

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico- CDTec
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM



Dissertação

Influência da técnica de deposição de Filmes Eletrocromicos de WO_3

Giovani Lucas Coimbra

Pelotas, 2024

Giovani Lucas Coimbra

Influência da técnica de deposição de Filmes Eletrocromicos de WO₃

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

C652i Coimbra, Giovani Lucas

Influência da técnica de deposição de Filmes Eletrocromicos de WO_3 [recurso eletrônico] / Giovani Lucas Coimbra ; César Antonio Oropesa Avellaneda, orientador. — Pelotas, 2024.
76 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. sol-gel. 2. Filmes finos. 3. WO_3 . 4. Eletrocromismo. 5. Métodos de deposição. I. Avellaneda, César Antonio Oropesa, orient. II. Título.

CDD 620.11063

Giovani Lucas Coimbra

Influência da técnica de deposição de Filmes Eletrocromicos de WO_3

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 09 de setembro de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. César O. Avellaneda (Orientador)

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP

Prof. Dr. Javier A. G. Romero (Titular)

Doutor em Física da Matéria Condensada pelo CBPF

Prof. Dr. Rodrigo Nuevo Lellis (Titular)

Doutor em Ciência da Computação pela UFPEL

Prof. Dr. Guilherme Schwanke Cardoso (Suplente)

Doutor em Microeletrônica pela UFRGS

Agradecimentos

Agradeço a minha esposa Daniela e minhas filhas Antonella e Bella pelo carinho, apoio, compreensão e principalmente por todo o amor compartilhado, para tornar esse caminho mais leve.

Agradeço a minha mãe Jussara e meus irmãos Roni e Adriana por todo o incentivo dado durante a caminhada.

Agradeço em especial ao Prof. Dr. César O. Avellaneda pela orientação, dedicação e confiança no meu trabalho.

Ao amigo e colega Cristian Guidotti pelo esforço e apoio para a realização do trabalho e também a todos os colegas do Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais, pela ajuda e companheirismo.

Aos professores que aceitaram participar da banca avaliadora, prof. Dr. Javier Romero, prof. Dr. Rodrigo Lellis e prof. Dr. Guilherme Cardoso, pela disponibilidade e contribuições.

Obrigado à todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

COIMBRA, Giovani Lucas. **Influência da técnica de deposição de Filmes Eletrocromáticos de WO₃**. Orientador: César Oropesa Avellaneda. 2024. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

Este trabalho consiste no estudo da caracterização e análise das propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos filmes finos de trióxido de tungstênio (WO₃ e WO₃ dopado com ácido oxálico) em substrato ITO, para aplicação como eletrodo de trabalho em dispositivos eletrocromáticos. Janelas inteligentes, desenvolvidas a partir de vidros eletrocromáticos, minimizam o consumo de energia de uma edificação, proporcionando ao usuário o controle de quando permitirá ou não, a passagem da radiação solar, alterando suas propriedades ópticas (coloração) através da aplicação de um potencial elétrico, podendo ser revertido invertendo a polarização deste potencial. O filme fino foi produzido através de diferentes técnicas de deposição: *dip-coating* e *spin-coating*. As soluções de WO₃ e WO₃ dopado com ácido oxálico, foram preparadas pelo processo sol-gel. Após a preparação, as soluções precursoras foram depositadas sobre substratos ITO, previamente limpos, através das técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para a confecção dos filmes finos. As caracterizações foram realizadas através de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. As informações morfológicas, estruturais e ópticas foram extraídas por meio de microscopia de força atômica (AFM), por difração de raios-X e por espectroscopia UV-Vis. Ao final, o comportamento desses filmes eletrocromáticos de WO₃ puro e o dopado com ácido oxálico obtidos através dos diferentes métodos de deposição, foram comparados e avaliados.

Palavras-chave: sol-gel; filmes finos; WO₃; eletrocromismo; métodos de deposição

Abstract

COIMBRA, Giovanni Lucas. **Influence of the WO₃ Electrochromic Films deposition technique**. Advisor: César Oropesa Avellaneda. 2024. 76f. Dissertation (Master in Materials Science and Engineering) - Technological Development Center, Federal University of Pelotas, 2024.

This work consists of the study of the characterization and analysis of the optical, structural, morphological and electrochemical properties of tungsten trioxide thin films (WO₃ and WO₃ doped with oxalic acid) on ITO substrate, for application as working electrode in electrochromic devices. Smart windows, developed from electrochromic glass, minimize the energy consumption of a building, providing the user with control over when to allow or not the passage of solar radiation, altering its optical properties (coloration) through the application of an electric potential, which can be reversed by inverting the polarization of this potential. The thin film was produced through different deposition techniques: dip-coating and spin-coating. The solutions of WO₃ and WO₃ doped with oxalic acid were prepared by the sol-gel process. After preparation, the precursor solutions were deposited on previously cleaned ITO substrates, through the dip-coating and spin-coating techniques to produce the thin films. The characterizations were performed through electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronocoulometry and electrochemical impedance spectroscopy. The morphological, structural and optical information was extracted by means of atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy. Finally, the behavior of these electrochromic films of pure WO₃ and the one doped with oxalic acid obtained through the different deposition methods were compared and evaluated.

Key words: sol-gel; thin films; WO₃; electrochromism; deposition methods

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplo estético de janela eletrocromica.....	16
Figura 2 - Tabela periódica mostrando metais de transição de acordo com sua coloração.....	20
Figura 3 - Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico.....	22
Figura 4 - Modo de operação de um dispositivo eletrocromico.....	23
Figura 5 - Fluxograma do processo sol-gel.....	24
Figura 6 - Inserção de íons Li + e elétrons na estrutura do filme de WO ₃	26
Figura 7 - Etapas do método <i>dip-coating</i>	28
Figura 8 - Diagrama do processo de deposição por <i>spin-coating</i> : (a) deposição, (b) <i>spin-up</i> , (c) <i>spin-off</i> e (d) evaporação dos solventes.....	29
Figura 9 - Formação de <i>edge bead</i> sobre o substrato.....	30
Figura 10 - Método <i>Doctor Blade</i> para deposição de filmes finos.....	31
Figura 11 - Formação dos meniscos no Método <i>Doctor Blade</i>	32
Figura 12 - Impressão por gravura.....	33
Figura 13 - Impressão por tela.....	33
Figura 14 - Impressão por jato.....	34
Figura 15 - Preparação da solução de WO ₃	36
Figura 16 - Dopagem da solução de WO ₃ com ácido oxálico.....	37
Figura 17 - Fabricação de filmes finos pelos métodos <i>Dip-coating</i> e <i>Spin-coating</i>	38
Figura 18 - a) Potenciostato/Galvanostato (Autolab) b) Célula eletrolítica convencional de 3 eletrodos.....	39
Figura 19 - Voltametrias cíclicas - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 1%, c) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, d) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 5%, e) <i>Spin</i> WO ₃ puro, f) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 1%, g) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%, h) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 5%.....	43
Figura 20 - Cronoamperometrias - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 1%, c) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, d) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 5%, e) <i>Spin</i> WO ₃ puro, f) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 1%, g) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%, h) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 5%.....	45

Figura 21 - Cronocoulometrias - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 1%, c) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, d) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 5%, e) <i>Spin</i> WO ₃ puro, f) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 1%, g) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%, h) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 5%.....	47
Figura 22 - Densidade de carga obtidos através da cronocoulometria - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro e <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, b) <i>Spin</i> WO ₃ puro e <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	48
Figura 23 - Comparação das densidades de carga obtidos através da cronocoulometria - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro e <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, b) <i>Spin</i> WO ₃ puro e <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	49
Figura 24 - Cronoamperometrias - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	51
Figura 25 - Voltametrias cíclicas - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	52
Figura 26 - Voltamogramas para 50 ciclos - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	53
Figura 27 - Voltamogramas do 2º, 25º e 50º ciclos - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	54
Figura 28 - Picos de corrente anódica dos ciclos - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro e <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, b) <i>Spin</i> WO ₃ puro e <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	55
Figura 29 - Voltamogramas para diferentes velocidades de varredura cíclica - técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	56
Figura 30 - Picos de correntes anódicas em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($V^{1/2}$) - Técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO ₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO ₃ puro, b) <i>Dip</i> WO ₃ dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO ₃ puro, d) <i>Spin</i> WO ₃ dopagem 3%.....	57

Figura 31 - Titulação potencioestática ($It^{-1/2}$ vs t) do filme WO_3 – técnica por <i>dip-coating</i> (esquerda) e <i>spin-coating</i> (direita), a diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V e d) -1,0V.....	59
Figura 32 - Titulação potencioestática ($It^{-1/2}$ vs t) do filme WO_3 dopado com ácido oxálico concentração 3% – técnica por <i>dip-coating</i> (esquerda) e <i>spin-coating</i> (direita), a diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V e d) -1,0V.....	60
Figura 33 - Medida de Impedância (<i>Nyquist</i>) – técnica <i>dip-coating</i> para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%, para os diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V, d) -1,0V, e) -0,3V, f) -0,5V, g) -0,8V, h) -1,0V.....	62
Figura 34 - Medidas de Impedância (<i>Nyquist</i>) – técnica <i>spin-coating</i> para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%, para os diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V, d) -1,0V, e) -0,3V, f) -0,5V, g) -0,8V, h) -1,0V.....	63
Figura 35 - Circuito equivalente para interpretar o comportamento dos filmes de WO_3 dopado e não dopados preparados por <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> , respectivamente.....	64
Figura 36 - Imagens de AFM tridimensional com dimensões de 10 x 10 μm – técnica <i>dip</i> e <i>spin-coating</i> para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%.....	65
Figura 37 - Difração de raios-X para filmes de WO_3 não dopados e dopados com ácido oxálico 3% preparados por: a) <i>dip-coating</i> e b) <i>spin-coating</i>	67
Figura 38 - Medidas de Transmitância (<i>ex-situ</i>) dos filmes – técnicas <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i> para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) <i>Dip</i> WO_3 puro, b) <i>Dip</i> WO_3 dopagem 3%, c) <i>Spin</i> WO_3 puro, d) <i>Spin</i> WO_3 dopagem 3%.....	68
Figura 39 - Imagens digitais dos filmes de WO_3 dopados e não dopados polarizados e despolarizados: a) Deposição pela técnica <i>dip-coating</i> , b) Deposição pela técnica <i>spin-coating</i>	69

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Trabalhos sobre WO ₃	18
Tabela 2 -	Coloração em função da polarização dos materiais eletrocromicos....	21
Tabela 3 -	Principais tecnologias para produção de filmes finos eletrocromicos...	25
Tabela 4 -	Valores de densidade de carga para filmes de WO ₃ puro e dopado....	49
Tabela 5 -	Valores obtidos a partir do cálculo de reversibilidade, conforme equação 1.....	50
Tabela 6 -	Intensidade dos picos anódicos em função das diferentes velocidades de varredura cíclica.....	57
Tabela 7 -	Valores de raiz quadrática média de rugosidade (RMS) para área de 10 x 10 µm.....	66

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
C ₂ H ₄ O ₂	Ácido acético glacial
CA	Cronoamperometria
CQ	Cronocoulometria
CV	Voltametria cíclica
DRX	Difração de raio-X
e ⁻	Elétron
E ₀	Potencial inicial
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E _R	Potencial de redução
FTO	<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>
H ⁺	Íon de hidrogênio ou próton
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
I	Corrente
I ⁺	Íon
I _{pa}	Intensidade dos picos anódicos
ITO	<i>Indium-doped Tin Oxide</i>
LAFFIMAT	Laboratório de filmes finos e novos materiais
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LED	<i>Light Emitting Diodes</i>
Li ⁺	Íon lítio
LiClO ₄	Perclorato de lítio
M ⁺	Íon Metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGC	<i>Meniscus Guided Coating</i>
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
Na ⁺	Íon Sódio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio (V) ou pentóxido de nióbio
O	Oxigênio

P_a	Pico anódico
P_c	Pico catódico
PITT	<i>Potentiostatic Intermittent Titration Technique</i>
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
RMS	<i>Root Mean Square</i>
T	Temperatura
t	Tempo
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Tensão
W	Tungstênio
WO ₃	Óxido de Tungstênio

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Trabalhos Publicados sobre WO ₃	18
2.2 Eletrocromismo	18
2.3 Materiais e Dispositivos eletrocromicos	19
2.4 Processo Sol-Gel	23
2.5 Filmes Eletrocromicos	24
2.6 WO ₃ como Eletrodo de Trabalho	25
2.7 Métodos de Deposição do Filme	27
2.7.1 Método de Deposição <i>Dip-Coating</i>	27
2.7.2 Método de Deposição <i>Spin-Coating</i>	28
2.7.3 Método de Deposição <i>Doctor Blade</i>	31
2.7.4 Método de Deposição <i>Screen Printing</i>	32
3. OBJETIVOS	35
3.1 Objetivos Gerais	35
3.2 Objetivos Específicos	35
3.2.1 Preparação dos sóis e filmes finos de WO ₃ dopado e não dopado:	35
3.2.2 Caracterização eletroquímica:	35
3.2.3 Caracterização opto-eletroquímica:	35
3.2.4 Caracterização morfológica e estrutural:	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Preparação do Sol de WO ₃ e WO ₃ dopado com ácido oxálico	36
4.2 Deposição dos filmes pelas técnicas <i>Dip-coating</i> e <i>Spin-coating</i>	37
4.3 Caracterizações Eletroquímicas	38
4.3.1 Voltametria Cíclica	38
4.3.2 Cronocoulometria e Cronoamperometria	39
4.3.3 Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente	40
4.3.4 Impedância	40
4.4 Caracterização Morfológica	40
4.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
4.5 Caracterização Estrutural	40

4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)	40
4.6 Caracterização Óptica	41
4.6.1 Espectroscopia UV-Vis.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Resultados Preliminares.....	42
5.2 Caracterizações Eletroquímicas.....	48
5.2.1 Medidas de Cronocoulometria	48
5.2.2 Medidas de Cronoamperometria	50
5.2.3 Medidas de Voltametria Cíclica	52
5.2.4 Medidas de Estabilidade Cíclica	53
5.2.5 Estudo do Comportamento Difusional.....	55
5.2.6 Medidas pela Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente.....	58
5.2.7 Medidas de Impedância	61
5.3 Caracterizações Morfológicas por Microscopia de Força Atômica (AFM)	65
5.4 Caracterizações Estruturais por Difração de Raios-X (DRX)	66
5.5 Caracterizações Ópticas por Espectroscopia UV-Vis.....	67
6. CONCLUSÕES	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

A mudança na atmosfera terrestre, atualmente, nos mostra uma série de consequências desagradáveis, como por exemplo, o aumento da temperatura mundial e o aumento do nível dos oceanos. A maior parte da energia consumida no mundo é derivada da queima de carvão, do petróleo e do gás, os quais soltam dióxido de carbono no ar (GOMES; GIOCONDO, 2021).

Para a economia de energia mundial e soluções sustentáveis, cada vez mais são pesquisadas novas tecnologias que auxiliam para esse resultado. Há muito interesse na descoberta de novos constituintes para a confecção e montagem de dispositivos eletrocromicos. A classe de materiais também conhecida como cromogênicos, é reconhecida por sua capacidade em proporcionar uma diminuição no consumo de energia, através da utilização de óxidos que possuem facilidade de inversão no processo de oxirredução (SILVA; BRANDÃO, 2022). Tem-se como exemplo para aplicação deste tipo de material, janelas eletrocromicas, espelhos retrovisores, displays eletrônicos, entre outros (WANG *et al.*, 2020).

O uso excessivo, para fachadas de prédios, de grandes áreas transparentes sem elementos de proteção solar, tem sido discutido, principalmente por causa dos problemas gerados pelo excedente ganho de calor que ocorre através destas superfícies. Atualmente, as opções disponíveis para fechamentos transparentes apresentam características fixas quanto à transmissão da radiação solar, pois são correspondentes ao seu processo de fabricação e de sua coloração. Logo, o usuário não pode interferir na transparência de sua fachada (EH *et al.*, 2020).

A principal fonte de geração de energia elétrica no Brasil é a hidráulica, contudo, ela depende das condições climáticas da região, e ao longo do tempo o seu potencial vem decaindo. De acordo com os dados do balanço energético nacional (BEN), provenientes da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), no ano base de 2021, devido às condições hidrológicas desfavoráveis, houve uma queda de aproximadamente 2,5% na geração de energia hidráulica em relação ao ano de 2020. Esta diminuição foi suprida pelo uso de outras fontes de energia, com a participação das fontes renováveis, como a solar e a eólica, e, principalmente, das não-renováveis, como o gás natural e derivados de petróleo (BEN, 2022). Janelas inteligentes, desenvolvidas a partir de vidros eletrocromicos, oferecem aos usuários a possibilidade de interação, visto que o vidro eletrocromico quando polarizado ou despolarizado, apresenta características diferentes de transmissão à radiação solar. Desta forma, pode-se

diminuir o consumo de energia de uma edificação, com a moderação do uso de sistemas de condicionamento de ar e de iluminação artificial, presumindo que, ao longo do dia, o usuário possa definir quando irá permitir ou não a passagem da radiação solar (CHIESA *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra um exemplo de uma janela eletrocromica.



Figura 1: Exemplo estético de janela eletrocromica

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Janelas inteligentes podem modificar suas propriedades ópticas através de uma mudança em seu campo elétrico, e elas podem reverter a seu estado original através da inversão desse campo. Na década de 1960, iniciou-se os estudos com materiais eletrocromicos, quando DEB depositou filmes finos de WO_3 sobre o material quartzo e, após a colocação de uma corrente elétrica, notou a formação de centros de cor (DEB, 1969). O desempenho eletrocromico elevado e de baixo custo, comparado a filmes de outros óxidos, tornou o WO_3 um dos materiais mais estudado para aplicação eletrocromica. Além do mais, ele apresenta excelente modulação óptica, rápida mudança entre os estados colorido/descolorido, durabilidade, efeito de memória, fácil aplicação sobre grandes superfícies e natureza não tóxica (BAI *et al.*; SUN *et al.*, 2023).

O filme fino de WO_3 como material eletrocromico vem sendo pesquisado há muitos anos. Isto, por causa de suas ótimas propriedades ópticas e eletroquímicas, tanto para o estado cristalino como para o estado amorfo (AVELLANEDA *et al.*, 2021). O processo sol-gel e as técnicas de deposição *dip-coating* e *spin-coating* oferecem muitas vantagens sobre as técnicas tradicionais na preparação de filmes finos eletrocromicos e armazenadores de íons. Através destes processos, pode-se obter filmes com excelente homogeneidade, visto que os materiais de partida são misturados a nível molecular (ATAK *et al.*, 2023).

