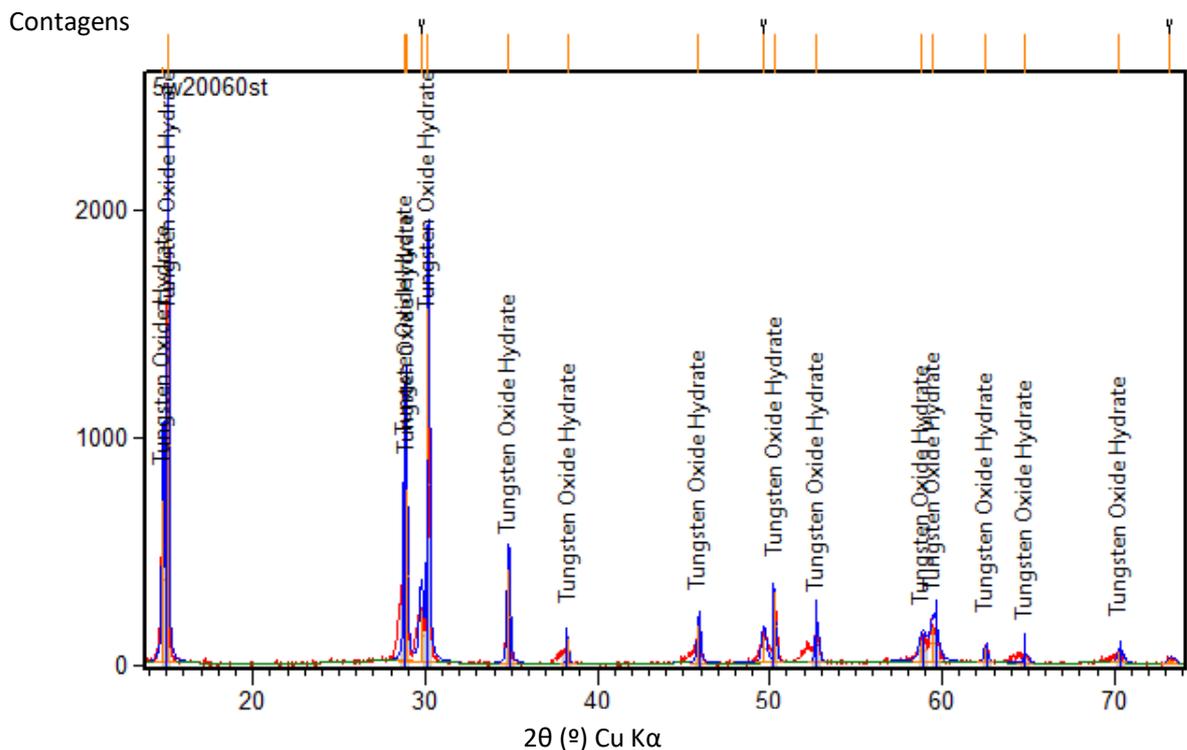
| AMOSTRA | 3MEV1 | 3MEV2 | 3A | 3B | 3C | 3D |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Substrato | PET/ITO | Vidro/FTO | PET/ITO | PET/ITO | Vidro/FTO | Vidro/FTO |
| Gotas por camada | 5 | 3 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| Camadas WO ₃ | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 | 15 |
| Camadas eletrólito | - | - | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Camadas TiO ₂ | - | - | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Velocidade (rpm) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Tempo por camada (s) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Secagem por camada | Forçada (1min) | Forçada (1min) | Forçada (1min) | Forçada (1min) | Forçada (1min) | Forçada (1min) |
| Tempo de preparo aprox. (min) | - | - | 25 | 50 | 20 | 20 |

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO WO₃

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. As intensidades dos picos são determinadas pelas posições atômicas dentro dos planos de rede cristalina, gerando a impressão digital de arranjos atômicos periódicos da amostra analisada. Na Figura 25 está apresentado o espectro de DRX trióxido de tungstênio.

Figura 25 - Espectro de DRX do WO₃.

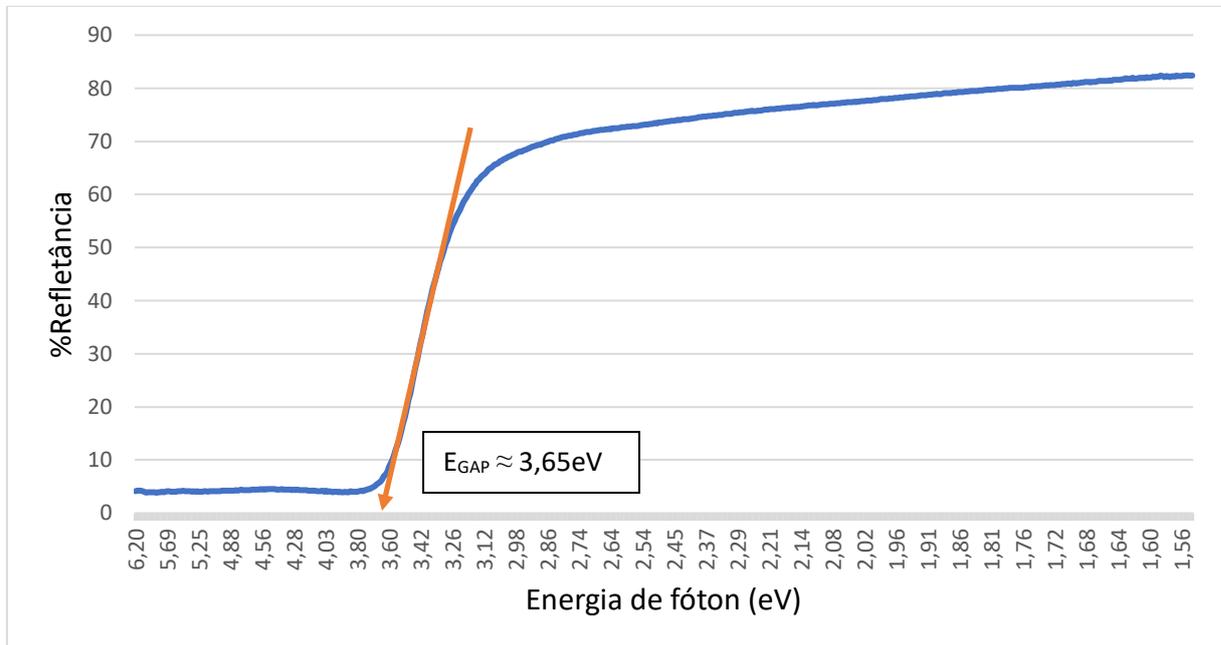


Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado foi analisado pelo software *X'Pert Highscore Plus* utilizando o banco de dados PDF-2 fornecido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD). Os picos do difratograma foram identificados automaticamente pela função *Search Peaks*. A única ficha cristalográfica encontrada com um *score* acima de 50 foi a do WO₃.0,5H₂O (hidrato de trióxido de tungstênio). O sistema cristalino do óxido foi identificado como cúbico, que é comumente descrito como “perovskita-vazia”.

A análise de *gap* óptico por refletância difusa verifica a partir de qual comprimento de onda a amostra deixa de refletir. Analisando os resultados pode-se determinar qual é a energia que um fóton precisa para que seja absorvido pela amostra, fazendo com que um de seus elétrons passe da banda de valência para a banda de condução [35].

Figura 26 – Gráfico da refletância em função da energia de fóton (eV) para o WO₃.



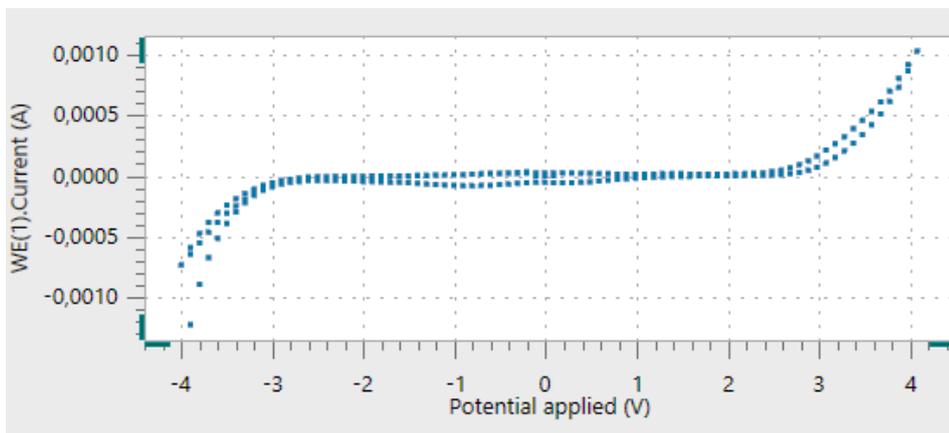
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do gráfico pode-se estimar a energia de *gap* óptico da amostra de WO₃. Extrapolando a região linear do gráfico, o ponto de intersecção com a abcissa se encontra em aproximadamente 3,65 eV. A energia de *gap* óptico encontrada equivale a comprimentos de onda de aproximadamente 340 nm, dentro da faixa do ultravioleta. Este resultado está de acordo com a propriedade do WO₃ de formação de cor pela absorção de radiação ultravioleta [18].

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E DISPOSITIVOS

Com a finalidade de testar a capacidade do WO_3 de apresentar propriedades electrocrômicas, quando em contato com o eletrólito utilizado, preparou-se um dispositivo electrocrômico rudimentar. Trióxido de tungstênio foi depositado manualmente em PET/ITO em forma de pasta, preparado com 0,1 g do pó sintetizado e algumas gotas de isopropanol, e secado com soprador térmico. De forma semelhante, o eletrólito utilizado nos experimentos foi manualmente depositado e uma segunda folha de PET/ITO foi utilizado como contra eletrodo para finalizar o dispositivo. Segue na Figura 27 o gráfico da voltametria cíclica realizada e, na Figura 28, a formação de cor azul intensa observada na amostra.

Figura 27 – Gráfico de voltametria cíclica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Dispositivo teste com formação de cor azul intensa.



Fonte: Registro do autor.