Este trabalho tem como intuito preparar e caracterizar filmes finos de WO_3 e WO_3 dopado com ácido oxálico, por diferentes técnicas de deposição e estudar as respostas eletrocromáticas, compreendendo um estudo eletroquímico, estrutural, morfológico e óptico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Trabalhos Publicados sobre WO₃

Este capítulo traz uma revisão da literatura, com uma metodologia de pesquisa feita no acervo digital do Portal Periódicos CAPES, de artigos publicados sobre filmes de WO₃ através de diferentes técnicas de caracterização e preparação. A pesquisa foi feita dia 7 de abril de 2023, com as palavras chave: *WO₃ film and electrochromism*; *WO₃ film and dip coating and electrochromism*; *WO₃ film and spin coating and electrochromism*; *WO₃ film and Doctor Blade and electrochromism*; *WO₃ film and Screen Printing and electrochromism*; com um filtro de publicação dos últimos 10 e 20 anos. O banco de pesquisa apresentou respostas, conforme a Tabela 1 mostrada a seguir (CAPES, 2023).

Tabela 1: Trabalhos sobre WO₃

Banco de Pesquisa e Período	Palavras Chave	Trabalhos
Portal CAPES (10 anos)	<i>WO₃ film and electrochromism</i>	630
Portal CAPES (10 anos)	<i>WO₃ film and dip coating and electrochromism</i>	15
Portal CAPES (10 anos)	<i>WO₃ film and spin coating and electrochromism</i>	24
Portal CAPES (20 anos)	<i>WO₃ film and Doctor Blade and electrochromism</i>	3
Portal CAPES (20 anos)	<i>WO₃ film and Screen Printing and electrochromism</i>	1

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

De acordo com os resultados obtidos das pesquisas, foi notório observar que nos últimos 10 anos existem muitos trabalhos relacionados com filmes e eletrocromismo de WO₃ em geral. Vimos também que nesse período existem vários trabalhos relacionados com a produção do filme pelas técnicas de *dip coating* e *spin coating*. Porém, conseguimos verificar que nos últimos 20 anos, há poucos trabalhos relacionados com a produção do filme através das técnicas *Doctor Blade* e *Screen Printing*.

2.2 Eletrocromismo

A capacidade de alguns materiais de sofrer uma mudança óptica quando submetido a um campo elétrico, através de reações de transferência de elétrons e intercalação de íons, chamamos de eletrocromismo. Este efeito é reversível, ou seja,

retorna ao estado inicial quando submetido a um campo elétrico reverso (LIU *et al.*, 2023). Estes materiais eletrocromicos sofrem mudança de coloração a partir de uma reação de oxirredução (AQUINO, 2020). A reação começa com a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente elétrica ou potencial, seguido da reação eletroquímica de intercalação de íons (H^+ , Li^+ , Na^+), oriundos do eletrólito e elétrons, provenientes do circuito externo, em sítios vazios da estrutura. Este processo gera uma alteração na condutividade do material que passa por uma transição do estado isolante ao estado condutor (ATAK *et al.*, 2023).

Os materiais cromógenos são aqueles opticamente ativos que possuem a capacidade de mudarem suas propriedades ópticas, de modo reversível, em resposta a condições do meio, através do controle da absorção, transmissão ou reflexão. Esses materiais classificam-se, de acordo com a causa que provoca a mudança de cor, em materiais fotocromicos (por meio de irradiação da luz), materiais termocromicos (variação de temperatura), materiais gasocromicos (exposição a gases reduzidos/oxidados) e materiais eletrocromicos (aplicação de tensão elétrica) (YANG *et al.*, 2023).

A história do eletrocromismo teve início há muitos séculos através do estudo pioneiro realizado por Diesbach em 1704, conhecido como azul da Prússia, que relatou a mudança na coloração do hexacianoferrato, de azul para transparente, com a intercalação/desintercalação de íons. Em 1815, Berzelius evidenciou as propriedades eletrocromicas do WO_3 , o qual está sendo muito estudado por diversos cientistas. A partir de 1942, o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos iniciou-se com Talmey. Já em 1953, Kraus apresentou uma descrição específica do eletrocromismo em filmes de WO_3 . Durante o período de 1960 e 1973, pela primeira vez foram publicadas as pesquisas realizadas por Deb, sobre as propriedades básicas dos filmes de óxido de tungstênio. Em 1974 também ocorreram estudos e desenvolvimentos na União Soviética com filmes eletrocromicos de óxido de nióbio (RODRIGUES, 2022).

2.3 Materiais e Dispositivos eletrocromicos

Um material eletrocromico muda sua coloração devido a presença de moléculas cromógenas que absorvem a perturbação do meio, geralmente causada por um estímulo elétrico, alterando assim suas propriedades ópticas (TEXEIRA, 2022).

Eles podem ser classificados em três grupos: os óxidos metálicos de transição, os materiais de intercalação e os materiais orgânicos (SANTOS, 2022).

Segundo Wang (2020), conforme seu mecanismo de coloração, os materiais eletrocromicos podem ser classificados como: materiais de inserção de íons e elétrons e sistemas de eletrodeposição reversível.

Os materiais de inserção de íons e elétrons, dentre os quais estão os filmes finos caracterizados com óxidos de metais de transição, são classificados em três tipos:

- Materiais eletrocromicos catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions (estado reduzido) (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019);
- Materiais eletrocromicos anódicos: a coloração ocorre devido à inserção de ânions (estado oxidado) (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019);
- Materiais eletrocromicos anódicos e catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions e ânions (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019).

Na Figura 2, são mostrados na tabela periódica os óxidos de metais de transição de acordo com sua coloração (SANTOS, 2022).

Óxidos Eletrocromicos

1												2					
1 H 1.0079 Hydrogen																2 He 4.0026 Helium	
3 Li 6.941 Lithium	4 Be 9.0122 Beryllium											5 B 10.811 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.998 Fluorine	10 Ne 20.180 Neon
11 Na 22.990 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium											13 Al 26.982 Aluminum	14 Si 28.086 Silicon	15 P 30.974 Phosphorus	16 S 32.065 Sulfur	17 Cl 35.453 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon
19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.956 Scandium	22 Ti 47.88 Titanium	23 V 50.942 Vanadium	24 Cr 51.996 Chromium	25 Mn 54.938 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933 Cobalt	28 Ni 58.693 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.63 Germanium	33 As 74.922 Arsenic	34 Se 78.96 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.80 Krypton
37 Rb 85.468 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.906 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.906 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 101.07 Rhodium	46 Pd 106.32 Palladium	47 Ag 107.87 Silver	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Tin	51 Sb 121.76 Antimony	52 Te 127.6 Tellurium	53 I 126.905 Iodine	54 Xe 131.29 Xenon
55 Cs 132.91 Cesium	56 Ba 137.33 Barium	57-71 La-Lu Lanthanum-Lutetium	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.95 Tantalum	74 W 183.85 Tungsten	75 Re 186.21 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.22 Iridium	78 Pt 195.08 Platinum	79 Au 196.97 Gold	80 Hg 200.59 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98 Bismuth	84 Po 209 Polonium	85 At 210 Astatine	86 Rn 222 Radon
87 Fr 223 Francium	88 Ra 226 Radium	89-103 Ac-Lr Actinium-Lutetium	104 Rf 261 Rutherfordium	105 Db 262 Dubnium	106 Sg 263 Seaborgium	107 Bh 264 Bohrium	108 Hs 265 Hassium	109 Mt 266 Meitnerium	110 Uun 267 Ununennium	111 Uuu 268 Ununtrium	112 Uub 269 Ununbium	113 Uut 270 Ununtrium	114 Uuq 271 Ununquadium	115 Uup 272 Ununpentium	116 Uuh 273 Ununhexium	117 Uus 274 Ununseptium	118 Uuo 276 Ununoctium
89 La 138.91 Lanthanum	90 Ce 140.12 Cerium	91 Pr 140.91 Praseodymium	92 Nd 144.24 Neodymium	93 Pm 145 Promethium	94 Sm 150.36 Samarium	95 Eu 151.96 Europium	96 Gd 157.25 Gadolinium	97 Tb 158.93 Terbium	98 Dy 162.5 Dysprosium	99 Ho 164.93 Holmium	100 Er 167.26 Erbium	101 Tm 168.93 Thulium	102 Yb 173.05 Ytterbium	103 Lu 174.967 Lutetium			
90 Ac 227 Actinium	91 Th 232.04 Thorium	92 Pa 231.04 Protactinium	93 U 238.03 Uranium	94 Np 237 Neptunium	95 Pu 244 Plutonium	96 Am 243 Americium	97 Cm 247 Curium	98 Bk 247 Berkelium	99 Cf 251 Californium	100 Es 252 Einsteinium	101 Fm 257 Fermium	102 Md 258 Mendelevium	103 No 259 Nobelium	104 Lr 260 Lawrencium			

■ coloração catódica
■ coloração anódica
■ coloração catódica/anódica

Figura 2: Tabela periódica mostrando metais de transição de acordo com sua coloração

Fonte: SANTOS, 2022

A Tabela 2 exibe exemplos dos óxidos de metais de transição mais estudados e suas propriedades de coloração no estado de oxidação e redução (SANTOS, 2022).

Tabela 2: Coloração em função da polarização dos materiais eletrocromicos

Mecanismo de Coloração	Óxido eletrocromico	Coloração	
		Oxidado	Reduzido
Catódico	WO ₃	Transparente	Azul escuro
	MoO ₃		
	TiO ₂	Transparente	Azul claro
	Nb ₂ O ₅		
Anódico	IrO ₂	Transparente	Preto
	NiO		Marrom escuro
Catódico/anódico	V ₂ O ₅	Amarelo	Azul
	Rh ₂ O ₃	Amarelo	Verde

Fonte: SANTOS, 2022

Para avaliar um material eletrocromico é preciso considerar alguns parâmetros:

I) Eficiência eletrocromica: relaciona a quantidade de carga aplicada com a variação de coloração produzida, onde, quanto maior essa relação, melhor a eficiência eletrocromica do sistema;

II) Memória óptica: se refere a permanência da coloração no material após o desligamento do estímulo elétrico;

III) Tempo de resposta: estabelecido como o tempo, normalmente na ordem de segundos, que o material leva para mudar a sua coloração em resposta a aplicação do estímulo elétrico;

IV) Estabilidade e durabilidade: desgaste apresentado pelo material, depois de ser submetido a vários ciclos de redução e oxidação (WANG, 2020).

De acordo com os parâmetros apresentados, é importante destacar que é difícil obter valores satisfatórios para todos eles ao mesmo tempo. Logo, são realizados constantemente estudos de novos métodos para a preparação de filmes eletrocromicos, buscando sempre a otimização do processo (TEXEIRA, 2022).

A Figura 3 mostra um dispositivo eletrocromico, o qual é um produto constituído por camadas sobrepostas, normalmente composta por cinco camadas funcionais (YANG *et al.*, 2023). Nos extremos ficam os substratos que contém uma camada condutora, podendo ser FTO – *fluorine-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO – *indium-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com índio). Sobre

esta camada condutora é colocado o filme fino electrocrômico, o qual é responsável pelo sistema de mudança de coloração. Entre os mais usados estão os óxidos metálicos de transição (TEXEIRA, 2022). Logo depois, está o eletrólito responsável pela condução iônica que pode ser em estado sólido, líquido ou gel. E por último, o contra-eletrodo, responsável pelo armazenamento de íons, sendo também depositado sobre a camada condutora. O dispositivo electrocrômico, normalmente apresenta uma construção semelhante à de uma bateria (YANG *et al.*, 2023).

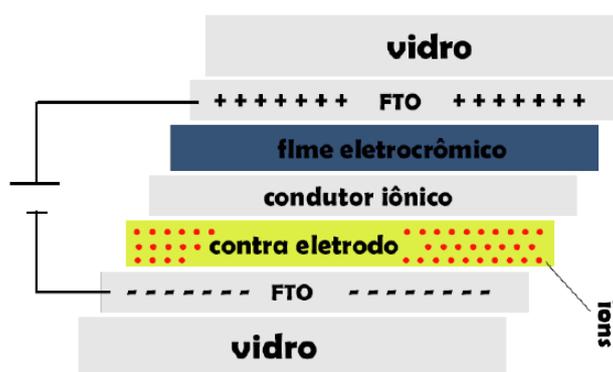


Figura 3: Representação esquemática de um dispositivo electrocrômico

Fonte: YANG *et al.*, 2023 - Adaptado

O dispositivo electrocrômico para funcionar, deve conter na camada central (condutor iônico - eletrólito) íons de pequeno raio atômico, como H^+ , Na^+ ou Li^+ . Estes íons são intercalados simultaneamente a elétrons na camada do filme fino causando a mudança de cor do material (YANG *et al.*, 2023). A camada responsável no dispositivo por desenvolver um fluxo de corrente no processo de intercalação/desintercalação é o contra-eletrodo (MONDAL *et al.*, 2019).

Uma das principais características, e a que torna os dispositivos electrocrômicos uma alternativa viável para economia de energia, é o baixo consumo energético (RODRIGUES, 2022).

A Figura 4 apresenta o modo de operação de um dispositivo electrocrômico, que consiste na aplicação de um pequeno potencial nos condutores eletrônicos transparentes. Neste momento inicia-se o deslocamento dos íons do contra-eletrodo, os quais se propagam pelo eletrólito, e chegam a camada do filme electrocrômico. Elétrons oriundos do circuito externo, são simultaneamente depositados na camada electrocrômica, para manter a neutralidade das cargas. Essa dupla inserção resulta em uma mudança das características ópticas do dispositivo (DEB, 1995). Após suspender a aplicação do potencial elétrico, a mudança óptica é mantida, em função da memória

eletrocrômica, sendo necessária a inversão da polaridade do potencial elétrico para voltar ao estado inicial de coloração (YANG *et al.*, 2023).

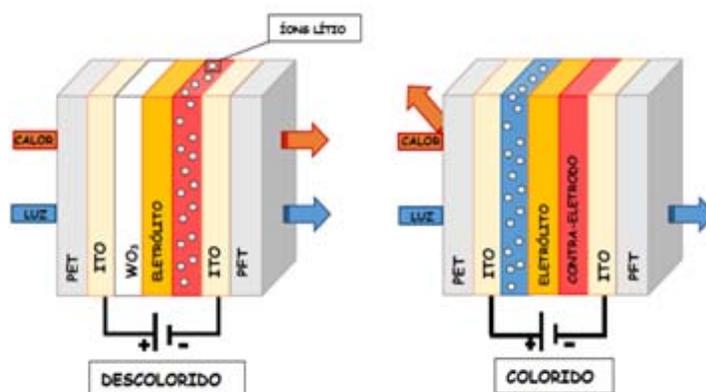


Figura 4: Modo de operação de um dispositivo eletrocrômico

Fonte: YANG *et al.*, 2023 - Adaptado

2.4 Processo Sol-Gel

O termo “sol” é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um fluído, com o tamanho entre 1 a 100nm. Já o termo “gel” caracteriza o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico). Este processo inicia-se com os precursores. Normalmente são utilizados sais inorgânicos, diluídos em solventes orgânicos. A solução passa por duas reações: de hidrólise que leva a formação de ligações M-OH e a condensação que pode ser catalisada por ácidos ou bases. Após essas etapas, a solução está pronta para ser depositada sobre um substrato para que forme um filme xerogel que depois do tratamento térmico, forma um denso filme de gel (PEIXOTO, 2021).

Desde 1939, este processo sol-gel é um dos mais utilizados para síntese de materiais eletrocrômicos em escala industrial para deposição de camadas de óxido sobre o vidro. Este método apresenta uma solução com boa homogeneidade, sendo possível obter o controle da espessura do filme através dos métodos de deposição e apresenta baixo custo de produção (YANG *et al.*, 2023).

A Figura 5 exibe o fluxograma do processo sol-gel através do método coloidal.



Figura 5: Fluxograma do processo sol-gel

Fonte: YANG *et al.*, 2023 - Adaptado

Além do filme de xerogel, o processo sol-gel pode também produzir outras formas de materiais, tais como aerogel, cerâmica densa, fibras cerâmicas, entre outros (MARQUES, 2020).

2.5 Filmes Eletrocrômicos

Materiais na forma de filmes finos eletrocrômicos, representam um interesse e um desafio científico e tecnológico, uma vez que esses filmes podem ter várias aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. Algumas aplicações desse material são: dispositivos eletrocrômicos, filtros ópticos, células solares, entre outras. Filmes finos eletrocrômicos, materiais que possuem dimensões reduzidas a nanômetros, é o nome dado para a camada semicondutora depositada sobre a camada condutora de um substrato FTO ou ITO (CASSINI *et al.*, 2020).

A solução produzida pelo método sol-gel combinada com as técnicas de deposição do filme do tipo: *dip-coating*, *spin-coating*, *doctor blade* e *screen printing*, permite obter filmes com ótimas propriedades e resultados para o estudo do eletrocromismo (SANFELICE; PALVINATTO; CORRÊA, 2022).

A obtenção do filme fino eletrocrômico, se dá na transição sol-gel exposto ao tratamento térmico, a uma temperatura apropriada para evaporação dos solventes orgânicos e moléculas de água, obtendo a formação do óxido. A aderência do filme ao substrato se dá pelas ligações do metal presente no substrato e o metal presente no gel. As propriedades físicas dos filmes dependem de alguns parâmetros, como: tempo e temperatura de tratamento térmico, método de deposição, número de camadas, concentração da solução sol-gel e tipo de substrato (SANKAPAL *et al.*, 2023).

A Tabela 3 mostra os diferentes métodos tecnológicos de fabricação para a

produção dos filmes finos eletrocromicos, onde normalmente são compostos por óxidos de metais de transição (SANKAPAL *et al.*, 2023).

Tabela 3: Principais tecnologias para produção de filmes finos eletrocromicos

Categoria	Método
Físicos	Evaporação <i>Sputtering</i>
Eletroquímicos	Eletrodeposição Anodização
Químicos	Deposição a vapor Sol-gel Spray pirólise Reação de decomposição Oxidação térmica

Fonte: SANKAPAL *et al.*, 2023

2.6 WO₃ como Eletrodo de Trabalho

Os primeiros estudos envolvendo o óxido de tungstênio (VI), utilizado como eletrodo de trabalho em dispositivos cromógenos, foram realizados por Deb e colaboradores na década de 1960 (DEB, 1969; 1973). Estes estudos remeteram ao descobrimento do fotocromismo e do eletrocromismo (DEB, 2008). Desde então os óxidos de metais de transição são os elementos mais utilizados em dispositivos eletrocromicos, inclusive na camada formada pelo eletrodo de trabalho. Estes óxidos apresentam características eletroquímicas interessantes, como a boa capacidade de armazenamento de carga (EREN *et al.*, 2021).

O trióxido de tungstênio puro possui uma coloração amarelo-pálido sendo praticamente incolor ao ser depositado sob a forma de um filme fino (BAMFIELD e HUTCHINGS, 2020). É um dos materiais inorgânicos mais usados para a construção de dispositivos eletrocromicos, e também amplamente estudado, principalmente no estado amorfo, por apresentar desempenho eletrocromico alto e baixo custo, comparado a eletrodos de outros óxidos (WEN *et al.*, 2021).

O WO₃, quando aplicado sob a forma de um filme fino, é transparente no estado oxidado e azul escuro no estado reduzido. Ele apresenta excelente modulação óptica, rápida mudança entre os estados colorido/descolorido, efeito de memória,

2.7 Métodos de Deposição do Filme

Com o passar do tempo foram desenvolvidas diferentes técnicas para a obtenção de filmes finos, visando melhorar as propriedades desejadas em função da finalidade de aplicação. Apesar de cada vez mais eficazes, alguns dos métodos são muito caros ou precisam de equipamentos mais específicos (CASSINI *et al.*, 2020).

As características eletrocromicas estão diretamente relacionadas com a estrutura física e química do óxido metálico, onde esses fatores como estrutura, morfologia ou até mesmo a presença de impurezas e defeitos, estão diretamente relacionados com os métodos de síntese e de deposição dos filmes finos. Assim, o processo sol-gel tornou-se popular, pois pode ser associado a técnicas de deposição simples e de baixo custo, permitindo a obtenção de filmes com grande área superficial e homogeneidade (SANKAPAL *et al.*, 2023).

Dentre os métodos de deposição, temos: *Dip-Coating*, *Spin-Coating*, *Doctor Blade* e *Screen Printing*.

2.7.1 Método de Deposição *Dip-Coating*

O método de deposição via *dip-coating*, também conhecido como molhamento ou mergulho, permite a obtenção de filmes com alto grau de homogeneidade e pureza, controle das propriedades e principalmente baixo custo e simplicidade do processo. A técnica é realizada por um equipamento, com o auxílio de um braço mecânico, e consiste em mergulhar verticalmente o substrato na solução precursora sol-gel de suspensão coloidal formando uma fina camada (filme) quando retirado (ZHANG *et al.*, 2022). Antes de começar o processo, deve-se ajustar os parâmetros de velocidade de imersão e emersão, tempo de imersão do substrato na solução e o tempo de secagem. Dessa forma, podem ser sintetizados filmes finos com espessuras variadas, custo operacional baixo e boa reprodutibilidade (OJSTRSEK; JUG; PLOHL, 2022).

Segundo Peixoto (2021), quando se trata do método de *dip-coating*, a espessura do filme está atrelada a seis forças presentes no momento da deposição. São estas: o arrasto do líquido viscoso para cima feito pelo substrato em movimento; a força da gravidade, a tensão superficial sobre menisco curvado concavamente; força inerte do líquido da camada limite; gradiente de tensão superficial; pressão de separação.

Esta técnica se resume em cinco etapas: imersão, deposição, retirada, drenagem e evaporação. Primeiramente, faz-se a imersão de um substrato,

normalmente preso a uma garra, com velocidade constante, dentro de uma solução sol-gel. Após a deposição da solução sobre o substrato, ocorre a emersão do mesmo substrato, também em velocidade constante. Logo após, ocorre o processo de drenagem e evaporação do excesso da solução, como mostrado na Figura 7. Uma camada individual de filme fino é formada através de adsorção iônica, para cada imersão feita do substrato (ZHANG *et al.*, 2022).

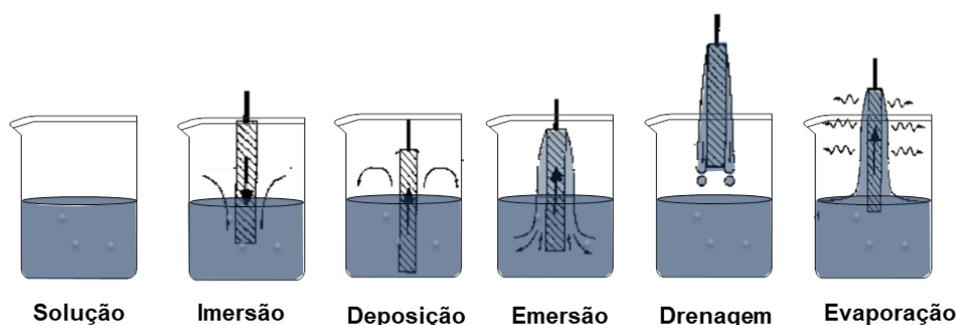


Figura 7: Etapas do método *dip-coating*

Fonte: ZHANG *et al.*, 2022 – Adaptado

2.7.2 Método de Deposição *Spin-Coating*

A técnica *spin-coating* é utilizada há mais de 60 anos, sendo uma das mais simples para deposição de material em solução. Ela é muito usada na fabricação de circuitos integrados, células solares, detectores, sensores e muitos outros. Essa técnica é seguidamente executada na fabricação de filmes finos transparentes de WO_3 em substratos de quartzo ou vidro, podendo criar filmes de espessuras menores de 10 nm (SANFELICE; BALOGH, 2022).

O método de deposição de camadas por esta técnica, utiliza basicamente uma solução composta por partículas sólidas em suspensão aplicada em um substrato plano ou levemente abaulado e rotacionando com velocidade angular constante, onde a força centrífuga espalha a solução para as extremidades do substrato, formando uma película fina na superfície, que, após processo de evaporação do solvente, resulta na confecção de um filme fino sólido. A característica do filme fino obtido, como por exemplo a espessura, vai depender das propriedades do fluido a ser depositado e dos parâmetros escolhidos no processo (PEIXOTO, 2021).

Uma das vantagens mais importantes da técnica *spin-coating* é a reprodutibilidade. Nesta técnica, pequenas variações nos parâmetros podem causar drásticas variações nas propriedades do filme. Porém, os parâmetros são de fácil manuseio e controle para a fabricação do filme fino. A espessura do filme pode ser

mudada facilmente variando a velocidade angular ou alterando a viscosidade do fluido. Outra vantagem é que quanto mais fino for o filme, mais uniforme será a sua espessura. Este processo pode ser usado em substratos de diversos tamanhos, é rápido e tem um custo baixo quando comparado ao de técnicas equivalentes. Logo, uma de suas desvantagens é que quanto maior o substrato, maior é a rotação para permitir que o filme fique na espessura desejada. O desperdício é outra característica desagradável da técnica. Somente entre 5% e 10% do material depositado no substrato é aproveitado, o restante é dispersado e descartado (SANFELICE; BALOGH, 2022).

Pode-se dividir o processo de deposição pela técnica *spin-coating* em quatro estágios: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação dos solventes, conforme mostra a Figura 8.

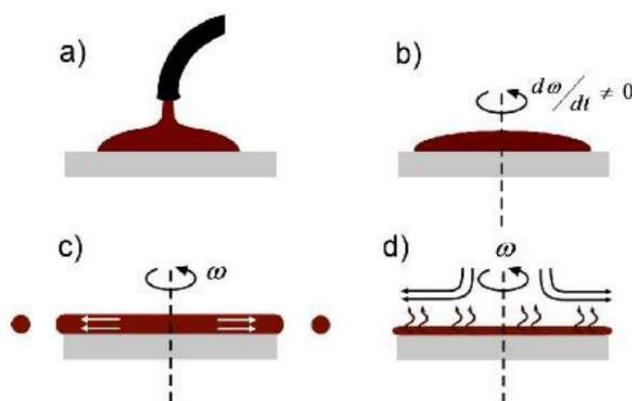


Figura 8: Diagrama do processo de deposição por *spin-coating*: (a) deposição, (b) *spin-up*, (c) *spin-off* e (d) evaporação dos solventes

Fonte: PEIXOTO, 2021 – Adaptado

Na primeira etapa, a deposição da solução no substrato (Figura 8 (a)), pode ser de modo estático. Onde o mesmo está em repouso, ou o substrato pode estar em baixa velocidade angular, caracterizando uma deposição dinâmica. A velocidade de rotação normalmente utilizada para a deposição dinâmica é em torno de 500 rpm. A quantidade de solução depositada precisa ser maior do que a quantidade efetivamente utilizada para confecção do filme, e essa quantidade de material depositado vai depender também do tamanho do substrato a ser recoberto e da viscosidade do fluido. Para fluidos de alta viscosidade, requer a aplicação de uma quantidade maior para assegurar a cobertura completa do substrato. O líquido deve ser depositado no centro do substrato ou no perímetro do orifício, se o mesmo for perfurado. A deposição

dinâmica comumente resulta num desperdício menor do material, por não ser preciso aplicá-lo na superfície inteira do substrato (SANFELICE; BALOGH, 2022).

A segunda etapa consiste em acelerar o substrato até a rotação almejada, que usualmente está entre 2000 rpm e 8000 rpm (CHAPI, 2020). O fluido se espalha radialmente para fora do substrato devido à força centrífuga gerada pela rotação, como mostra a Figura 8 (b). Enquanto o substrato rotaciona acelerado e por causa da altura do fluido na superfície do substrato, vórtices espirais podem aparecer gerados pelo movimento de torção ocasionado pela inércia do topo da camada do fluido. Essa altura do fluido diminui para uma espessura suficiente até que rotacione na mesma velocidade do substrato e já não tenha mais diferença na espessura do filme. Após, o substrato chega na velocidade desejada e o fluido é fino o bastante para que o arrasto de cisalhamento viscoso equilibre a aceleração de rotação (SANFELICE; BALOGH, 2022).

A terceira etapa é caracterizada pela rotação do substrato em uma velocidade angular constante, fazendo com que a camada do fluido fique cada vez mais fina, conforme ilustra a Figura 8 (c). No perímetro externo do substrato, dependendo da tensão superficial, viscosidade e velocidade de rotação, pode se formar uma pequena camada mais grossa chamada de *edge bead*, como mostrado na Figura 9 (SANFELICE; BALOGH, 2022).



Figura 9: Formação de *edge bead* sobre o substrato

Fonte: ARSCOTT, 2020 – Adaptado

Este efeito *edge bead* pode ser um problema para o processo, pois diminui a área útil do substrato, o que reduz o rendimento do dispositivo. Ele é maior em soluções mais viscosas rotacionadas em baixa velocidade. Também pode reduzir a capacidade fotolitográfica, pois as bordas possuem espessura maior que o centro. Por fim, solventes que ficam presos nos *edge beads* podem causar falhas e rachaduras no filme depositado (ARSCOTT, 2020).

A quarta etapa se inicia juntamente com o *spin-off*, é a evaporação (Figura 8 (d)). Quando o substrato se encontra rotacionando em uma velocidade constante, a evaporação do solvente se torna a etapa dominante do processo. A evaporação depende de dois fatores: dos gases que estão fluindo nas proximidades; e da

diferença no potencial químico de cada tipo de solvente e a superfície livre da camada de líquido. Quando a rotação é encerrada, muitas aplicações requerem algum tratamento térmico. As etapas três e quatro mostram dois processos que ocorrem simultaneamente, entretanto, os efeitos de fluxo viscoso dominam no início, enquanto que os processos de evaporação dominam no final (SANFELICE; BALOGH, 2022).

2.7.3 Método de Deposição *Doctor Blade*

O método de deposição *doctor blade*, ou *blade-coating*, ou deposição por lâmina, é uma técnica bastante simples, porém não tão conhecida como os métodos citados anteriormente. Ele é utilizado nos processos de desenvolvimento e controle de qualidade na indústria de tintas e vernizes, na deposição de filmes finos de diversas soluções com espessura micrométrica, entre outras aplicações. Não dependendo da utilização de equipamentos caros ou sofisticados (HAMANAKA, 2020). Neste método a solução é colocada em cima do substrato em frente a uma lâmina que pode ser de formato cilíndrico, formato de faca, entre outros tipos, que está posicionada a uma certa altura do substrato, como mostra a Figura 10. A partir da movimentação da lâmina ou do substrato, ocorre a formação de um menisco entre a lâmina, a solução e o substrato, onde esse menisco é arrastado criando assim um filme fino sobre o substrato. Para a remoção do solvente da solução, tem-se o auxílio de uma placa de aquecimento, ou então pode ser utilizado um forno com temperatura ajustada. A espessura final do filme pode variar de centenas de micrômetros a dezenas de nanômetros, essa variação depende de alguns parâmetros, tais como: a quantidade de solução colocado no substrato; a concentração da solução; a distância entre o substrato e a lâmina; a temperatura do processo e a velocidade de movimentação da lâmina (PATIL, 2023).

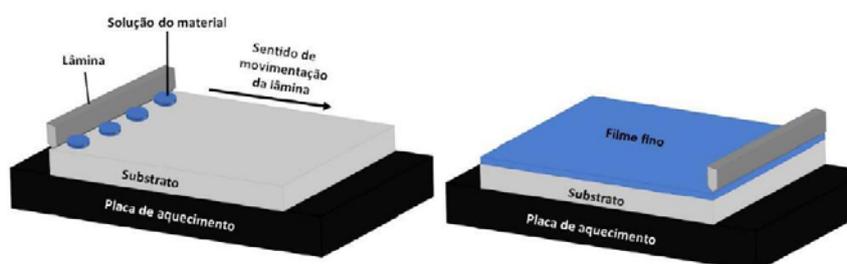


Figura 10: Método *Doctor Blade* para deposição de filmes finos

Fonte: HAMANAKA, 2020 – Adaptado

Este método faz parte de um conjunto de métodos de deposição denominados de deposição guiada por menisco (MGC – *Meniscus Guided Coating*), nos quais o

filme fino é formado a partir do arraste dos meniscos formados entre o contato da solução e a extremidade da lâmina que corresponde a interface líquido-ar que conecta a lâmina ao substrato, como apresenta a Figura 11 (GU *et al.*, 2020). O menisco dianteiro resulta no espalhamento da solução sobre o substrato, ao passo que o menisco traseiro implica na região de maior relevância, responsável pela uniformidade e espessura do filme fino (DAI *et al.*, 2021).

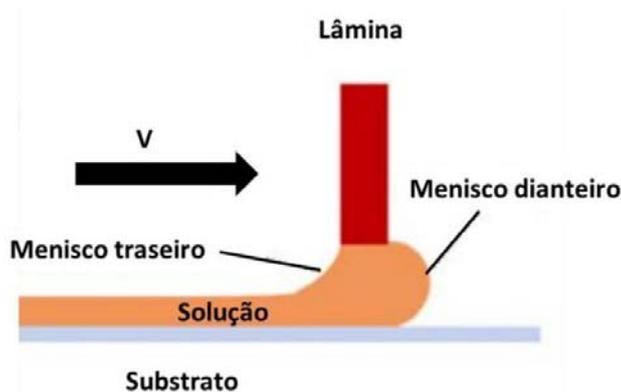


Figura 11: Formação dos meniscos no Método *Doctor Blade*

Fonte: DAI *et al.*, 2021 – Adaptado

2.7.4 Método de Deposição *Screen Printing*

Esta técnica, vinda da indústria de arte gráfica, é muito utilizada na Eletrônica Orgânica para deposição em áreas extensas e também se adaptou bem para a confecção de filmes finos. Para esse processo de produção dos filmes finos, tem-se diversas variações de deposição da camada por meio de impressão, como por exemplo: impressão por gravura, impressão por tela e impressão a jato. Na impressão por gravura, um cilindro com ranhuras recebe a tinta polimérica (solução) a ser depositada, depois o substrato é pressionado entre dois cilindros, onde um deles tem a função de fazer a impressão e o outro contém as ranhuras com a solução, conforme o substrato passa entre os dois, a camada com a estrutura desejada é gravada, como mostrado na Figura 12 (MARIZ, 2020).

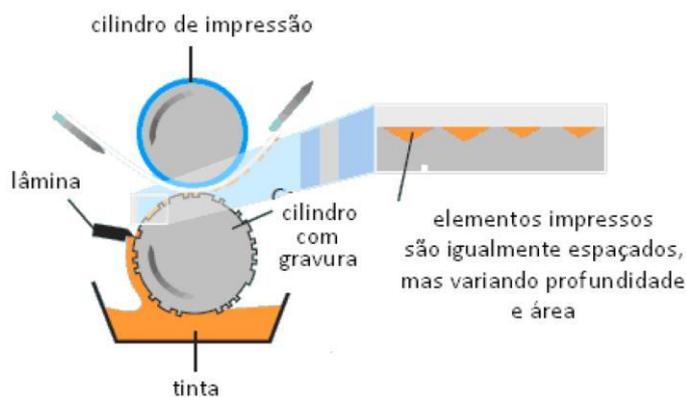


Figura 12: Impressão por gravura

Fonte: MARIZ, 2020 – Adaptado

Na técnica impressão por tela, uma tela com o formato estrutural da camada é colocada sobre o substrato. Um injetor de tinta polimérica (solução) passa sobre essa tela, formando dessa forma, a arquitetura desejada. Este processo é ilustrado na Figura 13 (MARIZ, 2020).

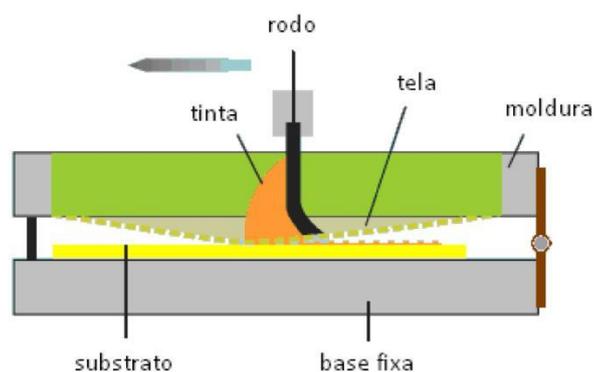


Figura 13: Impressão por tela

Fonte: MARIZ, 2020 – Adaptado

A impressão por jato é a mais utilizada delas. Sendo uma técnica digital e não havendo bases fixas no processo, possibilita a escolha da disposição da camada depositada. O funcionamento se dá ejetando tinta polimérica (solução) no substrato através de um jato formando assim o filme fino, como mostra a Figura 14. A espessura do filme é em torno de dezenas de micrômetros (MARIZ, 2020).