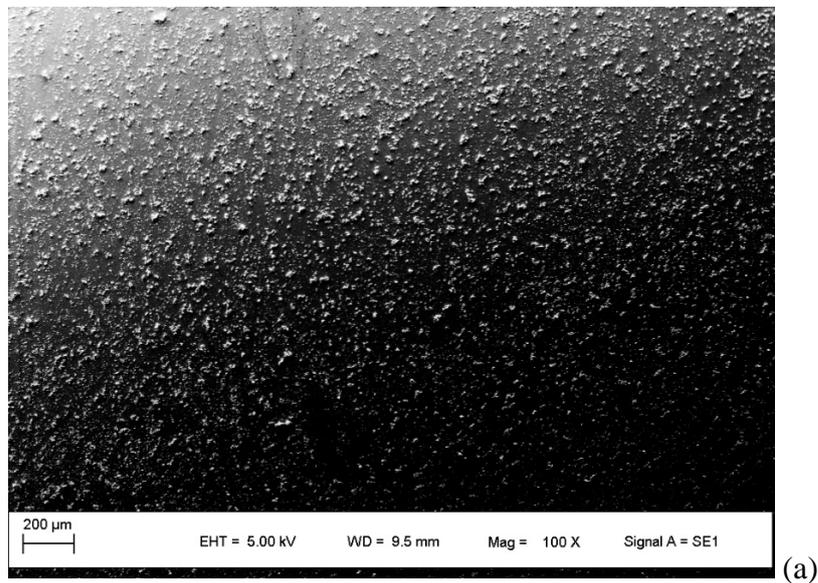
Como pode-se observar na Figura 24, apesar de claramente o filme formado não ser uniforme, a interação entre o WO_3 e o eletrólito foi o suficiente para demonstrar a capacidade de eletrocromismo através da formação de coloração azul escura. Analisando o gráfico obtido, vê-se um pequeno incremento à corrente na região de -1 V, região onde provavelmente tenha ocorrido a migração dos íons. Isso prova que é possível obter os resultados desejados com os experimentos realizados.

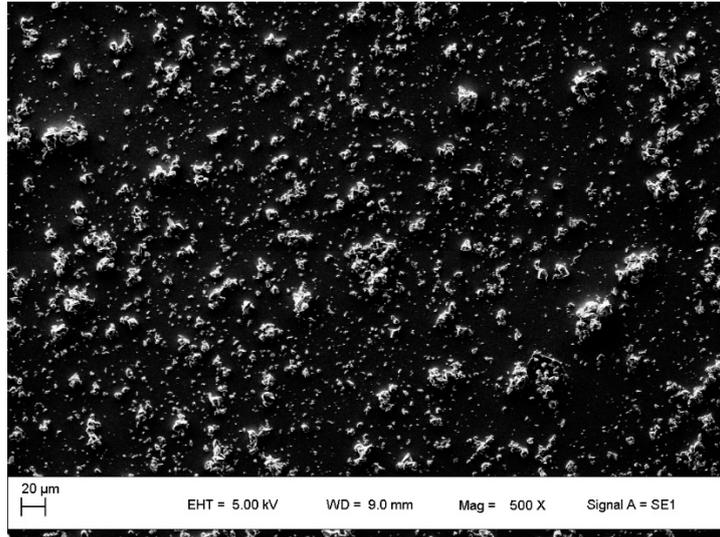
5.2.1 Grupo de amostras 1

Na Figura 29 encontra-se o resultado da deposição de WO_3 por *spin coating* da amostra 1MEV, contendo 20 camadas depositadas a 2000 rpm por 30s, em substrato de PET/ITO.

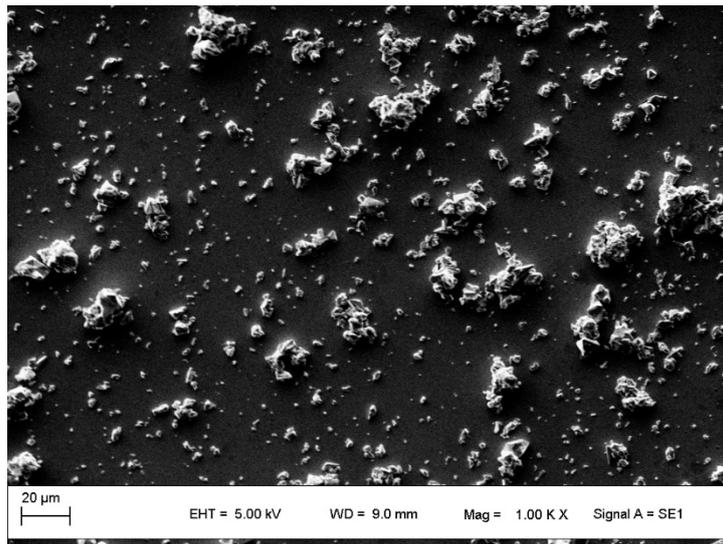
Figura 29 - Imagens obtidas em MEV da amostra 1MEV:

(a) 100X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 5000X.

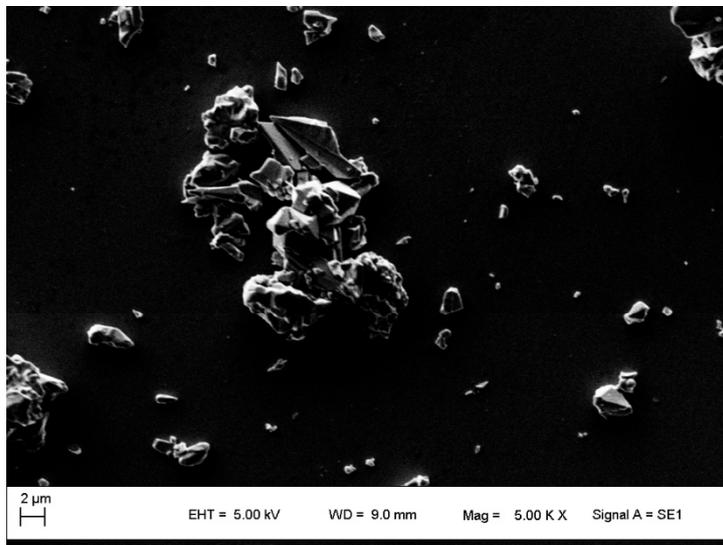




(b)



(c)



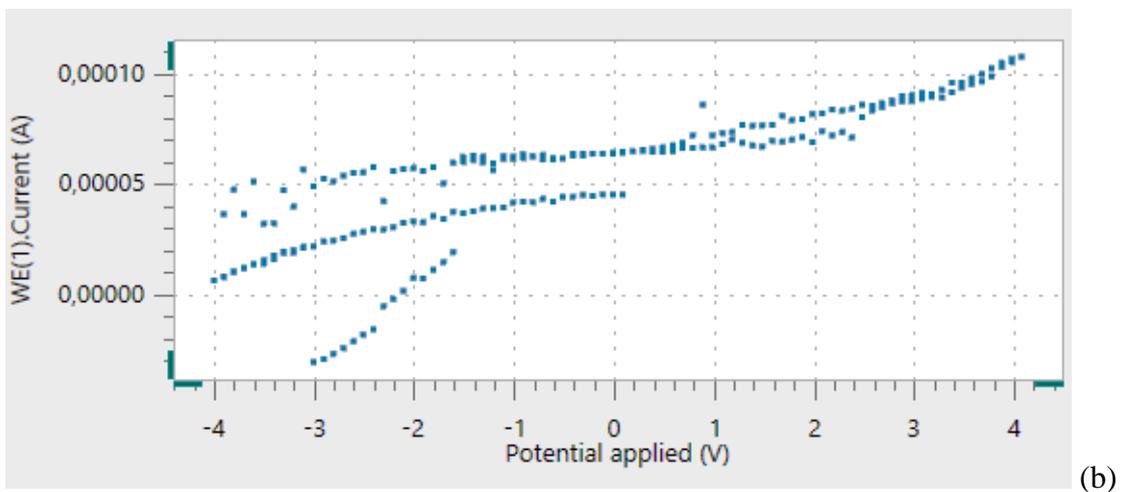
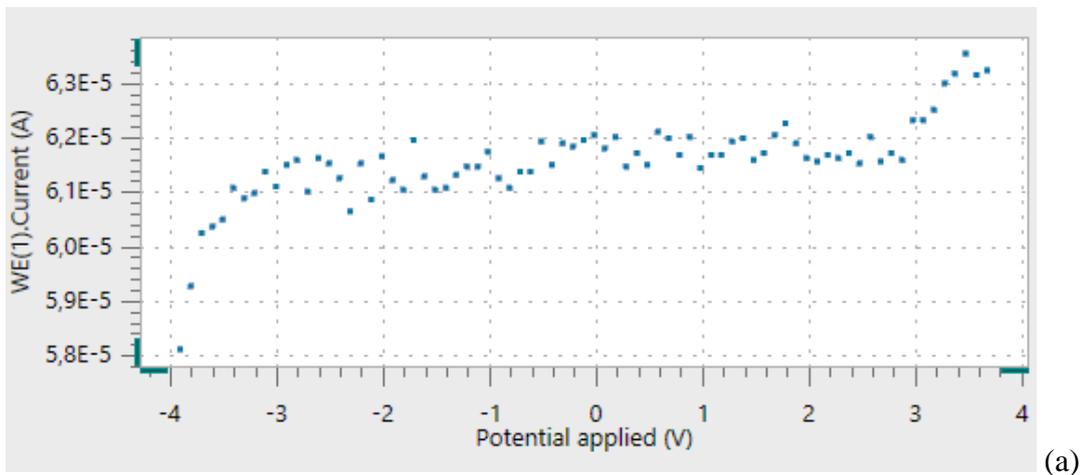
(d)

Fonte: Registro do autor.

Analisando as imagens obtidas percebe-se uma pequena quantidade de partículas depositadas com dimensões próximas de 1 a 2 μm , e uma quantidade menor ainda de partículas menores que 1 μm . É possível identificar também aglomerados de partículas com tamanhos de 10 a 20 μm . O filme obtido nesta amostra não se encontra com um aspecto uniforme desejado e a técnica aparenta não ter sido eficiente, com poucas partículas recobrando o substrato.

Durante a análise de voltametria cíclica, as amostras 1C e 1D não apresentaram formação de cor. Comparando os gráficos obtidos (Figura 30) com o gráfico do teste apresentado anteriormente (Figura 27), vemos que a corrente variou de forma bastante instável, além de apresentar valores baixos.