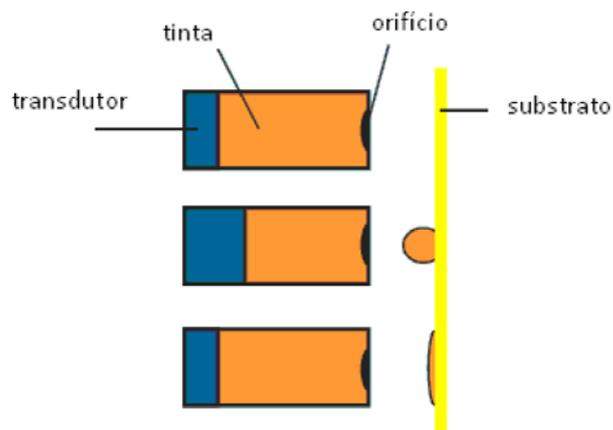


Figura 14: Impressão por jato

Fonte: MARIZ, 2020 – Adaptado

Estas técnicas são muito utilizadas para depositar polímeros condutores, criando filmes finos de 0,1 a centenas de micrômetros, onde a resolução do processo depende da técnica de impressão empregada, das propriedades da solução e do substrato utilizado (BOMMIENEEDI; UPADHAY; MINNES, 2023).

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram subdivididos em: objetivos gerais e específicos.

3.1 Objetivos Gerais

Preparar e caracterizar filmes de WO_3 e WO_3 dopado com ácido oxálico por diferentes técnicas de deposição e avaliar a sua possível aplicação em dispositivos eletrocromicos.

3.2 Objetivos Específicos

3.2.1 Preparação dos sóis e filmes finos de WO_3 dopado e não dopado:

- Preparação do sol de WO_3 e WO_3 dopado com ácido oxálico pelo processo sol-gel;
- Preparação do filme de WO_3 pela técnica de *dip-coating*;
- Preparação do filme de WO_3 pela técnica de *spin-coating*.

3.2.2 Caracterização eletroquímica:

- Medidas de voltametria cíclica;
- Medidas de cronoamperometria;
- Medidas de cronocoulometria;
- Medidas de impedância.

3.2.3 Caracterização opto-eletroquímica:

- Estudo opto-eletroquímicos para estudar a transmitância dos filmes no estado de inserção/extração.

3.2.4 Caracterização morfológica e estrutural:

- Caracterização por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para estudo da rugosidade dos filmes finos;
- Análise por meio da técnica de Difração de Raios X para estudo do caráter amorfo ou cristalino.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são detalhados os procedimentos, técnicas e caracterizações empregadas na execução do trabalho.

4.1 Preparação do Sol de WO_3 e WO_3 dopado com ácido oxálico

Para a produção da solução de WO_3 , foi adotado o método sol-gel baseado no trabalho de Haritha *et al.* (2023), em que foi modificado não apenas a quantidade de precursor e solvente, mas também o tempo de produção e a adição do dopante. Este método escolhido apresentou maior viabilidade em termos de custo, instrumentação e reagentes disponíveis, em relação a outros métodos de preparação. Essa abordagem, especialmente com a rota modificada, tornou-se uma alternativa mais acessível e eficaz para a produção de filmes finos. Com isso reduziu-se o uso de reagentes caros, melhorando os resultados e principalmente otimizando o tempo de produção da solução.

Primeiramente, foram adicionados em um balão volumétrico, 5 gramas do tungstênio metálico como precursor e 20 ml de peróxido de hidrogênio (30%) (H_2O_2) (Synth). Essa solução foi colocada em um agitador magnético por 1 hora para dissolver o pó à temperatura ambiente. Após, foi acrescida na solução, 20 ml de etanol (álcool etílico $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), e em temperatura ambiente foi agitado por mais 1 hora. Por fim, a solução foi aquecida e agitada a uma temperatura de 70°C por 2 horas, obtendo-se como produto final a solução de WO_3 (Figura 15).

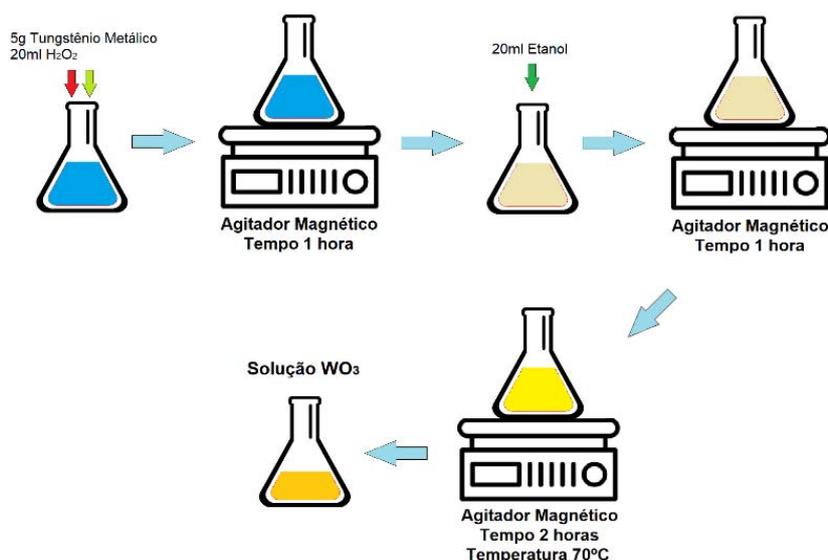


Figura 15: Preparação da solução de WO_3

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Depois de pronta a solução de WO_3 , de acordo com Deepa *et al.* (2005), foi feito o processo de dopagem com o ácido oxálico, acrescentando à solução de WO_3 , diferentes quantidades do mesmo. A solução de WO_3 foi inicialmente dividida em quatro recipientes, com 15 ml de solução em cada um. Depois disso, foi acrescentado quantidade referente a 1%, 3% e 5% de concentração do ácido, o que se referem a quantidades de 0,22g, 0,72g e 1,2g respectivamente. Essas concentrações foram levadas para o agitador magnético para misturar por 15 minutos à temperatura ambiente. Por fim, obtivemos as soluções finais de WO_3 dopadas com as diferentes concentrações do ácido oxálico e também a solução de WO_3 não dopada (Figura 16).

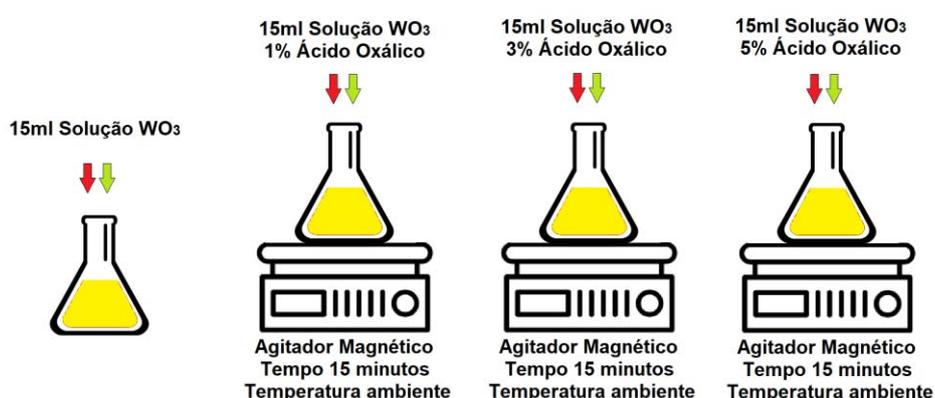


Figura 16: Dopagem da solução de WO_3 com ácido oxálico

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

4.2 Deposição dos filmes pelas técnicas *Dip-Coating* e *Spin-Coating*

Após a produção das soluções dopadas e não dopada de WO_3 , estas foram depositadas à temperatura ambiente nos substratos ITO (Fabricado pela *Delta Technologies Limited*) com dimensões de 1,2 x 2,5 cm, através das técnicas *dip-coating* e *spin-coating*.

Primeiramente, esses substratos condutores passaram por uma limpeza. O substrato foi lavado com detergente e em seguida imerso em álcool isopropílico com aplicação de ultrassom por 20 minutos. Logo após, o substrato foi lavado mais uma vez com água destilada para remoção dos resíduos restantes, para depois ser levado a secagem na estufa a uma temperatura de 80 °C, por 30 minutos, evitando a presença de partículas em sua superfície. Após o processo de secagem dos substratos, a camada de filme fino foi depositada pela técnica de *dip-coating* (equipamento marca: MARCONI – MA765), com velocidade de descida de 150 mm/min. O tempo de imersão foi fixado em 10 segundos, a velocidade de subida de

150 mm/min e com tempo de elevação de 180 segundos, para cada tipo de solução. Posteriormente, para a confecção dos filmes finos pela técnica *spin-coating*, a solução foi depositada no substrato que foi posicionado no equipamento KW-4A *Spin Coater* 110V. Os seguintes parâmetros foram definidos: quantidade de solução depositada 50 μ litro; velocidade 1 fixada em 600 rpm, com tempo 1 fixo em 18 segundos e velocidade 2 fixada em 2000 rpm, com tempo 2 fixo em 60 segundos.

Todos os filmes finos obtidos foram tratados termicamente no forno a uma temperatura de 500 °C por 60 minutos (HARITHA *et al.*, 2023). Para todas as soluções, foram feitos filmes com uma camada de deposição, através das técnicas mencionadas. A Figura 17 mostra o esquema de fabricação de filme fino pelas técnicas *dip-coating* e *spin-coating*.

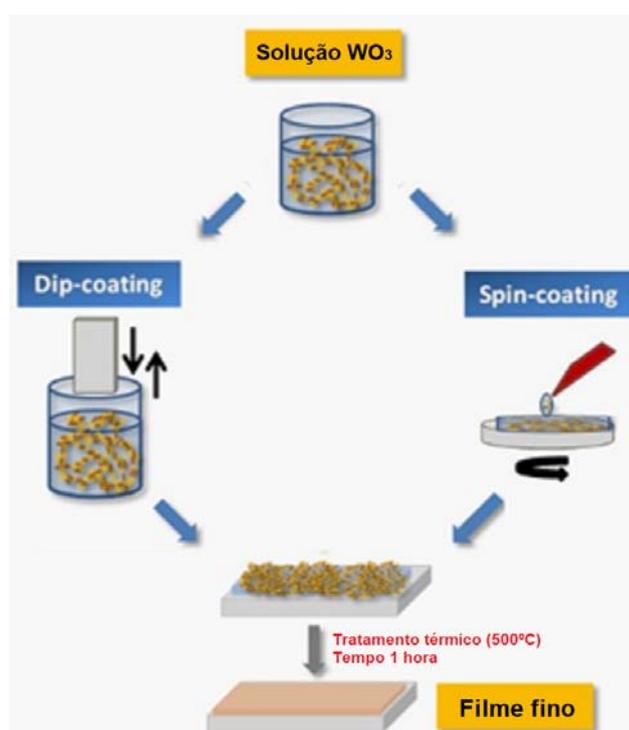


Figura 17: Fabricação de filmes finos pelos métodos *dip-coating* e *spin-coating*

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

4.3 Caracterizações Eletroquímicas

4.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica, amplamente empregada para obter informações sobre sistemas eletroquímicos, consiste em realizar uma varredura repetida registrando corrente versus potencial a uma velocidade constante. Neste caso, a voltametria cíclica foi empregada para determinar os potenciais de oxirredução nos filmes de WO_3 dopados e não dopado, identificar picos de corrente e obter informações sobre a

estabilidade do filme fino (PALAGONIA *et al.*, 2019). Para essa análise, foi utilizado um potenciostato/galvanostato (marca: Autolab PGSTAT 302N), conectado à uma célula eletrolítica convencional de três eletrodos, como exibe a Figura 18.

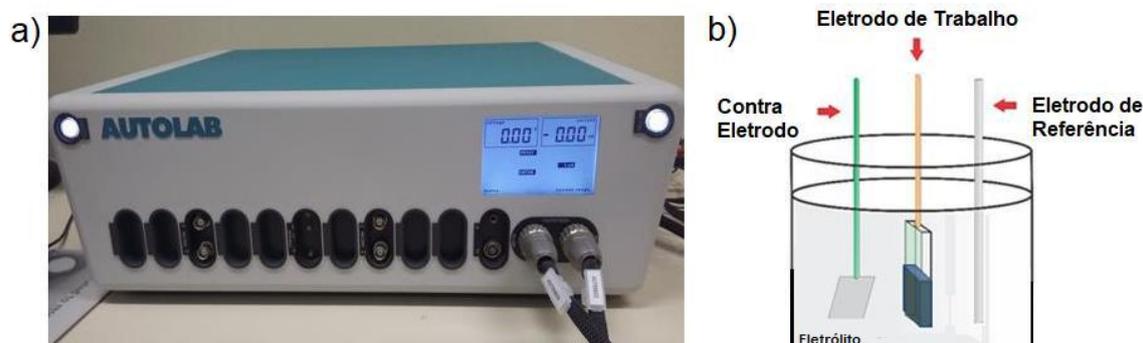


Figura 18: a) Potenciostato/Galvanostato (Autolab) b) Célula eletrolítica convencional de 3 eletrodos
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

A célula eletrolítica é composta por um contra eletrodo de platina com dimensões de 1 cm^2 , um eletrodo de referência (fio de prata) e um eletrodo de trabalho (os filmes de WO_3 dopados e não dopado). O eletrólito utilizado foi uma solução de LiClO_4 dissolvido em carbonato de propileno (PC) $0,1 \text{ mol/L}$. Os potenciais aplicados variaram entre $-1,0\text{V}$ até $+1,0\text{V}$, com uma velocidade de varredura de 20mV/s e com repetições de ciclos para observação da estabilidade do filme.

4.3.2 Cronocoulometria e Cronoamperometria

A cronocoulometria e a cronoamperometria são técnicas eletroquímicas que aplicam potenciais ao eletrodo de trabalho para avaliar a absorção de carga e a corrente gerada. A curva de cronoamperometria é obtida medindo a corrente no eletrodo ao longo do tempo, enquanto a curva de cronocoulometria é baseada na carga em função do tempo. As análises foram realizadas na mesma célula eletrolítica e com o mesmo equipamento utilizados para as voltametrias cíclicas, mantendo a mesma faixa de potencial catódico e anódico, entre $-1,0 \text{ V}$ e $+1,0 \text{ V}$, respectivamente. Os tempos de polarização e despolarização (inserção e extração de carga) foram definidos em 15, 30 e 60 segundos. Além disso, a cronocoulometria foi utilizada para avaliar a capacidade de reversibilidade do material, que foi calculada usando a seguinte equação 1:

$$\text{Reversibilidade} = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad (1)$$

Onde Q_c é a carga inserida no filme e Q_a representa a carga extraída do filme.

4.3.3 Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente

A técnica de titulação potenciostática intermitente (PITT – *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) foi realizada para fazer um estudo do comportamento difusional dos íons Li^+ na matriz do filme fino. Para tal procedimento, foi realizada a aplicação de diferentes potenciais: -0,3 V; -0,5 V; -0,8 V e -1,0 V, pelo tempo de 1000 segundos para cada potencial.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no LAFFIMAT na UFPel / Campus Anglo.

4.3.4 Impedância

Para entender a dinâmica dos íons intercalados e correlacioná-la com as características eletroquímicas dos filmes estudados, foi empregada a espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram aplicados diferentes potenciais de intercalação, são eles: -0,3 V; -0,5 V; -0,8 V e -1,0 V para todos os filmes. Todas as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no LAFFIMAT na UFPel / Campus Anglo.

4.4 Caracterização Morfológica

4.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) foi empregada para uma análise detalhada da superfície do filme, permitindo a determinação da rugosidade em áreas específicas. A análise foi conduzida com o equipamento *Agilent Technologies 5500*, disponível na UNIPAMPA / Campus Bagé. As áreas examinadas foram de 10 x 10 μm em amostras preparadas exclusivamente para este ensaio.

4.5 Caracterização Estrutural

4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que identifica compostos cristalinos, além de fornecer informações sobre parâmetros de rede e o grau de cristalinidade. Ela envolve o bombardeio da amostra com feixes de raios-X, que interagem com os átomos dispostos em planos cristalinos e são difratados em ângulos específicos, gerando picos de difração que correspondem aos planos cristalinos do material. Esta técnica foi utilizada para fazer a análise da estrutura cristalina e orientação do material estudado (KAFASHAN, 2019). Os parâmetros estabelecidos foram um ângulo de varredura de 20° a 60°, com variações de 2 θ a 40 kV e 20 mA, em

temperatura ambiente. O equipamento utilizado para a difração foi Rigaku, modelo Ultima IV Difrátômetro, localizado na UNIPAMPA / Campus Bagé.

4.6 Caracterização Óptica

4.6.1 Espectroscopia UV-Vis

A técnica de espectroscopia é empregada para caracterizar as estruturas moleculares presentes em um composto, com base na absorção ou emissão de radiação quando ondas incidem sobre o material. No caso dos filmes finos, essa técnica foi utilizada para realizar uma análise óptica, fornecendo informações sobre o índice de refração, coeficiente de absorção, transmitância e propriedades electrocrômicas, que são relacionadas aos estados de coloração e descoloração dos filmes.

As medidas opto-eletróquímicas foram realizadas *ex-situ*, utilizando um potenciostato portátil. A faixa de comprimento de onda analisada foi de 300 a 800nm. As amostras foram polarizadas catódicamente com potencial -1,0 V durante 60 segundos e despolarizadas anódicamente com potencial +1,0 V durante 60 segundos. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro *Agilent Technologies Cary* modelo 100, localizado nas instalações do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da UFPel / Campus Capão do Leão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados Preliminares

Para uma análise inicial dos resultados, visando identificar as melhores respostas em relação às técnicas de deposição e concentrações de dopantes, foram realizados testes de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria. A Figura 19 a seguir apresenta os voltamogramas correspondentes a todas as análises realizadas. As medições de voltametria cíclica são usadas para examinar os processos de oxidação e redução que ocorrem nos filmes finos.