Figura 30 – Gráfico de voltametria cíclica: (a) Amostra 1C e (b) Amostra 1D.



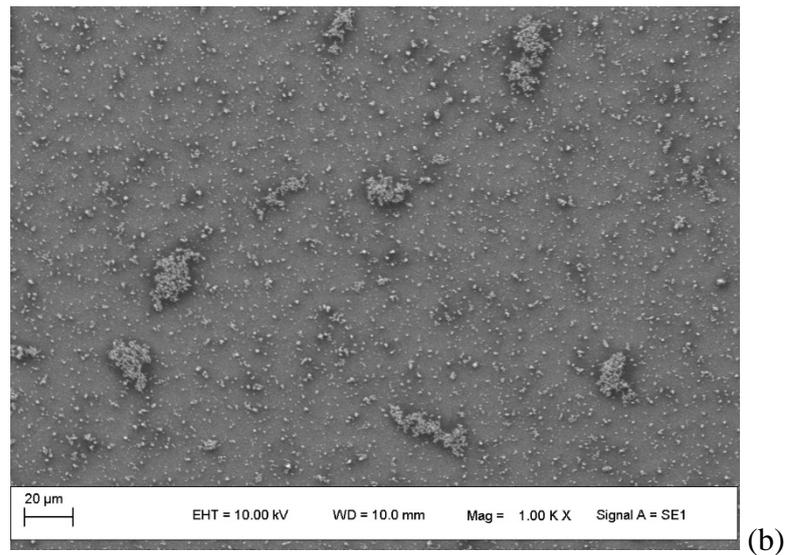
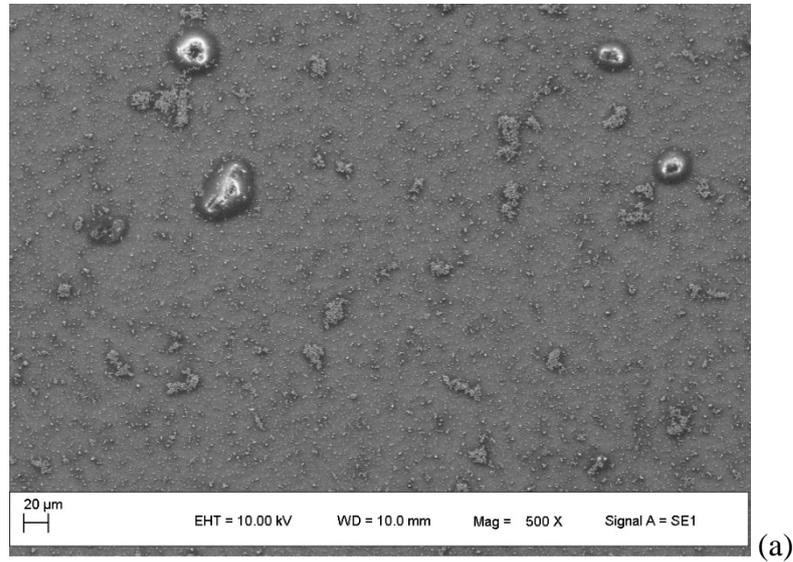
Fonte: Registro do autor.

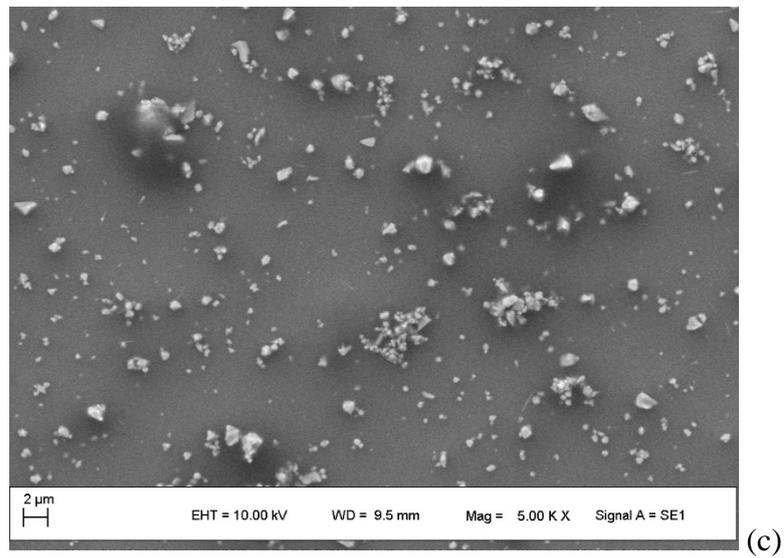
5.2.2 Grupo de amostras 2

Nas Figuras 31 e 32 encontra-se o resultado da deposição de WO_3 por gotejamento e secagem da amostra 2MEV1 (PET/ITO) e 2MEV2 (vidro/FTO).

Figura 31 - Imagens obtidas em MEV da amostra 2MEV1 (PET/ITO):

(a) 500X, (b) 1000X e (c) 5000X.

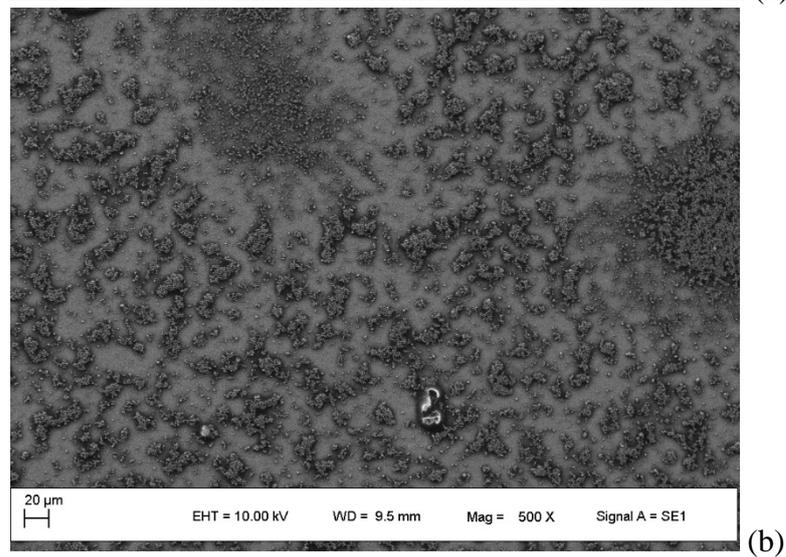
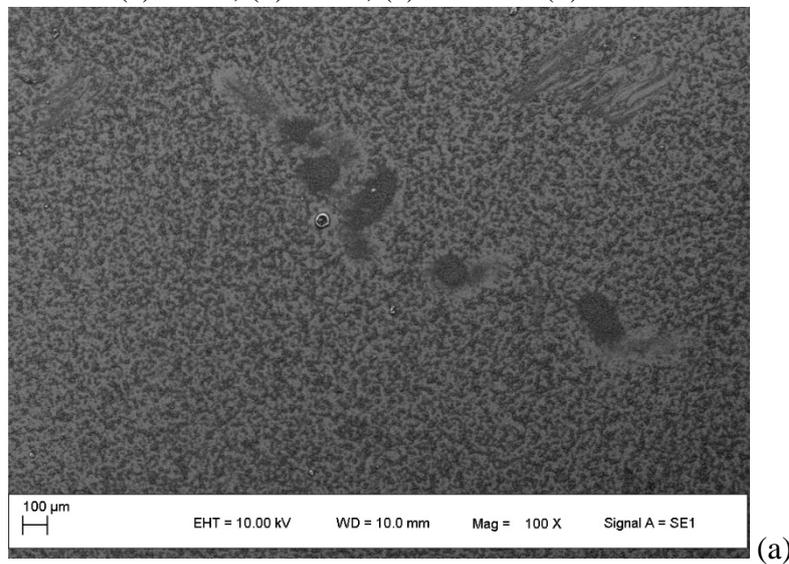


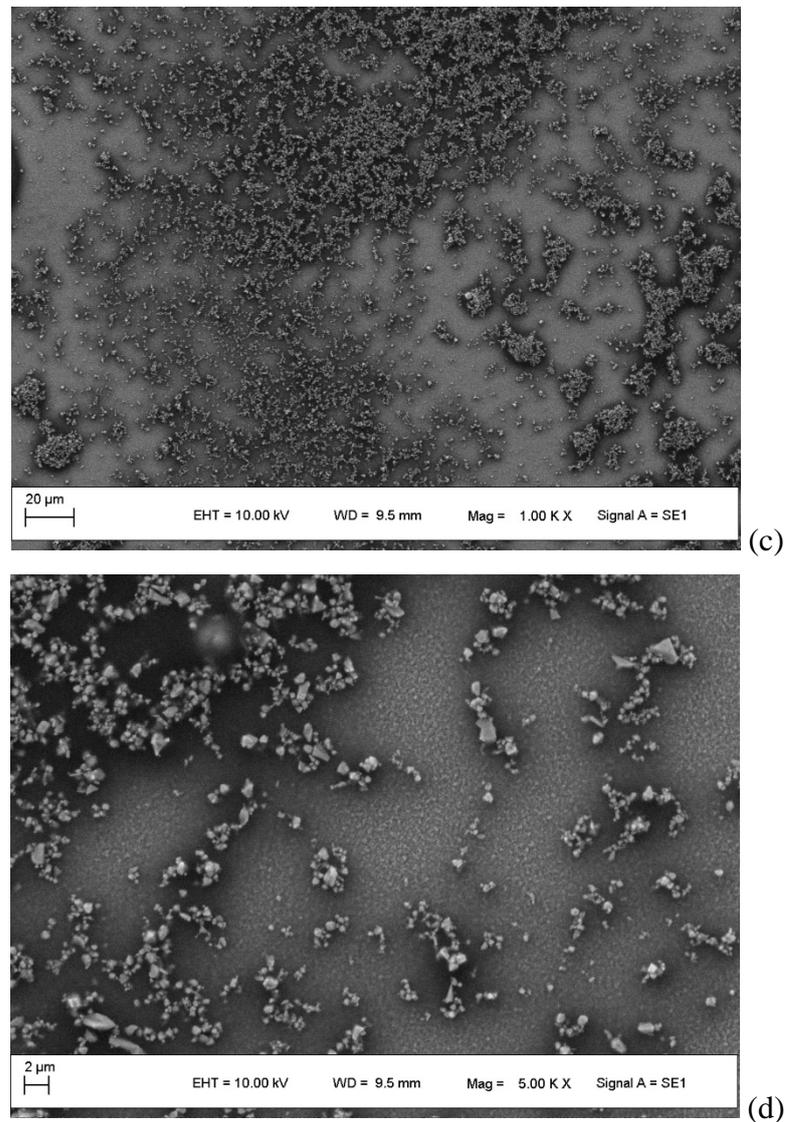


Fonte: Registro do autor.