Estas medidas foram feitas em velocidade de varredura de 20 mV/s. Todas partem do potencial de 0 V em sentido negativo até -1,0 V (redução). Após atingir o ponto máximo estabelecido para redução, a medida segue sentido reverso até +1,0 V (oxidação), retornando novamente ao potencial 0 V. Em geral, a medida de voltametria cíclica abrange uma série de picos catódicos e/ou anódicos que representam específicas reações de oxidação e redução que ocorrem durante esta ciclagem. A partir disto, em uma primeira avaliação em todos os voltamogramas da Figura 19 são observados picos anódicos, ou seja, picos com densidade de corrente positiva, no sentido de extração dos íons de lítio, independentemente da dopagem ou técnica de deposição. Estes picos podem ser considerados como uma característica própria do metal tungstênio como pode ser visto na literatura (ARZAEI *et al.*, 2020).

Uma mudança que pôde ser percebida, foi que a adição de dopantes causou um aumento em picos de densidade de corrente. Principalmente em filmes com a dopagem de concentração 3%, tanto pela técnica *dip-coating*, quanto para *spin-coating* (Figura 19: c, g). O mesmo pode ser dito sobre a área das curvas de voltametria cíclica, mostrando a influência do ácido oxálico relacionada com a evidência dos picos.

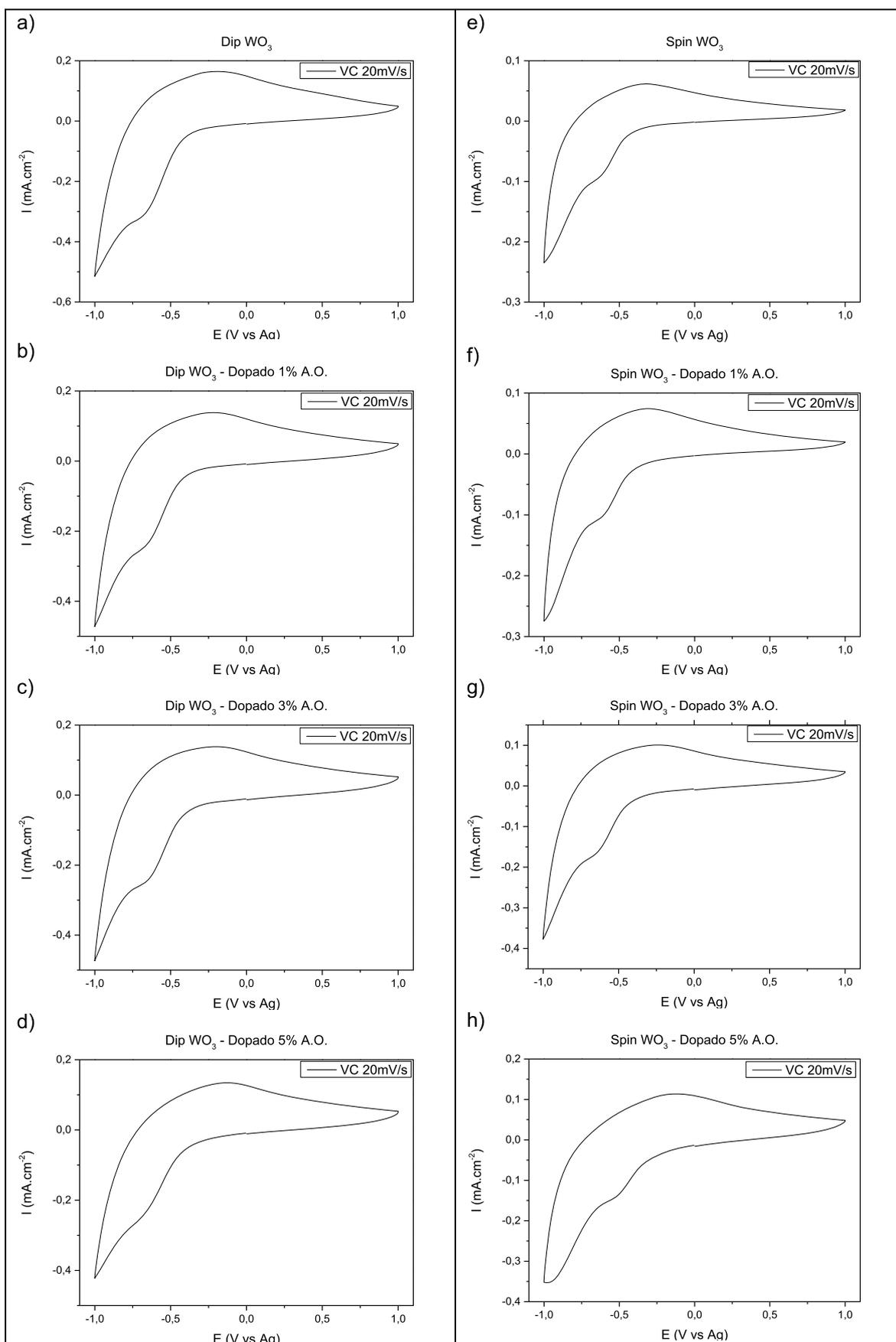


Figura 19: Voltametrias cíclicas - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 1%, c) *Dip* WO_3 dopagem 3%, d) *Dip* WO_3 dopagem 5%, e) *Spin* WO_3 puro, f) *Spin* WO_3 dopagem 1%, g) *Spin* WO_3 dopagem 3%, h) *Spin* WO_3 dopagem 5%

A seguir, a Figura 20 mostra resultados de cronoamperometria para os mesmos filmes analisados anteriormente. Os gráficos mostram resultados de 15, 30 e 60 segundos, tanto para polarização quanto para despolarização.

Durante o processo de polarização dos filmes, ocorreu uma mudança de coloração. Estes assumiram uma tonalidade de azul mais escuro, e durante o processo de despolarização retornaram à coloração inicial.

Entre todas as análises, as respostas que atingiram maiores densidades de corrente, foram em filmes com a dopagem de concentração 3%, tanto pela técnica *dip-coating*, quanto para *spin-coating* (Figura 20: c, g). Estas atingiram maiores densidades de corrente nos tempos de polarização/despolarização de 30 segundos. Sendo a maior delas de $5,82 \text{ mA.cm}^{-2}$, para o filme com concentração de 3% pela técnica *dip-coating*. Segundo Balboni (2016), um aumento no valor da densidade de corrente acontece, em função de um aumento na condutividade do filme. Estas respostas se tornam coerentes, nos resultados de cronocoulometria das amostras apresentadas na Figura 21.

Outra análise que pôde ser feita através das medidas de cronoamperometria, foi a influência que a dopagem com ácido oxálico obteve sobre a cinética dos filmes. Tanto a velocidade de inserção quanto a de extração dos íons presentes no eletrólito para a matriz dos filmes, foi mais rápida. Já quanto as técnicas de deposição, filmes mais espessos, feitos pela técnica *dip-coating*, tiveram maior tempo de polarização e despolarização que os filmes produzidos por *spin-coating*, pois quanto mais espesso o filme, maior o tempo de polarização e despolarização (MOURA, 2016). Os resultados mostrados, serão melhor discutidos nas medidas eletroquímicas.

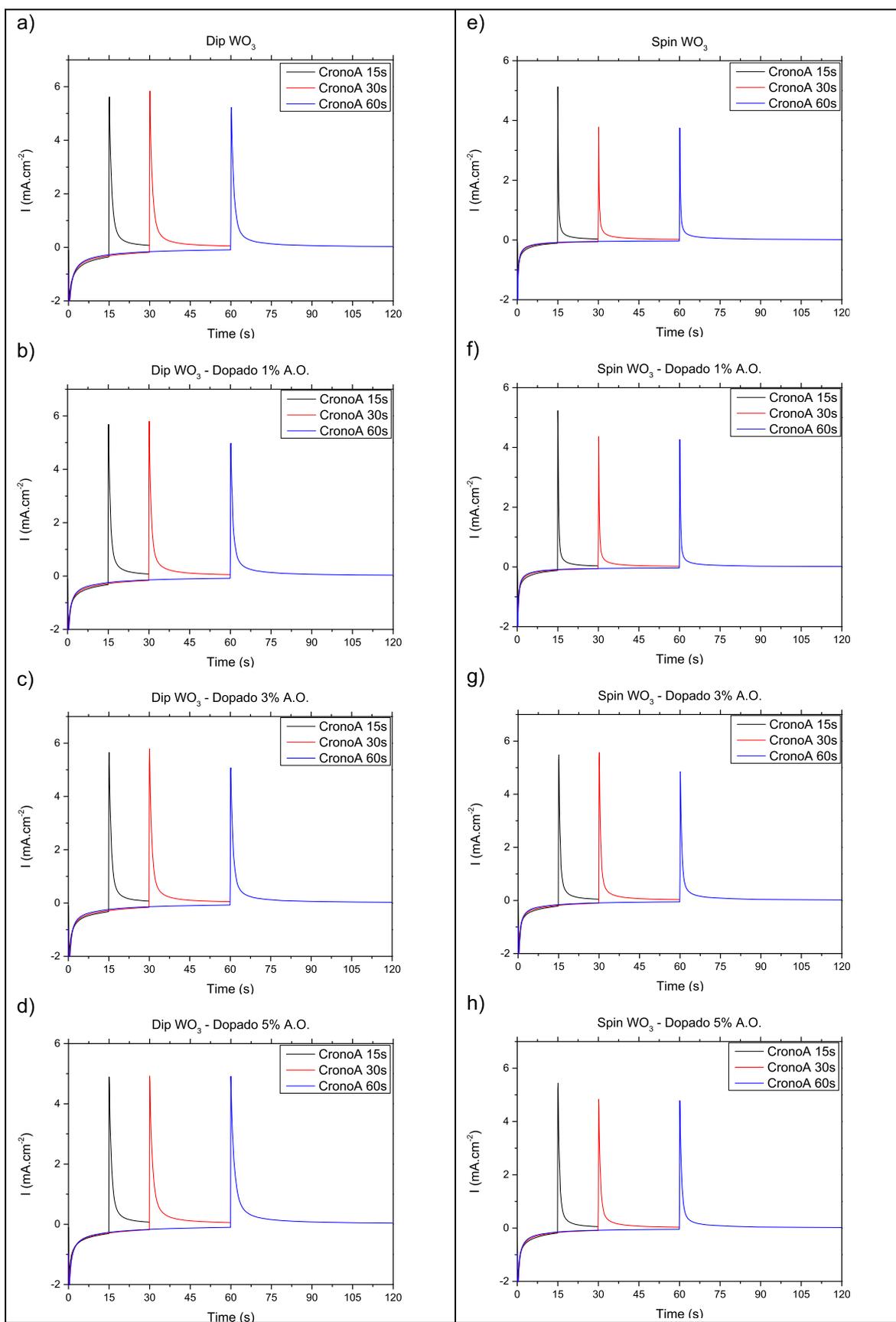


Figura 20: Cronoamperometrias - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 1%, c) *Dip* WO_3 dopagem 3%, d) *Dip* WO_3 dopagem 5%, e) *Spin* WO_3 puro, f) *Spin* WO_3 dopagem 1%, g) *Spin* WO_3 dopagem 3%, h) *Spin* WO_3 dopagem 5%

Os resultados de cronocoulometria da Figura 21, mostram valores de inserção e extração de carga x tempo. As curvas que obtiveram destaque, também foram as das amostras com a dopagem de concentração 3%, tanto pela técnica *dip-coating*, quanto para *spin-coating* (Figura 21: c, g). Estas apresentaram uma maior taxa de reversibilidade, ou seja, a razão entre a quantidade de carga extraída pela carga inserida. Também obtiveram no geral, maiores valores para densidade de carga. O que significa que um maior número de íons de Li^+ foram inseridos na matriz do filme. Exceto para o filme da técnica *dip-coating*, que teve um pequeno decréscimo na densidade de carga do filme dopado em relação ao puro, sendo compensado pelo aumento significativo da reversibilidade. Outra observação inicial obtida com a análise dos gráficos, foram as diferenças de quantidade de carga inserida entre os diferentes tempos. Um breve estudo demonstrou que, comparando as cargas inseridas nos tempos de 30 e 60 segundos, a diferença dessa carga nesses tempos foi baixa, não tornando o tempo de 90 segundos interessante quanto à relação tempo/carga.

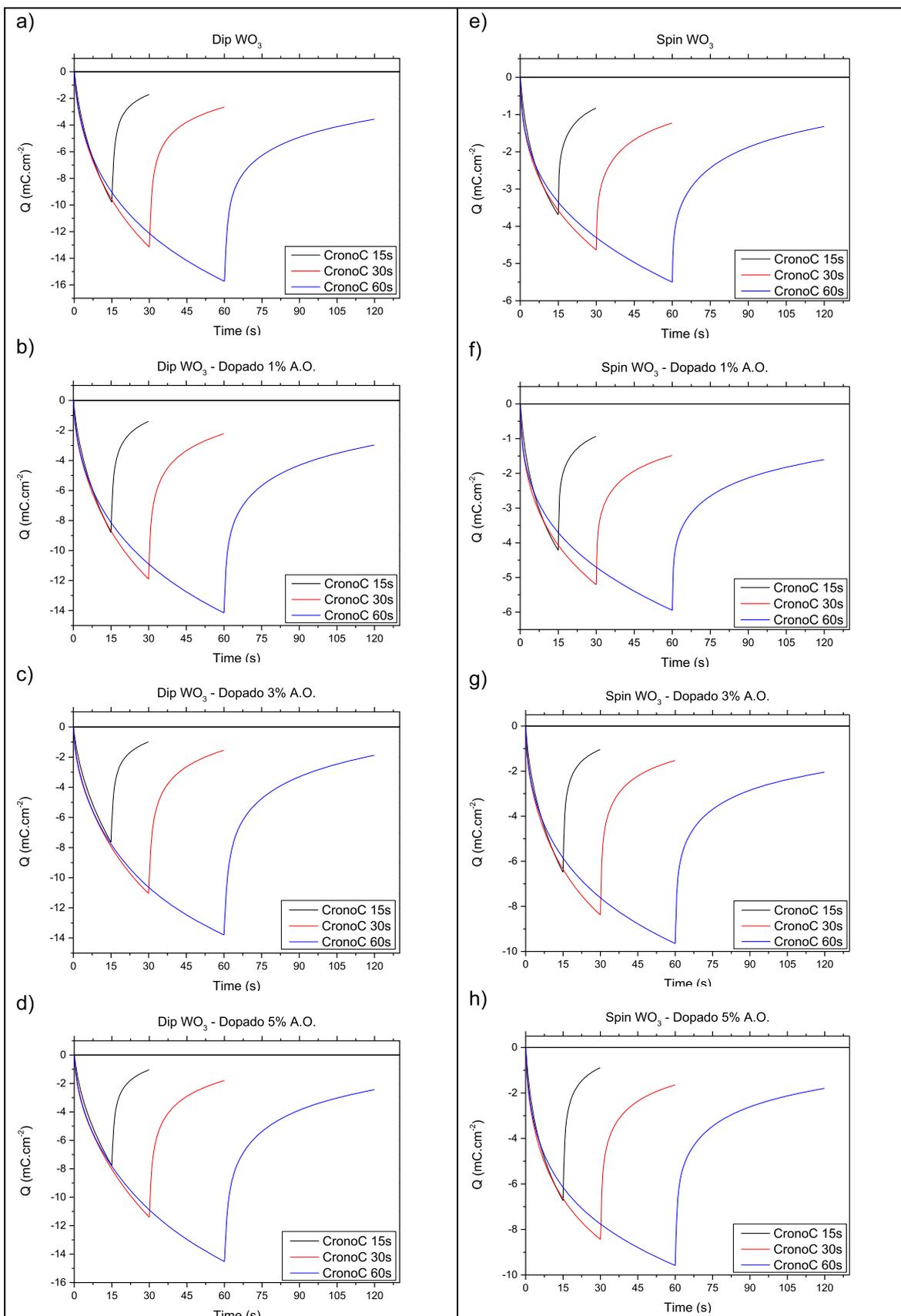


Figura 21: Cronocoulometrias - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e diferentes concentrações de dopagem com ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 1%, c) *Dip* WO_3 dopagem 3%, d) *Dip* WO_3 dopagem 5%, e) *Spin* WO_3 puro, f) *Spin* WO_3 dopagem 1%, g) *Spin* WO_3 dopagem 3%, h) *Spin* WO_3 dopagem 5%

5.2 Caracterizações Eletroquímicas

5.2.1 Medidas de Cronocoulometria

A medida de cronocoulometria investiga como a carga varia ao longo do tempo, integrando a corrente. As curvas obtidas estão diretamente relacionadas à área dos voltamogramas. A principal diferença, é que esta análise permite quantificar o processo eletroquímico no filme, avaliando a relação entre a carga inserida/extraída e a cinética de coloração/descoloração (CHOLANT *et al.*, 2017). São mostrados os resultados de densidade de carga dos filmes finos de WO_3 puro e do dopado que obteve melhor resultado em cada técnica aplicada. Em seguida, serão discutidos os filmes de WO_3 puro e o dopado com concentração de 3% de ácido oxálico.

Na Figura 22, são apresentados os resultados de densidade de carga dos filmes finos de WO_3 puro e o dopado com concentração de 3% de ácido oxálico, das diferentes técnicas de deposição e tempos de polarização/despolarização dos filmes. Estas análises de cronocoulometria são demonstradas através de gráficos em barras.

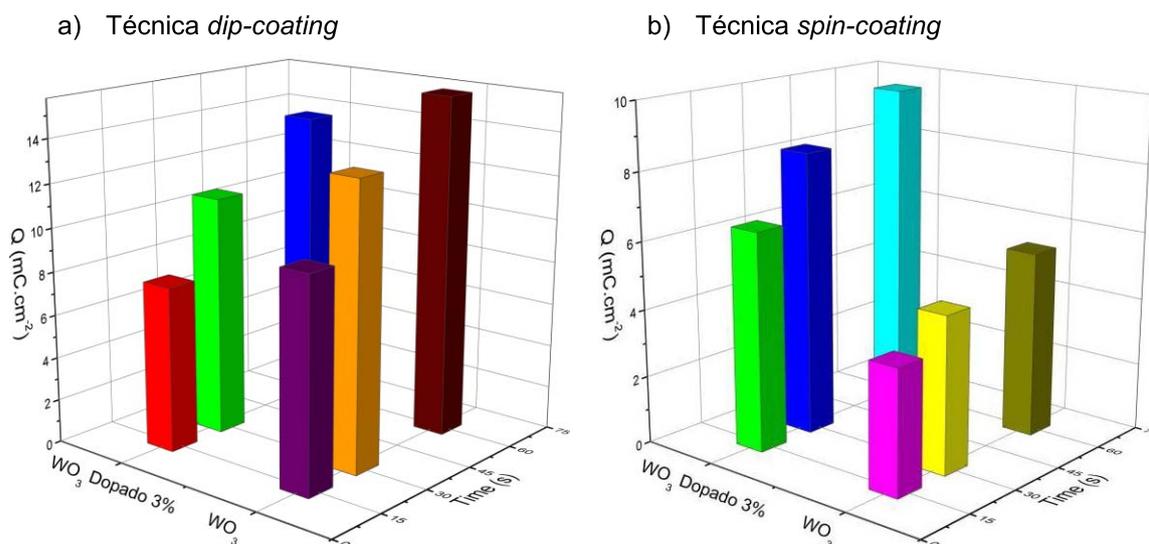


Figura 22: Densidade de carga obtidos através da cronocoulometria - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro e *Dip* WO_3 dopagem 3%, b) *Spin* WO_3 puro e *Spin* WO_3 dopagem 3%

Em geral, os resultados da densidade de carga e a reversibilidade dos filmes dopados demonstraram melhores do que os não dopados. Ou seja, cresceram com a dopagem da solução de WO_3 com ácido oxálico. Resultados coerentes com os vistos em análises preliminares. Observa-se que os filmes feitos pela técnica *dip-coating*, obtiveram as densidades de carga um pouco diminuída após a dopagem, porém tiveram um aumento considerável na reversibilidade. Ao serem analisadas as densidades de carga e tempos de inserção de carga, estes resultados mostram uma

proporção. Quanto maior o tempo de inserção, maior o resultado de densidade, tornando-se o tempo de 60 segundos o de melhor densidade para todos.

Os valores de densidade de carga dos filmes WO₃ puro e dopado, com concentração de 3% de ácido oxálico, podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de densidade de carga para filmes de WO₃ puro e dopado

Filme	Técnica	Tempo (s)	Densidade de Carga (mC.cm ⁻²)
WO ₃ puro	<i>Dip-coating</i>	15	9,76
		30	13,14
		60	15,72
WO ₃ dopado 3%		15	7,63
		30	11,03
		60	13,78
WO ₃ puro	<i>Spin-coating</i>	15	3,68
		30	4,63
		60	5,50
WO ₃ dopado 3%		15	6,47
		30	8,37
		60	9,64

Na Figura 23, são apresentadas as reversibilidades dos resultados de densidade de carga para o tempo de 60 segundos de polarização/despolarização. Assim, são mostradas as quantidades de carga catódica (Qc) que foram inseridas e quantidades de carga anódica (Qa) que foram extraídas para cada um dos filmes.

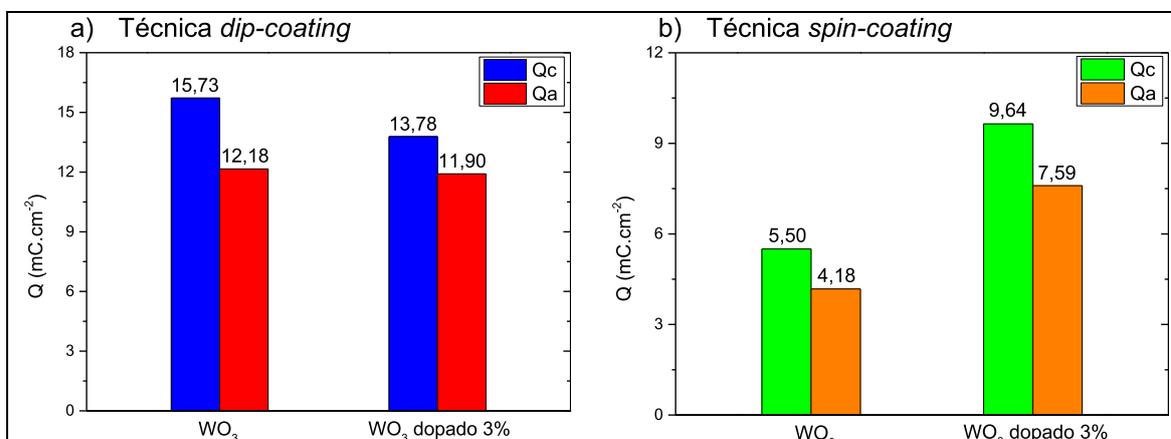


Figura 23: Comparação das densidades de carga obtidos através da cronocoulometria - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO₃ puro e *Dip* WO₃ dopagem 3%, b) *Spin* WO₃ puro e *Spin* WO₃ dopagem 3%

Entre estas comparações, torna-se nítido o melhor resultado de densidade de carga dos filmes dopados com relação aos filmes não dopados. Para o filme feito pela técnica *dip-coating* com dopagem de 3% de ácido oxálico, a carga apresentada é de 13,78 mC.cm⁻². Já o filme feito sem dopagem pela mesma técnica, apresentou uma carga pouco maior, de 15,73 mC.cm⁻². Para o filme feito pela técnica *spin-coating* com dopagem de 3% de ácido oxálico, a carga apresentada é de 9,64 mC.cm⁻². O filme feito sem dopagem pela mesma técnica apresentou uma carga de 5,50 mC.cm⁻². A partir destes resultados, é possível também fazer a relação para os cálculos de reversibilidade destes filmes, mostrados na Tabela 5. Estes demonstram a quantidade de carga inserida que pôde ser extraída, ambos no mesmo período de tempo. Comparando estes resultados, observa-se que a dopagem nos filmes causa em geral, um aumento na densidade de carga, exceto para o filme feito por *dip-coating*, e também um aumento na reversibilidade das cargas. A melhora na densidade e reversibilidade pode ser considerada devido a um aumento no coeficiente de difusão dos íons de lítio (LE *et al.*, 2019).

Tabela 5: Valores obtidos a partir do cálculo de reversibilidade, conforme equação 1

Filme	Reversibilidade (%)
WO ₃ puro - <i>dip-coating</i>	77,43
WO ₃ dopado 3% - <i>dip-coating</i>	86,35
WO ₃ puro - <i>spin-coating</i>	76
WO ₃ dopado 3% - <i>spin-coating</i>	78,73

5.2.2 Medidas de Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria estuda a variação da resposta da corrente em relação ao tempo. Ou seja, a cinética da difusão dos íons de lítio no filme fino (LE *et al.*, 2019). A seguir, a Figura 24 apresenta os dados de cronoamperometria, analisando a corrente em função do tempo de 60 segundos dos filmes finos de WO₃ puro e do dopado com concentração de 3% de ácido oxálico, com diferentes técnicas de deposição.

A Figura 24a, mostra o filme sem adição de dopantes feito pela técnica *dip-coating*. Este apresenta um pico de corrente de 5,21 mA.cm⁻² e tempos de polarização e despolarização de 21,23 s e 22,39 s respectivamente. Já o filme de WO₃ dopado feito pela mesma técnica (Figura 24b), apresenta um pico de corrente de 5,09 mA.cm⁻² e tempos de inserção e extração de 17,07 s e 18,70 s respectivamente. O filme

apresentado na Figura 24c feito pela técnica *spin-coating* não possui adição de dopantes. Este apresenta um pico de corrente de $3,74 \text{ mA.cm}^{-2}$ e tempos de polarização e despolarização de $17,32 \text{ s}$ e $18,00 \text{ s}$ respectivamente. O filme de WO_3 dopado feito pela mesma técnica (Figura 24d), apresenta um pico de corrente de $4,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e tempos de inserção e extração de $12,22 \text{ s}$ e $14,76 \text{ s}$ respectivamente. Estes dados informam uma maior condutividade nos filmes dopados em ambas as técnicas, incluindo sua cinética de difusão. Ou seja, maior facilidade de condução de corrente elétrica. Segundo Moura (2016), o tempo de inserção e extração de cargas está diretamente relacionado a cinética do filme. Em outras palavras, os filmes dopados com ácido oxálico, além de apresentarem um menor tempo para inserção/extração de íons de Li^+ , também apresentam um menor tempo para coloração/descoloração.

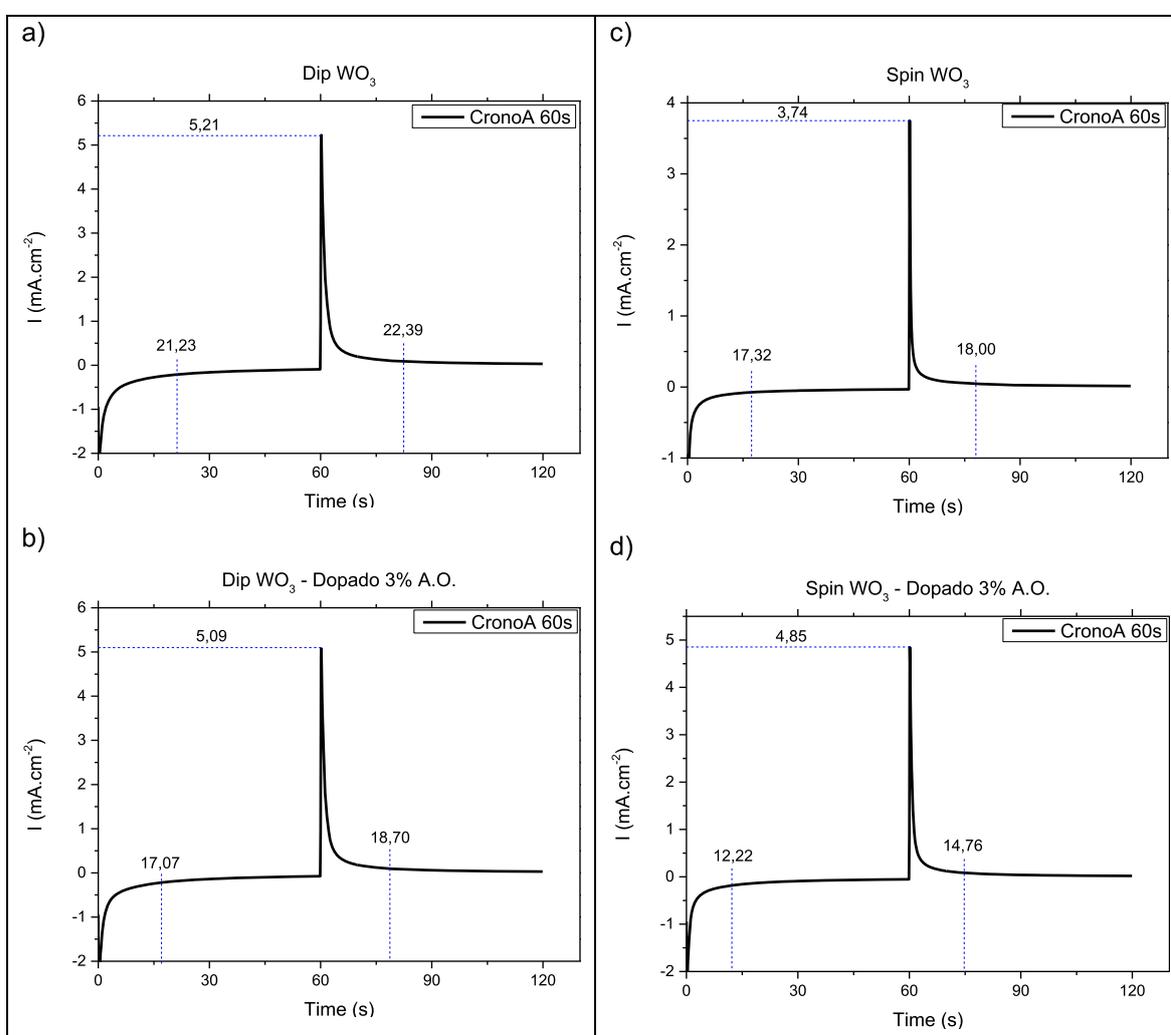


Figura 24: Cronoamperometrias - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

5.2.3 Medidas de Voltametria Cíclica

Na Figura 25, são exibidos os voltamogramas dos filmes finos de WO_3 puro e do dopado com concentração de 3% de ácido oxálico, das diferentes técnicas de deposição. A Figura 25a apresenta um pico de densidade de corrente anódica de $0,14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em aproximadamente $-0,20 \text{ V}$ para o filme WO_3 sem dopagem feito pela técnica *dip-coating*. Já o filme dopado com ácido oxálico concentração 3%, feito pela mesma técnica (Figura 25b), apresenta um pico de densidade de corrente anódica de $0,16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em aproximadamente $-0,19 \text{ V}$. O filme apresentado na Figura 25c feito pela técnica *spin-coating* não possui adição de dopantes, este apresenta um pico de densidade de corrente anódica de $0,06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em aproximadamente $-0,33 \text{ V}$. O filme de WO_3 dopado feito pela mesma técnica (Figura 25d), apresenta um pico de densidade de corrente anódica de $0,10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em aproximadamente $-0,23 \text{ V}$.

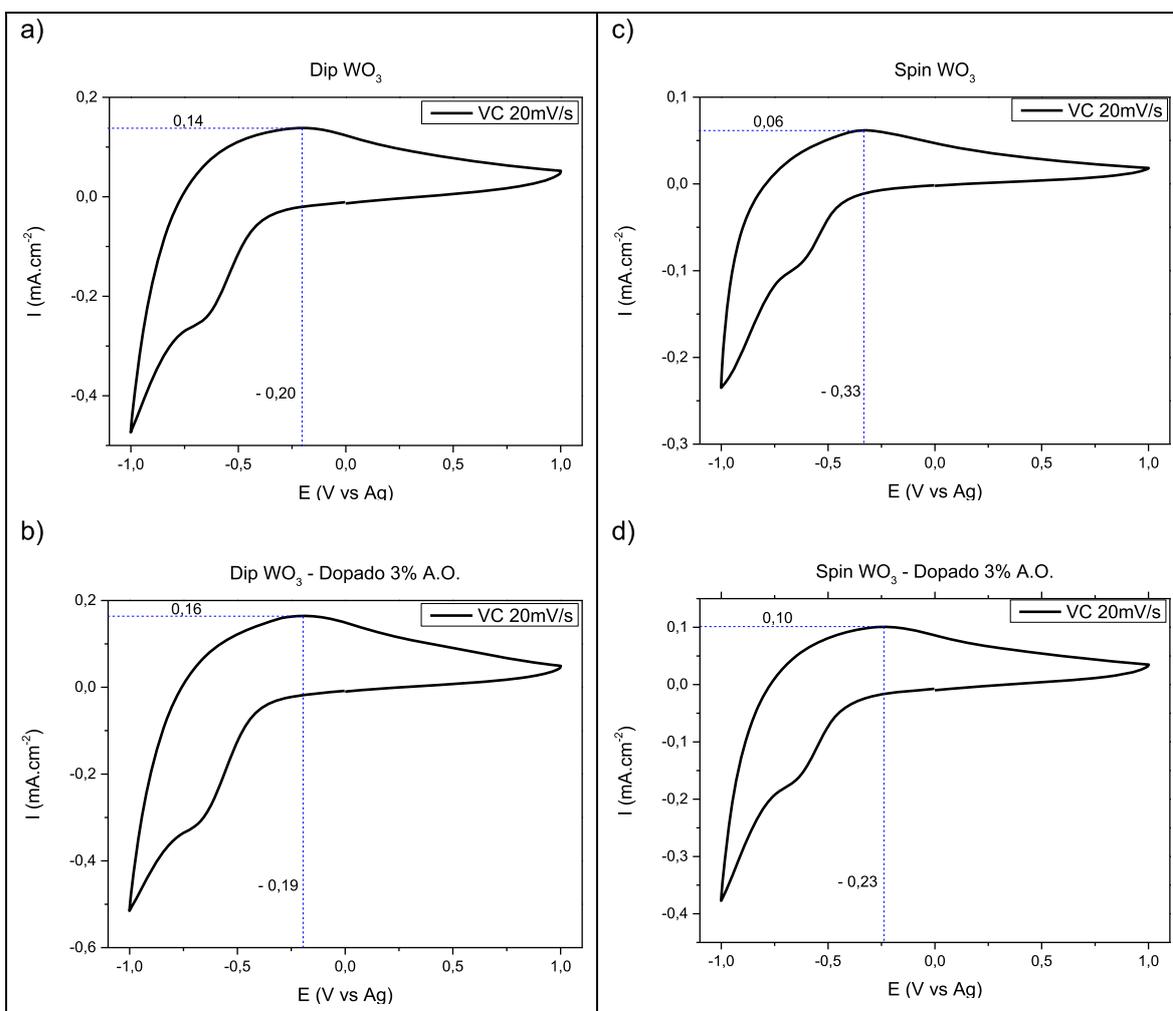


Figura 25: Voltametrias cíclicas - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

Comparando os gráficos, pôde-se ver a influência da dopagem sobre a densidade de corrente, pois teve um aumento nos valores dos picos de densidade de corrente anódica. O mesmo pode ser dito sobre a área das curvas de voltametria cíclica, mostrando a influência do ácido oxálico relacionada com a evidência dos picos. O que resulta em um aumento na densidade de carga, melhorando assim as características do filme fino.

5.2.4 Medidas de Estabilidade Cíclica

Entre os vários fatores que definem a qualidade das propriedades electrocrômicas de um material e determinam sua adequação para aplicações electrocrômicas, a estabilidade cíclica é um dos mais importantes. Para essa avaliação, o material é submetido a ciclos extensivos de carga e descarga, verificando sua capacidade de manter o mesmo nível de armazenamento e extração de íons após longos períodos (YUAN *et al.*, 2018).