Figura 32 - Imagens obtidas em MEV da amostra 2MEV2 (vidro/FTO):

(a) 100X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 5000X.



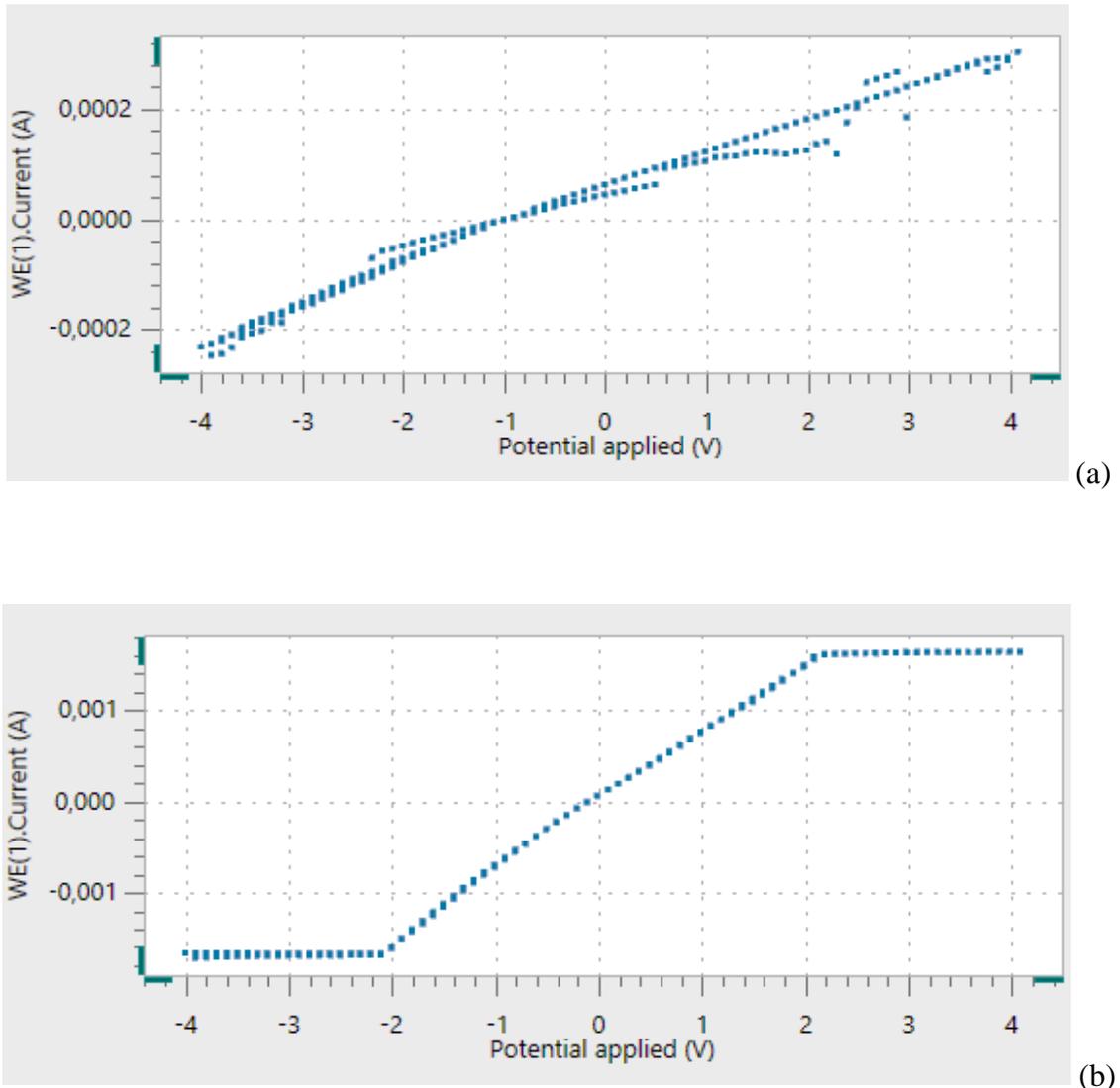


Fonte: Registro do autor.

Analisando as imagens obtidas percebemos uma quantidade significativamente maior de partículas com dimensões próximas de 1 a 2 μm , incluindo ainda algumas partículas menores que 1 μm . Ainda podemos identificar alguns aglomerados de partículas com tamanhos de 10 a 20 μm . O filme obtido nesta amostra apresenta um aspecto melhor que o filme do grupo de amostras anterior, porém apresenta ainda alguns aglomerados e partículas grandes ou impurezas não desejadas, visíveis nas ampliações menores.

Durante a análise de voltametria cíclica, as amostras 2C e 2D novamente não apresentaram formação de cor, mesmo com maior número de partículas depositadas. Comparando os gráficos obtidos (Figura 33) com o gráfico do teste apresentado anteriormente (Figura 30), vemos que a corrente também variou de forma bastante instável, também com valores baixos de corrente.

Figura 33 – Gráfico de voltametria cíclica: (a) Amostra 2C e (b) Amostra 2D.

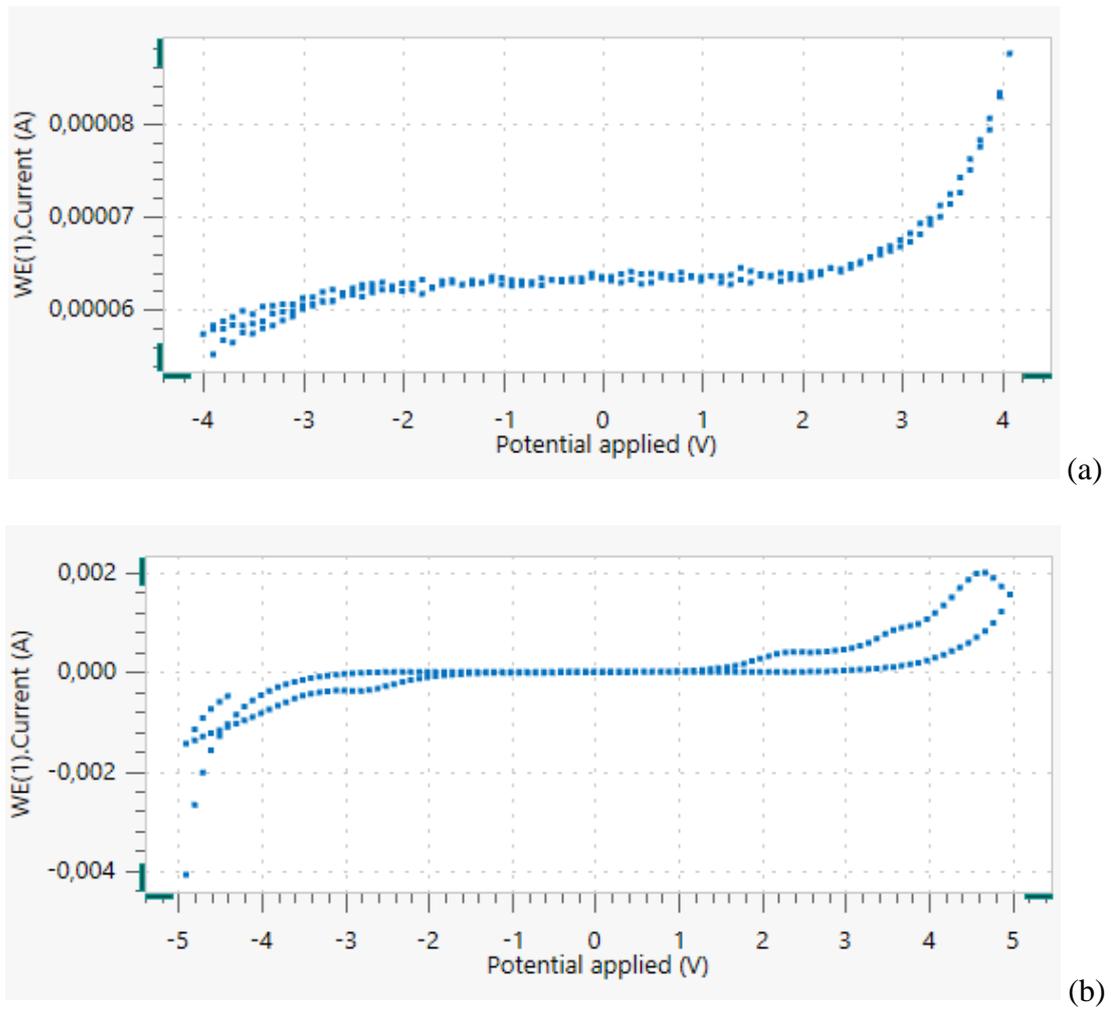


Fonte: Registro do autor.

Porém, durante a análise de voltametria cíclica das amostras 2A e 2B (com deposições por *spin coating* alternadas de WO_3 e eletrólito), percebemos uma melhora considerável (Figura 34). O gráfico obtido se assemelha ao gráfico da amostra teste (Figura 27), mas a amostra 2A ainda apresenta variação e valores baixos de corrente.

A amostra 2B entretanto se aproxima bastante do gráfico da amostra teste, apesar da histerese indicar que a difusão dos íons e formação e cor tenha ocorrido em uma faixa diferente, entre 3 e 4 V. Inspeccionando visualmente a amostra, descobrimos porém que a formação de cor ocorreu apenas em um pequeno ponto de toda a superfície disponível (Figura 35).

Figura 34 – Gráfico de voltametria cíclica: (a) Amostra 2A e (b) Amostra 2B.



Fonte: Registro do autor.

Figura 35 – Formação de cor pontual na amostra 2B.



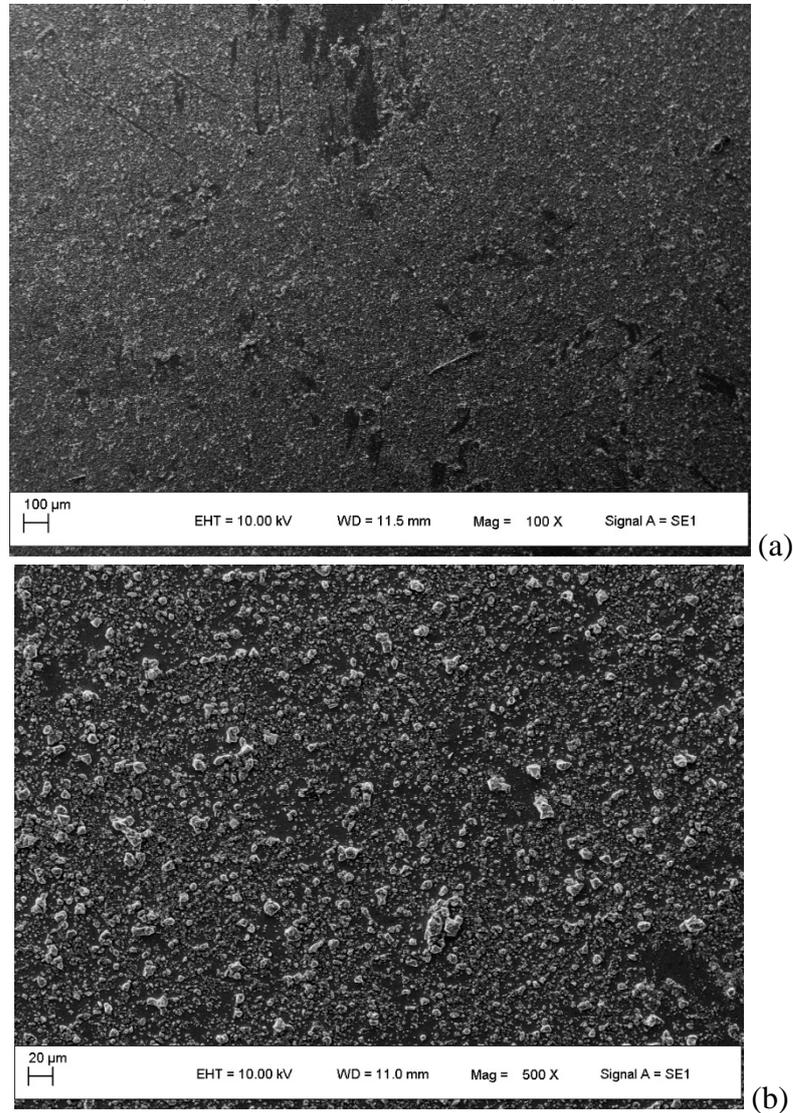
Fonte: Registro do autor.

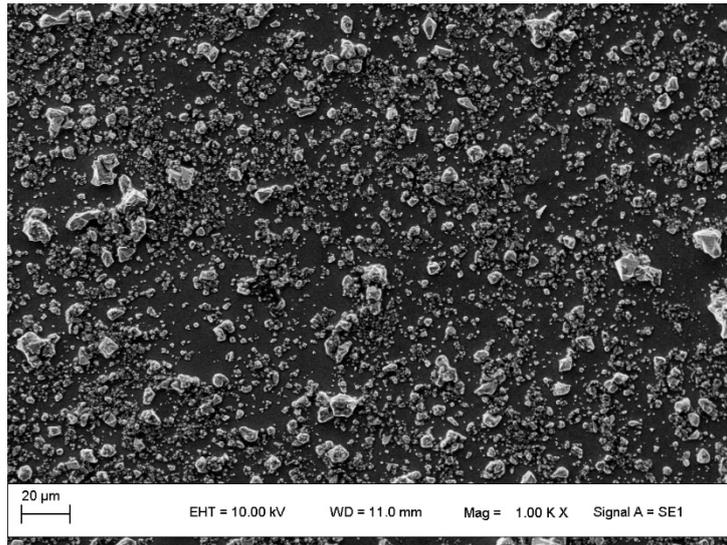
5.2.3 Grupo de amostras 3

Nas Figuras 36 e 37 encontra-se o resultado da deposição de WO_3 por *spin coating* das amostras 3MEV1 e 3MEV2, contendo 10 camadas depositadas a 500 rpm por 15s, em substratos de PET/ITO e vidro/FTO, respectivamente.

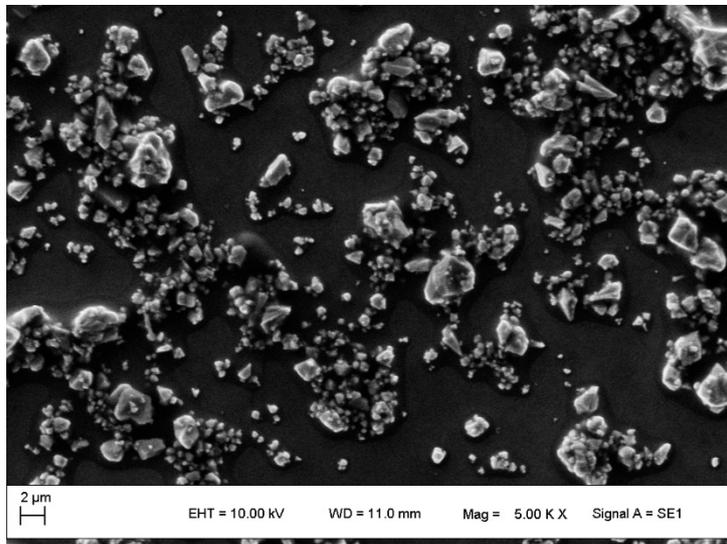
Figura 36 - Imagens obtidas em MEV da amostra 3MEV1 (PET/ITO):

(a) 100X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 5000X.





(c)

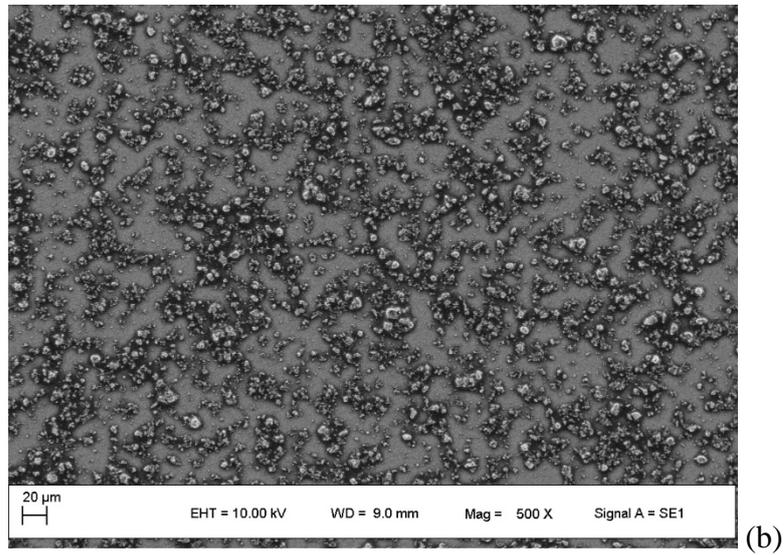
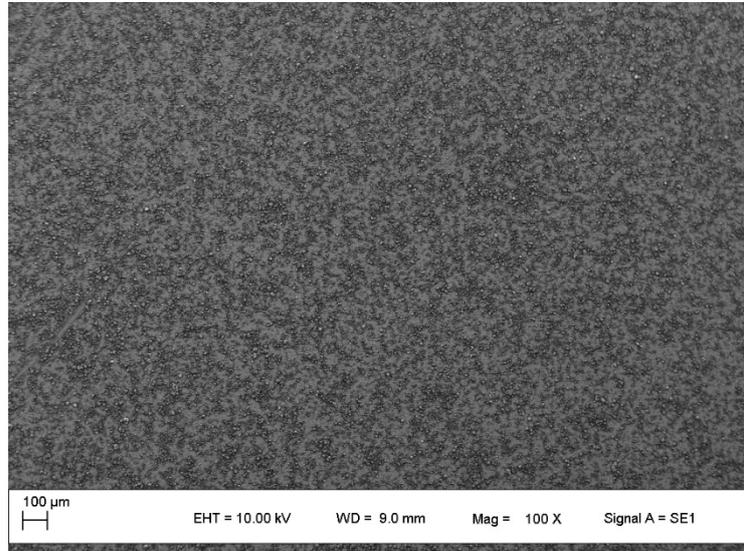


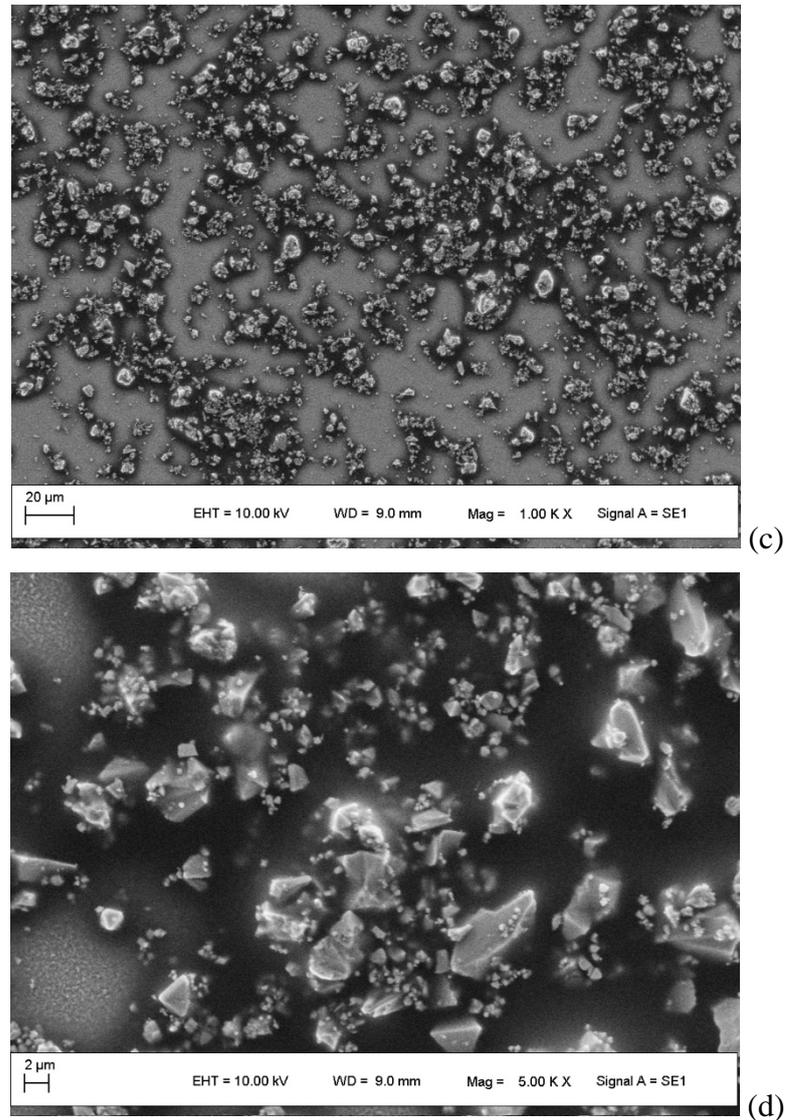
(d)

Fonte: Registro do autor.