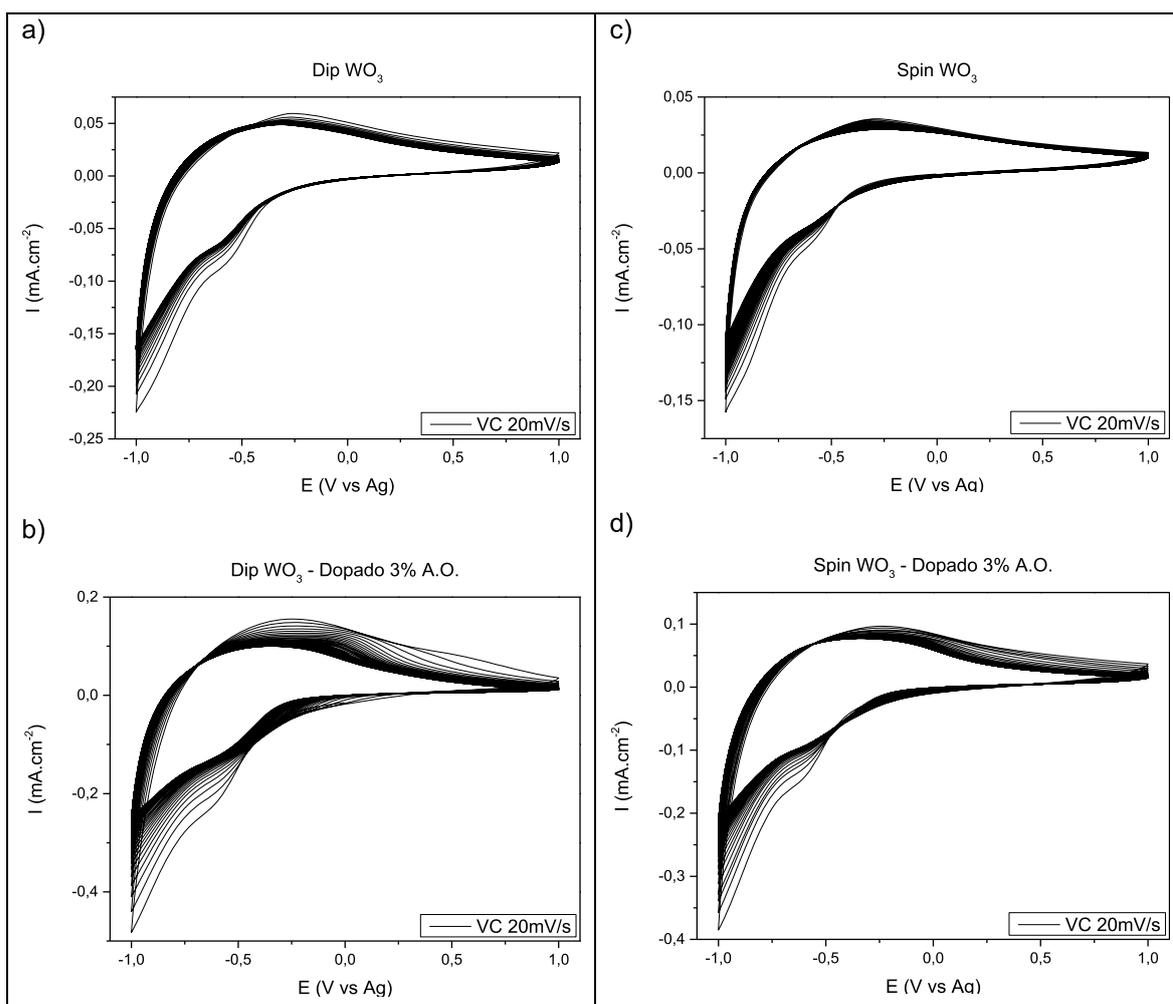


Figura 26: Voltamogramas para 50 ciclos - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

A Figura 26 mostra os voltamogramas obtidos para 50 ciclos de carga e descarga dos filmes finos de WO_3 puro e dos dopados com concentração de 3% de ácido oxálico, com diferentes técnicas de deposição. As medidas foram feitas em velocidade de varredura de 20 mV/s, com potenciais entre -1,0 V e +1,0 V.

Conforme o esperado, os voltamogramas apresentam o mesmo comportamento característico para todos os ciclos, com diminuição da área à medida em que a quantidade de ciclos aumenta.

Para uma melhor análise, a Figura 27 mostra os voltamogramas para o 2º, 25º e 50º ciclos de cada filme. Durante os ciclos, observa-se em todos os filmes uma redução na intensidade das correntes catódica e anódica, bem como um deslocamento do pico anódico para potenciais mais negativos. A análise dos voltamogramas revela uma perda de área mais acentuada entre os ciclos 2 e 25, enquanto entre os ciclos 25 e 50, essa perda é menos significativa.

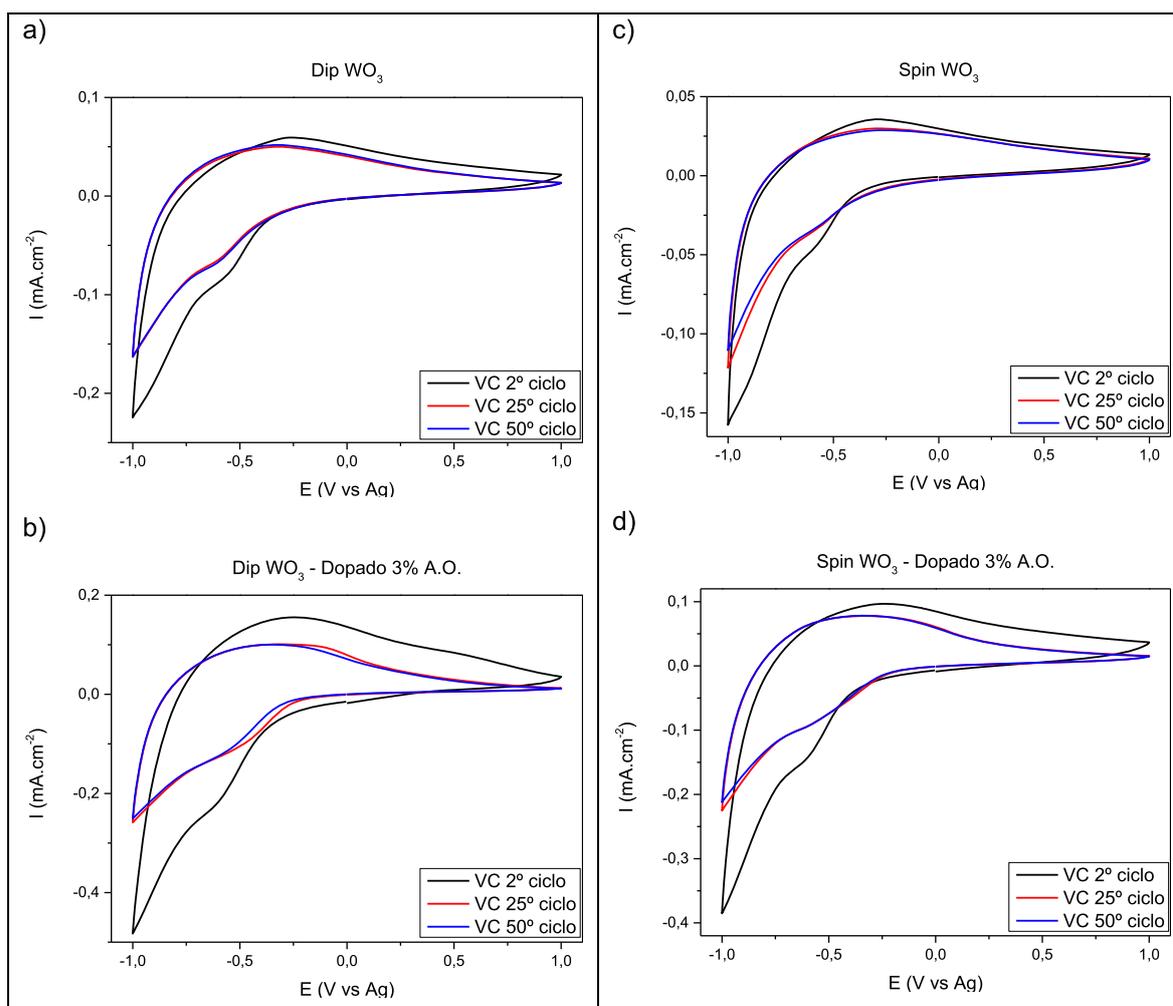


Figura 27: Voltamogramas do 2º, 25º e 50º ciclos - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

Para os filmes feitos pela técnica *dip-coating* não dopado e dopado, foram observados para o 2º ciclo pico de corrente anódica (I_{pa}) de 0,06 e 0,15 mA.cm⁻² respectivamente já para o 25º e 50º ciclos, obtiveram I_{pa} de 0,05 e 0,10 mA.cm⁻² respectivamente. Os filmes feitos pela técnica *spin-coating* não dopado e dopado, foram observados para o 2º ciclo I_{pa} de 0,03 e 0,09 mA.cm⁻² respectivamente já para o 25º e 50º ciclos, obtiveram I_{pa} de 0,02 e 0,07 mA.cm⁻² respectivamente.

A Figura 28 apresenta o comportamento dos picos de densidade de corrente anódica (I_{pa}) dos filmes em questão ao longo dos ciclos, as medidas foram analisadas a cada 10 ciclos.

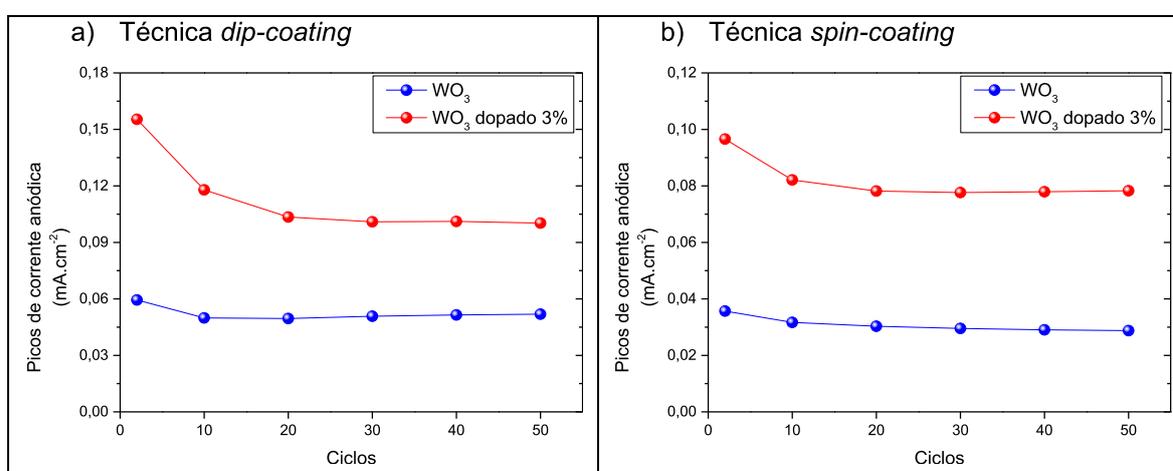


Figura 28: Picos de corrente anódica dos ciclos - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO₃ puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO₃ puro e *Dip* WO₃ dopagem 3%, b) *Spin* WO₃ puro e *Spin* WO₃ dopagem 3%

Todos os filmes foram submetidos a 50 ciclos no total. Observou-se ao longo das medidas que em geral, tivemos uma queda nos picos de corrente anódica até o 25º ciclo. A partir daí, tem-se uma estabilidade até o 50º ciclo, tanto nas correntes quanto nas áreas dos voltamogramas. Isso indica que os filmes estudados são estáveis. Outra análise é com relação ao efeito da dopagem, onde os filmes dopados tiveram maiores correntes e maiores áreas dos voltamogramas do que os não dopados, mostrando maior capacidade de densidade carga.

5.2.5 Estudo do Comportamento Difusional

Para o estudo do comportamento difusional dos filmes de WO₃, realizou-se medidas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura cíclica (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100mV/s). Conforme a velocidade de varredura aumenta, as curvas e os picos mostram uma melhor definição, como exibido na Figura 29.

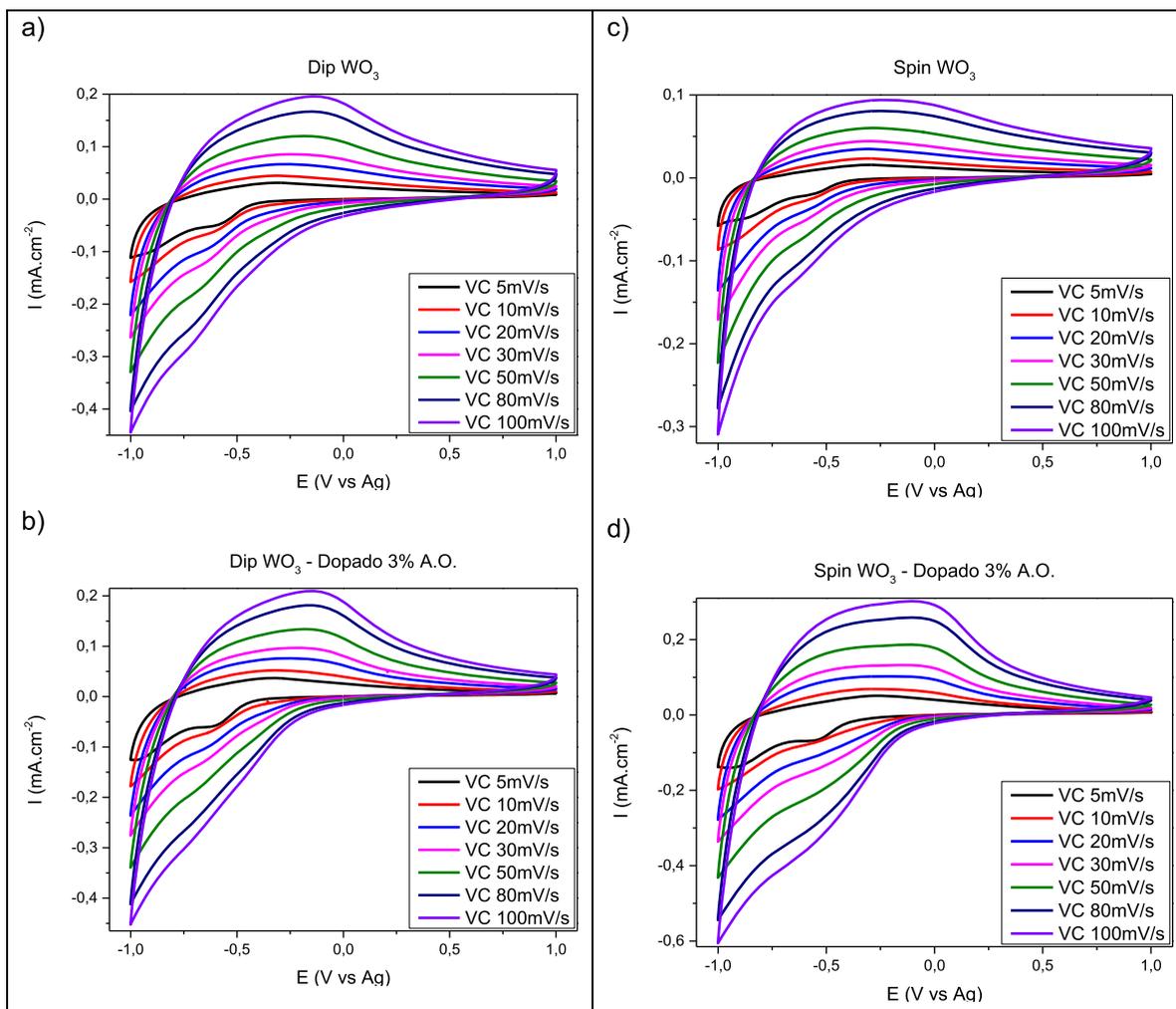


Figura 29: Voltamogramas para diferentes velocidades de varredura cíclica - técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

Conforme o esperado, os voltamogramas apresentam o mesmo comportamento característico em todas as velocidades, com aumento da área à medida em que a velocidade de varredura aumenta. Também é observado, que o aumento da velocidade gera um deslocamento da corrente catódica para valores mais negativos e da corrente anódica para valores mais positivos e, dos picos anódicos para potenciais mais positivos. O mesmo comportamento foi observado para os filmes de WO_3 puros e dopados para ambas as técnicas de deposição. Visando entender o comportamento de inserção/extração de íons na matriz do filme, foi realizada a análise da intensidade de corrente nestes picos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura cíclica.

Na Tabela 6, são apresentados os valores de intensidade dos picos anódicos (I_{pa}) para as diferentes velocidades de varredura cíclica.

Tabela 6: Intensidade dos picos anódicos em função das diferentes velocidades de varredura cíclica

Velocidade de varredura mV.s^{-1}	$(v)^{-1/2}$	i_{pa} WO_3 puro (<i>dip-coating</i>) mA.cm^{-2}	i_{pa} WO_3 dopado 3% (<i>dip-coating</i>) mA.cm^{-2}	i_{pa} WO_3 puro (<i>spin-coating</i>) mA.cm^{-2}	i_{pa} WO_3 dopado 3% (<i>spin-coating</i>) mA.cm^{-2}
5	2,23	0,03127	0,03689	0,0153	0,0498
10	3,16	0,04534	0,05161	0,0233	0,0698
20	4,47	0,0657	0,07609	0,0344	0,1034
30	5,47	0,08605	0,09738	0,0445	0,1324
50	7,07	0,12048	0,1334	0,0596	0,1857
80	8,94	0,16747	0,18097	0,0809	0,2591
100	10	0,19562	0,21042	0,0941	0,3013

A partir desses dados, plotou-se o gráfico para o pico de densidade de corrente anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura cíclica ($v^{1/2}$), conforme mostrado na Figura 30.