Figura 37 - Imagens obtidas em MEV da amostra 3MEV2 (vidro/FTO):

(a) 100X, (b) 500X, (c) 1000X e (d) 5000X.





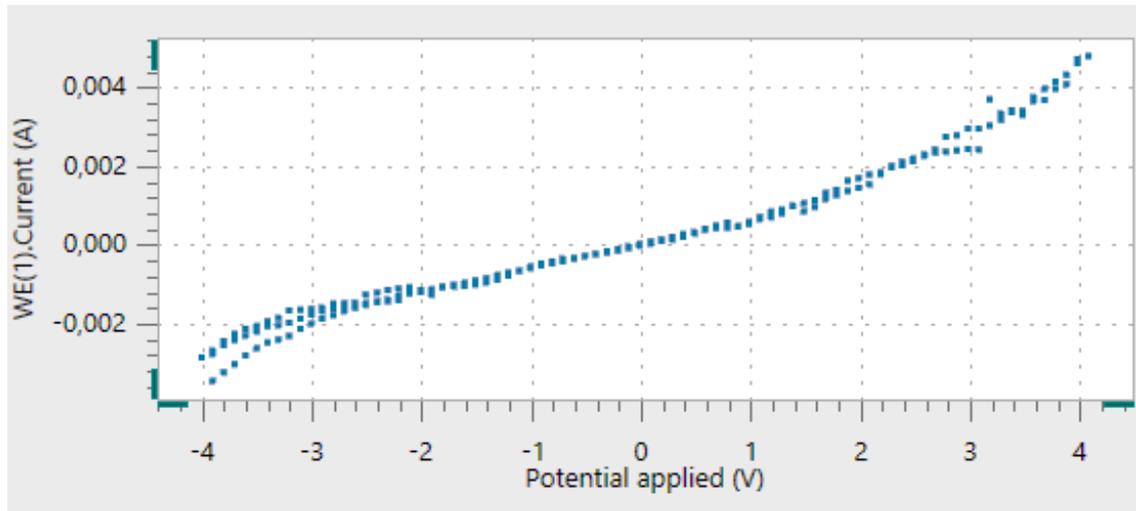
Fonte: Registro do autor.

As imagens das amostras 3MEV1 (PET/ITO) e 3MEV2 (vidro/FTO) revelam um recobrimento mais uniforme com um número ainda maior de partículas depositadas, principalmente a amostra 3MEV1. Mesmo que ainda seja possível observar um certo nível de aglomeração em algumas regiões, ou alguns defeitos no recobrimento visto no topo da Figura 36 (a), a qualidade do filme depositado foi consideravelmente maior.

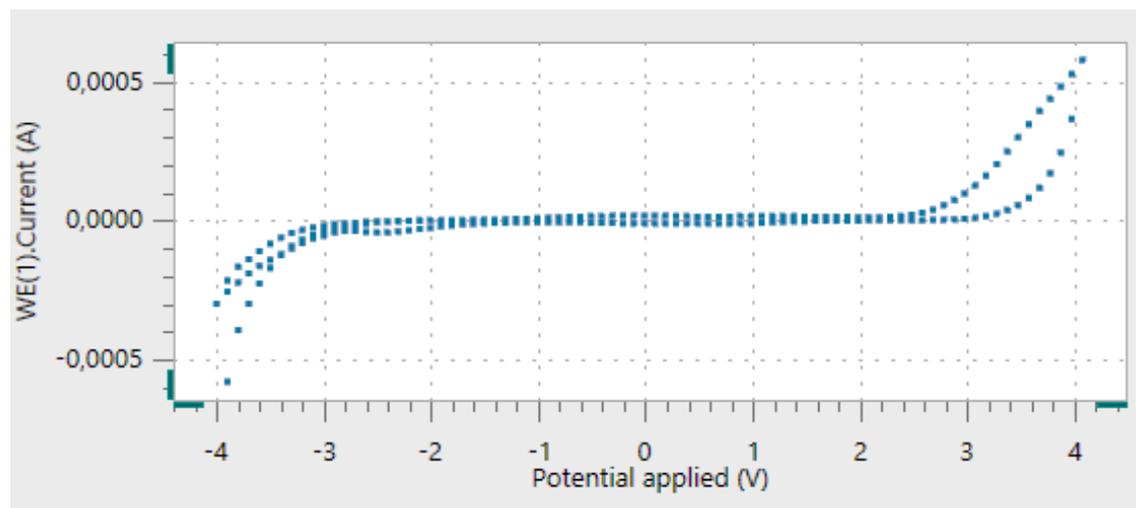
Na análise de voltametria cíclica (Figura 38), enquanto a amostra 3A manteve sua coloração inalterada, as amostras 3B, 3C e 3D obtiveram formação de cor. Os gráficos destas amostras se apresentam bem definidos, com a mesma variação de corrente na região próxima a 3 V encontrada na amostra 2B. O gráfico da amostra 3A, apesar de ter ocorrido certa variação da corrente, ainda assim se manteve alta.

Figura 38 – Gráfico de voltametria cíclica:

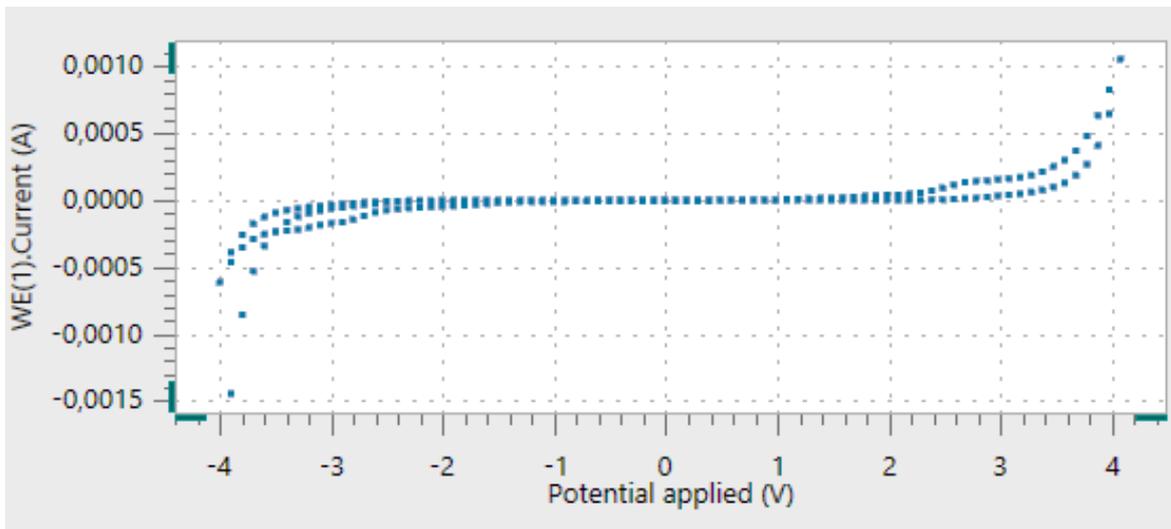
(a) Amostra 3A, (b) Amostra 3B, (c) Amostra 3C e (d) Amostra 3D



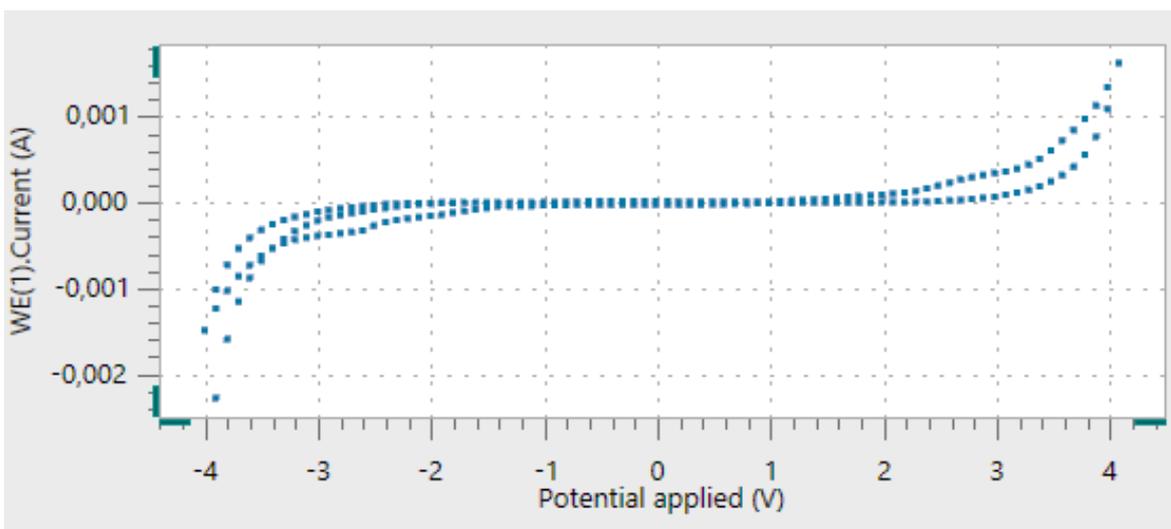
(a)



(b)



(c)



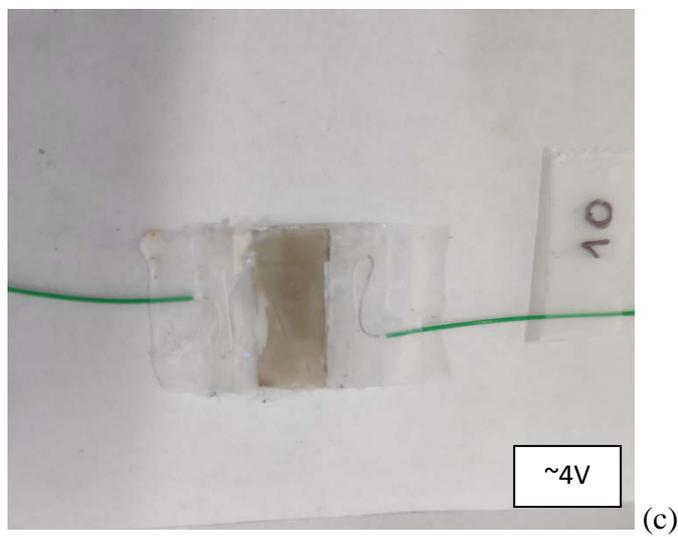
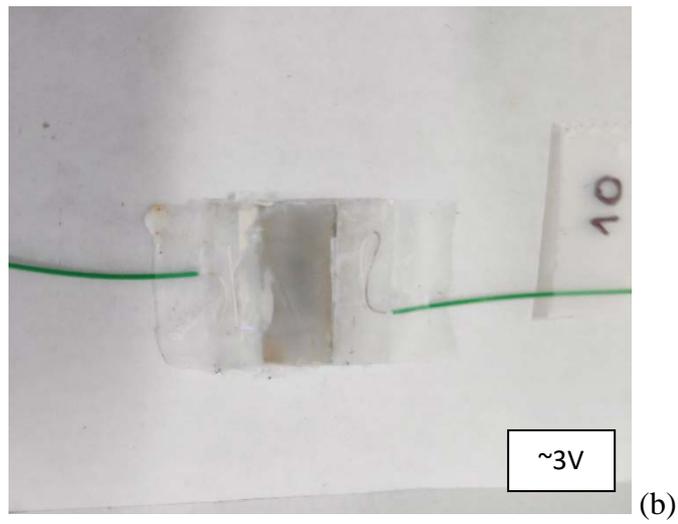
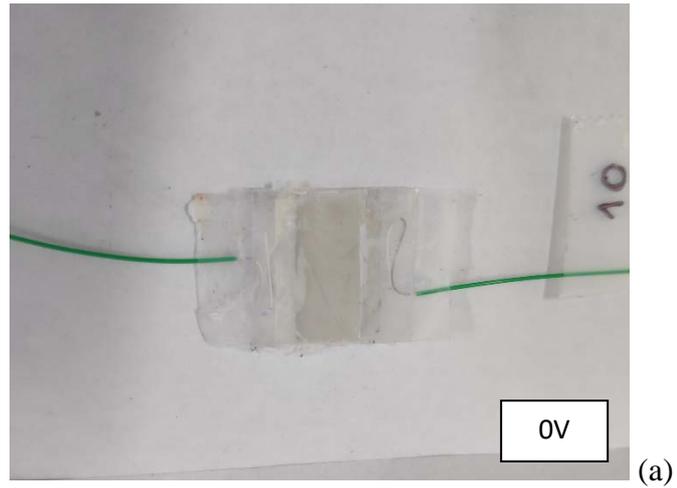
(d)

Fonte: Registro do autor.

A formação de cor da amostra 3B está ilustrada na Figura 39. A amostra apresentou formação de cor uniforme em toda a superfície, até atingir um tom de azul escuro ainda semitransparente, quando a voltametria atinge por volta de 3 V. Rapidamente a amostra passa a adquirir uma coloração amarelada ou castanha, escurecendo com o aumento da voltagem até atingir o máximo de 4 V da análise.

A transição entre o estado colorido e o translúcido (e vice-versa) apresentou tempo de resposta condizente com a bibliografia, em torno de 1 segundo. A coloração azul apresentou reversibilidade com a aplicação de potencial inverso. Entretanto, mesmo com a inversão do potencial a coloração amarelada permaneceu aparente, apenas perdendo um pouco sua intensidade após 24 horas em repouso.

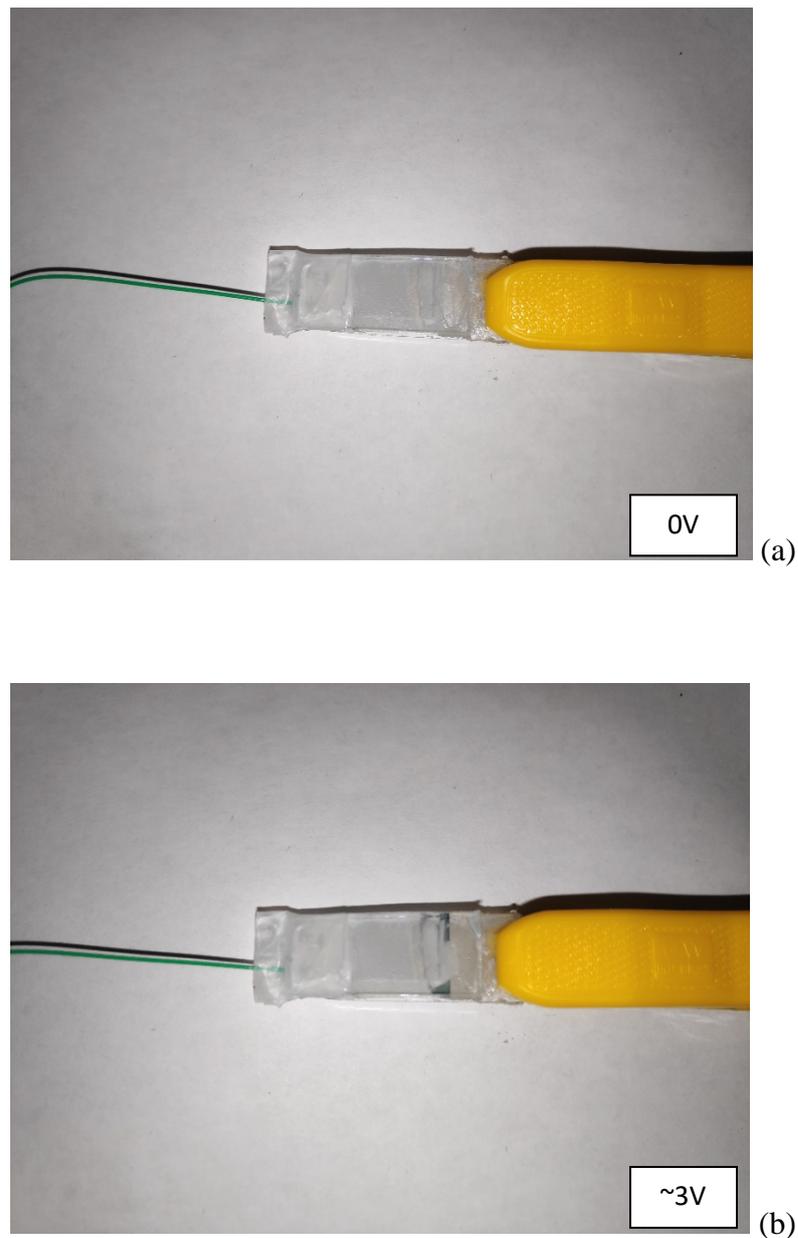
Figura 39 – Formação de cor na amostra 3B: (a) antes, (b) depois e (c) amarelamento.



Fonte: Registro do autor.

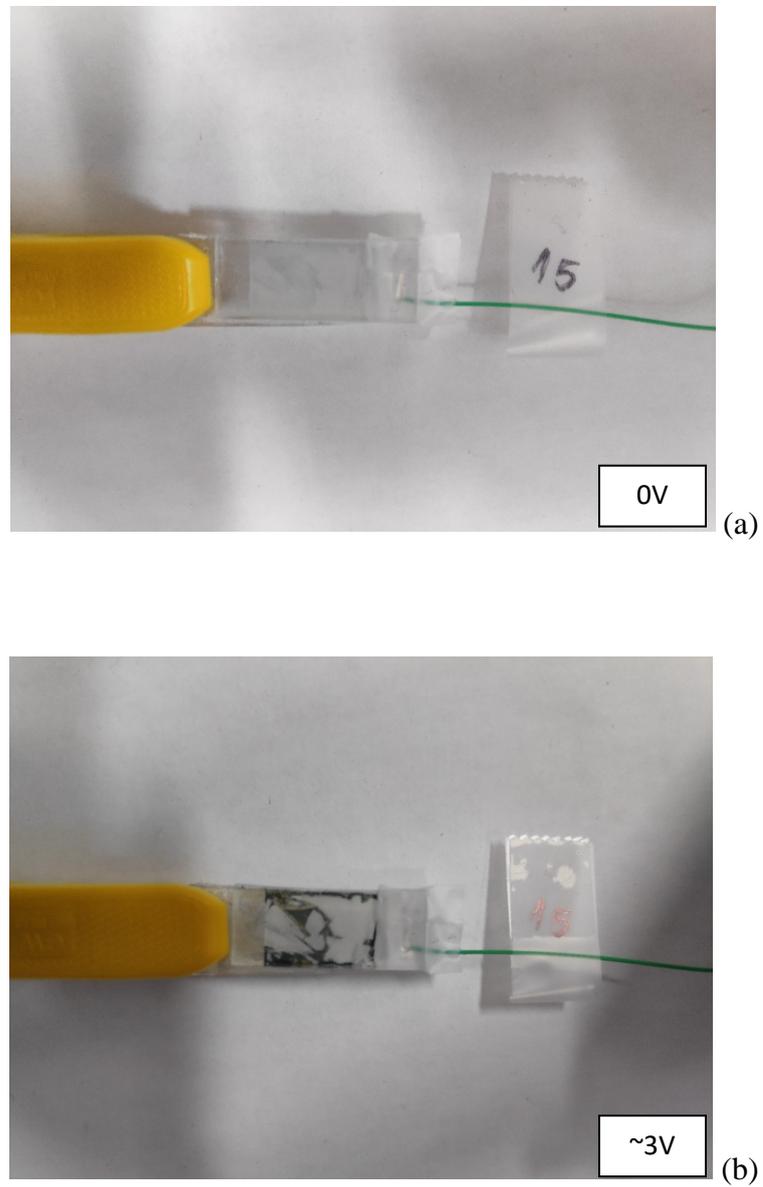
As amostras 3C e 3D, ilustradas nas Figuras 40 e 41, adquiriram coloração azul bastante forte e opaca, também na região do gráfico por volta de 3 V. Entretanto, a formação de cor ocorreu apenas em regiões específicas da amostra, não se mostrando uniforme. O tempo de resposta da formação de cor também se mostrou rápido, levando aproximadamente 1 segundo para completa transição. Em algumas regiões também houve formação da coloração amarelada não reversível, porém em intensidade bem menor.

Figura 40 – Formação de cor na amostra 3C: (a) antes e (b) depois.



Fonte: Registro do autor.

Figura 41 – Formação de cor na amostra 3D: (a) antes e (b) depois.



Fonte: Registro do autor.

6 CONCLUSÕES

O método de síntese de nanopartículas de trióxido de tungstênio por digestão assistida por micro-ondas foi efetivo e rápido. Partículas com dimensões da ordem de décimos de micrômetros podem ser observados nas imagens obtidas das deposições deste óxido. Porém, comparando com a bibliografia encontrada [33], a distribuição do tamanho de partículas se mostrou muito grande para a técnica utilizada. Um refinamento da metodologia se faz necessário para obtenção de um particulado nanométrico bem distribuído.

A caracterização por DRX do pó sintetizado revela que de fato foi obtido WO_3 , mais especificamente na forma de $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Confirmou-se também a estrutura cristalina cúbica, típica do WO_3 , que normalmente é descrita como “perovskita vazia”. Através da análise de *gap* óptico foi possível identificar uma energia de aproximadamente 3,65 eV. Este valor se encontra dentro da faixa de comprimentos de onda do ultravioleta, que está de acordo com as propriedades do WO_3 de cromismo por absorção de radiação UV.

A deposição por *spin coating* provou ser uma técnica adequada. Na pesquisa conduzida por PAIPITAK et. al [24] por exemplo, foi obtido um filme fino bastante uniforme por *spin coating*. Entretanto, o grande número de parâmetros, incluindo a influência do solvente e a natureza do eletrólito e do substrato, tornaram difícil a obtenção de um filme uniforme e adequado no presente trabalho. Ainda, os resultados obtidos sugerem que a inclusão de uma camada adicional de TiO_2 foi capaz de facilitar a difusão de íons do eletrólito, resultando em um efeito positivo. Os dispositivos com formação de cor apresentaram a coloração característica do eletrocromismo do WO_3 e com um tempo de resposta de aproximadamente 1 segundo.

Nos últimos testes realizados, houve o aparecimento de uma coloração castanha, logo após desenvolvimento da coloração azul característica do efeito eletrocromico do trióxido de tungstênio. Essa coloração inesperada não apresentava a fácil reversibilidade da coloração azul. Não foi encontrada menção de formação desta coloração em bibliografia. Uma possível causa dessa coloração é a redução do trióxido de tungstênio para a forma WO_2 , devido a um potencial elevado. Esta forma possui uma coloração marrom característica. Outra possibilidade seria o aparecimento de reações paralelas não intencionais do óxido com o eletrólito (incluindo o adesivo que o dispersa) ou com o próprio substrato.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Refinamento da técnica de obtenção de nanopartículas de trióxido de tungstênio.
- ii. Utilização da rota sol-gel com diferentes solventes para dispersão do trióxido de tungstênio e como afetam a formação de filme.
- iii. Estudar diferentes eletrólitos e suas características de difusão de íons para o efeito electrocrômico.
- iv. Utilização de óxidos electrocrômicos anódicos com objetivo de complementar o efeito electrocrômico do trióxido de tungstênio.
- v. Análise de novas técnicas de deposição e como se comparam com a rota sol-gel.
- vi. Estudo do electrocromismo do trióxido de tungstênio pela absorção de radiação UV.
- vii. Utilização de novos materiais electrocrômicos, incluindo materiais electrocrômicos orgânicos com variação de cores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. OLIVEIRA, R. S.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, S. C.; PONZIO, E. A. **Materiais Eletrocromicos Orgânicos: Uma Breve Revisão de Viológenos, Ftalocianinas e Alguns Complexos de Metais de Transição**, 2013.
- [2]. SHIMOJO, Masayuki; SUZAKA, Yusuke; KATORI, Yuki. **Maskless micropatterning of electrochromic nanoparticles using a focused electron beam**, 2019.
- [3]. GRANQVIST, C. G. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**, 1^a ed. Elsevier: 1995.
- [4]. LAMPERT, Carl M. **Electrochromic Materials and Devices for Energy Efficient Windows**, Solar Energy Materials 11, 1984.
- [5]. HILLS, Charles W. **Inorganic Electrochromic Materials**, Literature Seminar, 1998.
- [6]. EVECAN, Dilek; ZAYIM, Esra. **Highly uniform electrochromic tungsten oxide thin films deposited by e-beam evaporation for energy saving systems**, 2019.
- [7]. LIN, Yung-sen; TSAI, Tzung-Han; CHEN, Pin-Cheng; LIAO, Min-Chih; et al. **Flexible electrochromic tungsten/titanium mixed oxide films synthesized onto flexible polyethylene terephthalate/indium tin oxide substrates via low temperature plasma polymerization**, 2018.
- [8]. LEE, Se-Hee; DESHPANDE, Rohit; PARILLA, Phil A.; JONES, Kim M.; et al. **Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications**, 2006.
- [9]. DALAVI, Dhanaji S.; DEVAN, Rupesh S.; PATIL, Ranjit A.; PATIL, Raghunath S.; et al. **Efficient electrochromic performance of nanoparticulate WO₃ thin films**, 2013.
- [10]. LIN, Yung-sen; TSAI, Tzung-Han; CHEN, Pin-Cheng; LIAO, Min-Chih; et al. **Flexible electrochromic tungsten/iron mixed oxide films synthesized by an atmospheric pressure plasma jet**, 2019.
- [11]. AU, Benedict Wen-Cheun; CHAN, Kah-Yoong; KNIPP, Dietmar; **Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃)**, 2019.
- [12]. GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A.; **Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these**. 2006.

- [13]. TARVER, J.; LOO, Y.-L.; et al. **Comprehensive Nanoscience and Technology**, 1^a ed. Elsevier: 2011.
- [14]. PITTALUGA, M. **Electrochromic glazing and walls for reducing building cooling needs**, Eco-Efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs, 2015.
- [15]. WU, C.-M.; NASEEM, S.; CHOU, M.-H.; WANG, J.-H.; et al. **Recent Advances in Tungsten-Oxide-Based Materials and Their Applications**, 2019.
- [16]. WANG, C.-K.; LIN, C.-K.; WU, C.-L.; BRAHMA, Sanjaya; et al. **Characterization of electrochromic tungsten oxide film from electrochemical anodized RF-sputtered tungsten films**, 2012.
- [17]. WEIL, Matthias; SCHUBERT, Wolf-Dieter; **The Beautiful Colours of Tungsten Oxides**, Tungsten Newsletter – International Tungsten Industry Association, Jun 2013.
- [18]. CHEMSEDDINE, A.; MORINEAU, R.; LIVAGE, J; **Electrochromism of Colloidal Tungsten Oxide**, 1983.
- [19]. LI, Chuan; HSIEH, J.H.; HUNG, Ming-Tsung; HUANG, B.Q.; **Electrochromic study on amorphous tungsten oxide films by sputtering**, 2015.
- [20]. GREEN, Mino; SMITH, W.C.; WEINER, J.A.; **A Thin Film Electrochromic Display Based on The Tungsten Bronzes**, 1976.
- [21]. GRANQVIST, C.G. **Fenestration for reducing building cooling needs**, Eco-Efficient Materials for Mitigating Building Cooling Needs, 2015.
- [22]. DA ROSA, H. B.; ANDO JUNIOR, O. H.; FURTADO, A. C.; SPACEK, A. D.; et al. **Study on the Potential Use of Electrochromic Materials for Solar Energy Harvest in Brazil Market**, 2016.
- [23]. KALAGI, S.S.; MALI, S.S.; DALAVI, D.S.; INAMDAR, A.I.; et al. **Transmission attenuation and chromic contrast characterization of R.F. sputtered WO₃ thin films for electrochromic device applications**, 2012.
- [24]. PAIPITAK, K.; KAHATTHA, C.; TECHITDHEERA, W.; PORNTHEERAPHAT, S.; et al. **Characterization of Sol-gel Derived Ti-doped Tungsten Oxide**, 2011.
- [25]. PANDURANGARAO, K.; RAVI KUMAR, V.; **Preparation and characterization of nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic devices: Effect of deposition parameters**, 2019.
- [26]. WANG, H.; ZHANG, M.; YANG, S.; ZHAO, L.; DING, L. **Preparation and properties of electrochromic tungsten oxide film**, 1996.

- [27]. NGUYEN, Nam-Trung. **Fabrication Technologies**, Micromixers 2^a ed. Elsevier: 2012.
- [28]. YILBAS, Bekir Sami; HAIDER, Ali. **Surfaces for Self-Cleaning**, Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility 1^a ed. Elsevier: 2019.
- [29]. ZHANG, John X. J.; HOSHINO, Kazunori. **Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect**, Molecular Sensors and Nanodevices 2^a ed. Elsevier: 2019.
- [30]. LUO, Jianyi Luo; CHEN, Runming; ZHOU, Yangyang; LI, Li; et al. **Flexible solid-state electrochromic devices based on amorphous WO₃ thin films**, 2013.
- [31]. LOGUERCIO, L. F.; ALVES, C. C.; THESING, A.; FERREIRA, J. **Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole-indigo carmine-gold nanoparticles nanocomposite**, 2015.
- [32]. SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; et al. **Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film**, 2010.
- [33]. SUNGPANICH, Jarupat; THONGTEM, Titipun; THONGTEM, Somchai. **Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method**, 2011.
- [34]. BUCH, V. R.; CHAWLA, A. K.; RAWAL, S. K. **Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques**, 2016.
- [35]. ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; TORQUATO, R. A.; MELO COSTA, A. C. F. **Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo**, 2018.