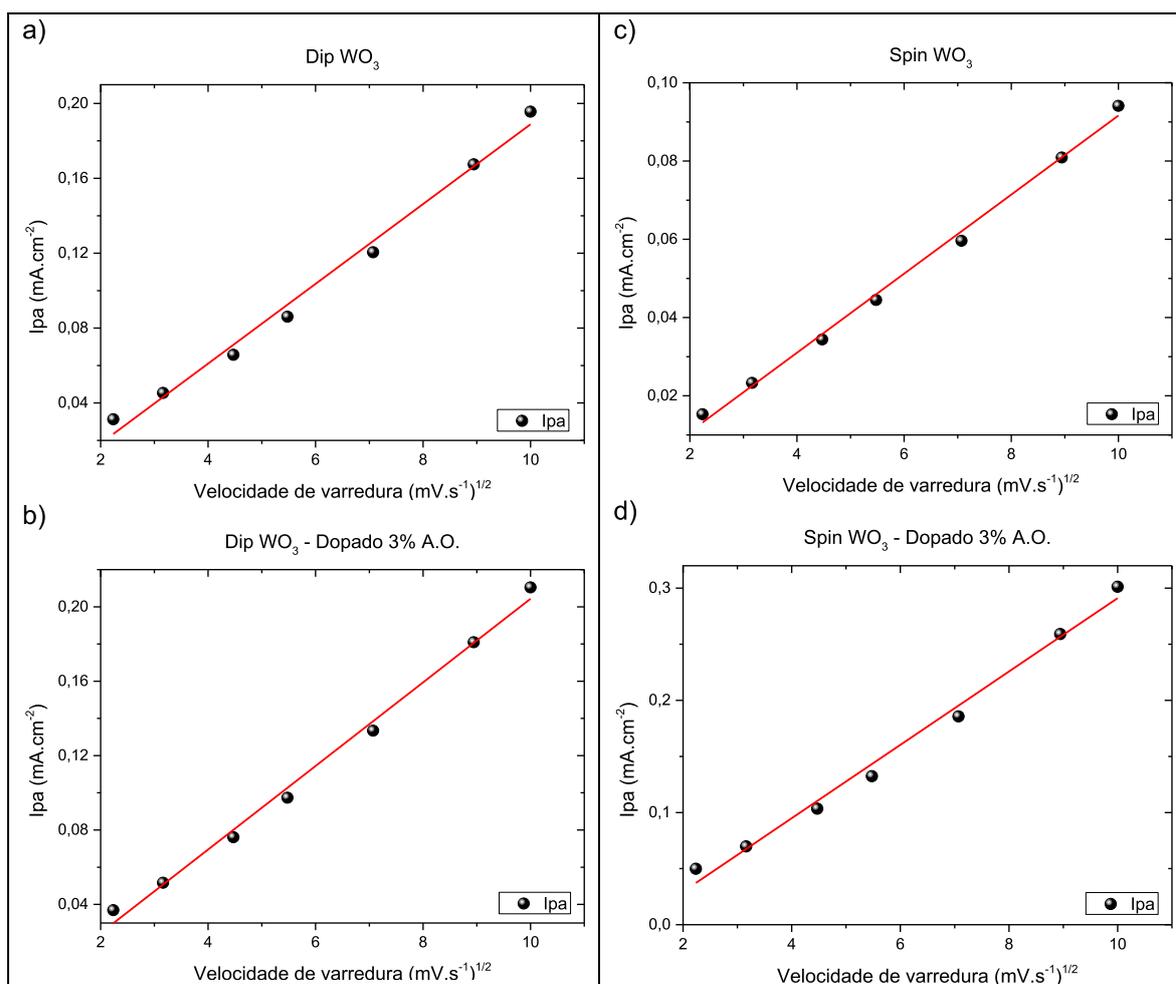


Figura 30: Picos de correntes anódicas em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($V^{1/2}$) - Técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

Uma vez que o comportamento dos picos se apresentam de forma linear, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível concluir que o processo de transporte de massa ocorre de forma difusional (AZEVEDO *et al.*, 2017).

5.2.6 Medidas pela Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente

É uma técnica que envolve a imposição de um degrau de potencial na célula, a qual chamaremos de PITT – *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*. Considerando o transporte unidimensional, o processo de difusão químico no sólido é descrito pela segunda lei de *Fick*:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (2)$$

Onde x é a distância entre o sólido e a interface eletrólito/eletrodo, C_A a concentração local, e D é o coeficiente de difusão químico. Este último é considerado ser independente da concentração em função tempo no intervalo de concentração molar de C_0 até C_s . As condições de contorno adequadas para tal experimento são:

$$C_A = C_0 \quad 0 < x < L, \quad t = 0 \quad (3)$$

$$C_A = C_s \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad x = L, \quad t > 0 \quad (5)$$

A equação 5 expressa que a condição das espécies eletroativas A , entre o sólido em $x = 0$ e a fronteira em $x = L$ é impermeável. Esta mesma condição serve se o eletrólito está em contato com ambos os lados do eletrodo planar, não havendo difusão através do centro do eletrodo. Então, pode-se escrever a expressão corrente tempo em termos de carga e espessura do eletrodo, como segue:

$$I(t) = \frac{QD^{1/2}}{L\pi^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{se } t < L^2/D \quad (6)$$

$$I(t) = \frac{2QD}{L^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad \text{se } t > L^2/D \quad (7)$$

Depois de cada salto de voltagem, a carga Q pode ser determinada pela curva $I(t)$.

As Figuras 31 e 32 apresentam as medidas de Titulação Potenciostática Intermitente (PITT), para filmes de WO_3 dopado com ácido oxálico e não dopado.

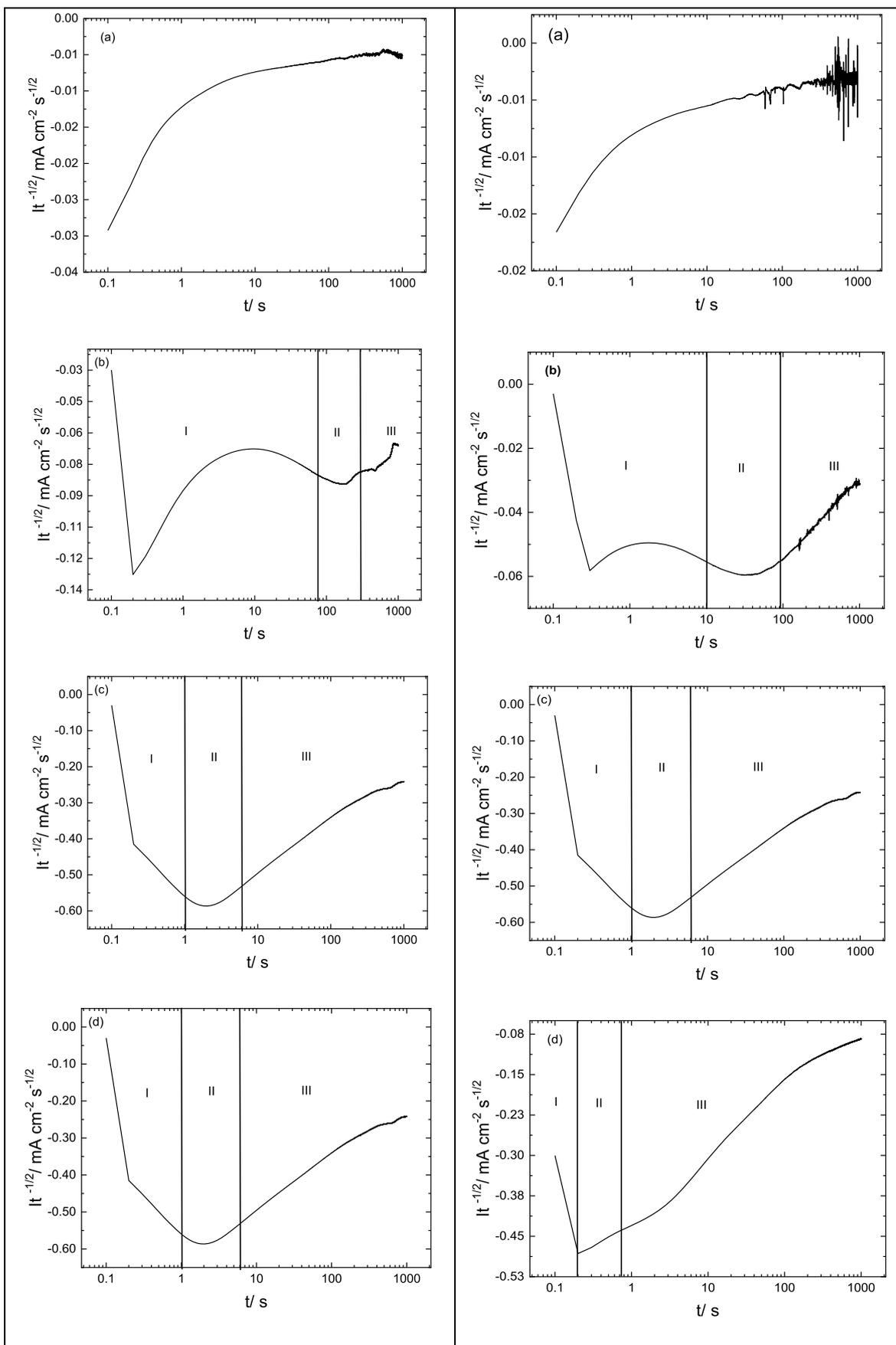


Figura 31: Titulação potenciostática ($It^{-1/2}$ vs t) do filme WO_3 – técnica por *dip-coating* (esquerda) e *spin-coating* (direita), a diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V e d) -1,0V

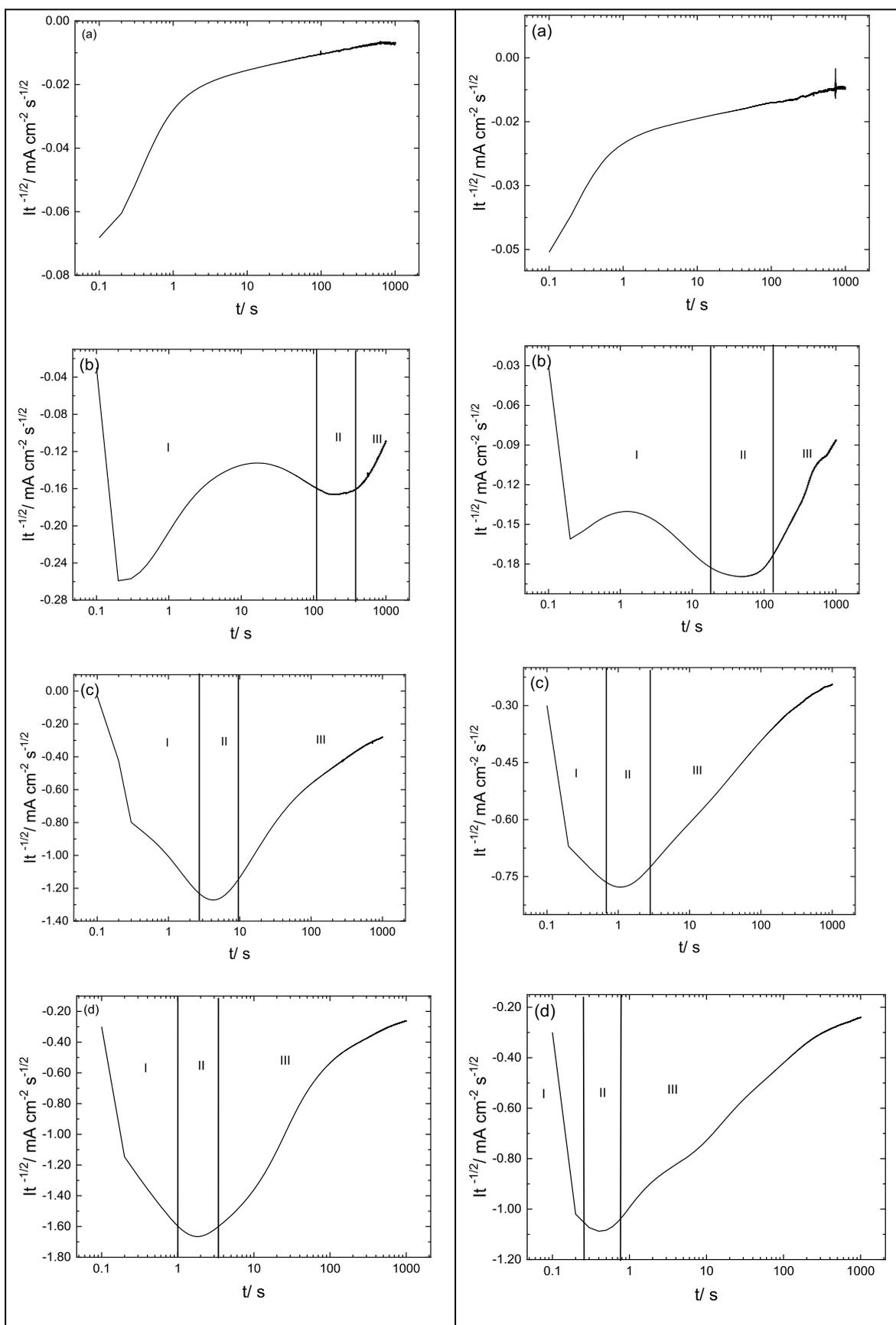


Figura 32: Titulação potencioestática ($It^{-1/2}$ vs t) do filme WO_3 dopado com ácido oxálico concentração 3% – técnica por *dip-coating* (esquerda) e *spin-coating* (direita), a diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V e d) -1,0V

Foram utilizados valores de potenciais catódicos (inserção de íons de lítio) de -0,3 V, -0,5 V, -0,8 V e -1,0 V, respectivamente. Estas caracterizações foram realizadas por duas técnicas de deposição diferentes, *dip-coating* e *spin-coating*.

Os dois gráficos apresentam três regiões distintas, são estas:

I – Transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito;

II – A região que representa o início da estabilidade, para ambas as medidas $Qt^{1/2}$ e $It^{1/2}$, esta região é denominada curva de *Cottrell*;

III – Desempenho difusional em um longo período de tempo para uma zona limitada.

Sendo comparadas as três áreas, pode-se ver a diferença entre os tempos. O processo ocorre muito mais rapidamente nas regiões I e II, antes do início do acúmulo dos íons de Li^+ . Resultando em um maior fluxo de íons para determinada região, e assim, um maior fluxo de carga (BOCKRIS, 1999). Agora, analisando o comportamento dos filmes, para um potencial catódico de -0,3 V, não se observa um processo difusional. Isso ocorre para os filmes dopados e não dopados, independente da técnica de deposição. A partir dos potenciais de -0,5 V até -1,0 V, observa-se um vale (*plateau*). Também se observa que para os filmes dopados com ácido oxálico, estes apresentam maior densidade de corrente, ou seja, um maior fluxo de carga em relação aos filmes de WO_3 não dopados. Este comportamento é mais evidente para filmes depositados pela técnica *dip-coating*, o qual indica o efeito da dopagem.

5.2.7 Medidas de Impedância

Para obter informações sobre a dinâmica dos íons intercalados e relacionar essas informações com as características eletroquímicas dos filmes a serem estudados, foi utilizada espectroscopia de impedância eletroquímica. As medições foram feitas nos filmes dopados e não dopados de ambas as técnicas de deposição. Os resultados destas medições, são mostrados nas Figuras 33 e 34. Foram aplicados diferentes potenciais de intercalação, valores de -0,3 até -1,0 V. Os dados obtidos mostram parte dos semicírculos não bem definidos em frequências superiores a poucos kHz. Nas frequências baixas e intermediárias, são observadas retas (comportamento difusional). Além disso, pode-se observar nestas figuras, que para potenciais aplicados de -0,3 a -0,5 V, os filmes apresentaram semicírculos maiores do que comparado aos dados obtidos após aplicação de -0,8 e -1,0 V.

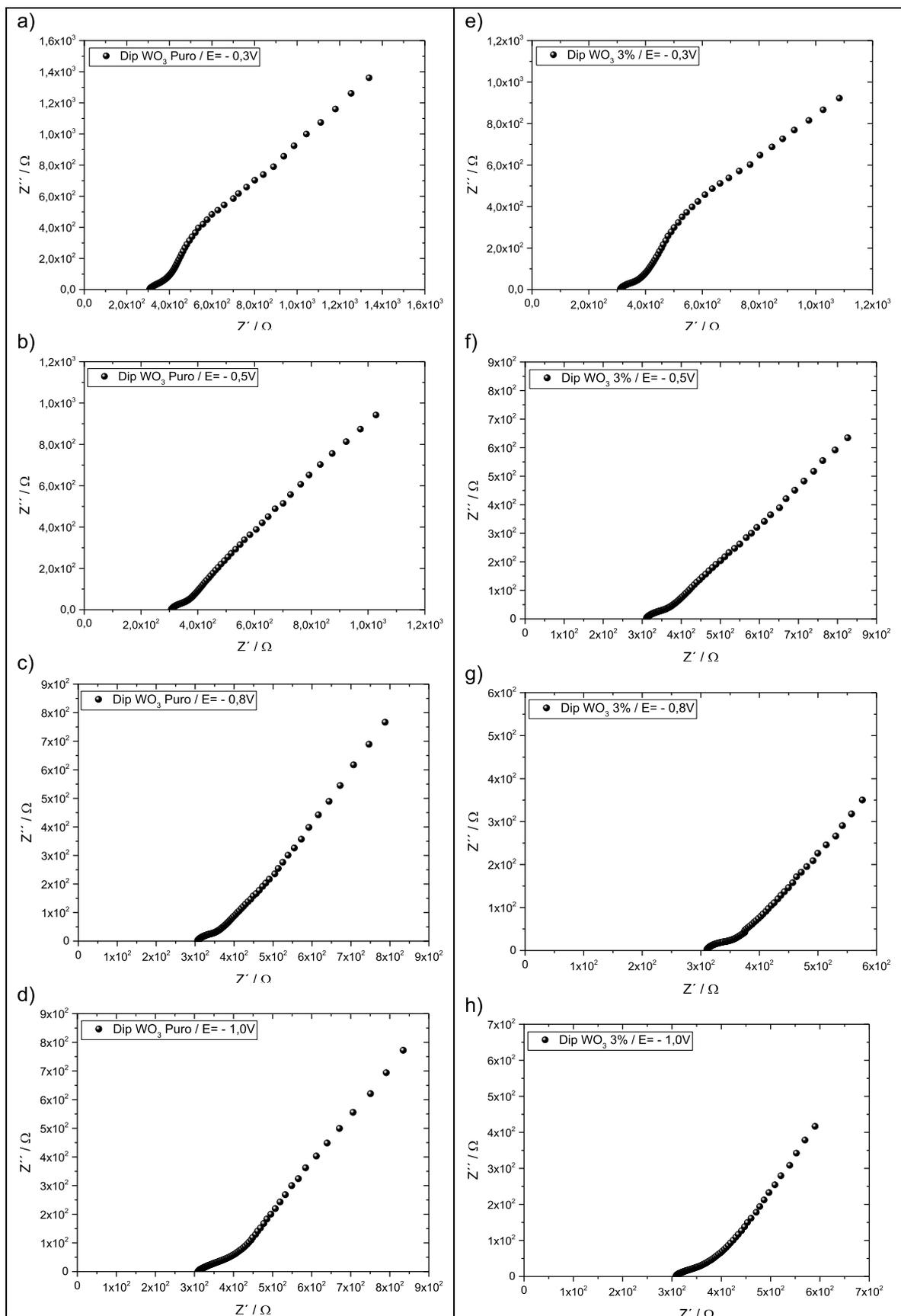


Figura 33: Medida de Impedância (Nyquist) – técnica *dip-coating* para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%, para os diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V, d) -1,0V, e) -0,3V, f) -0,5V, g) -0,8V, h) -1,0V

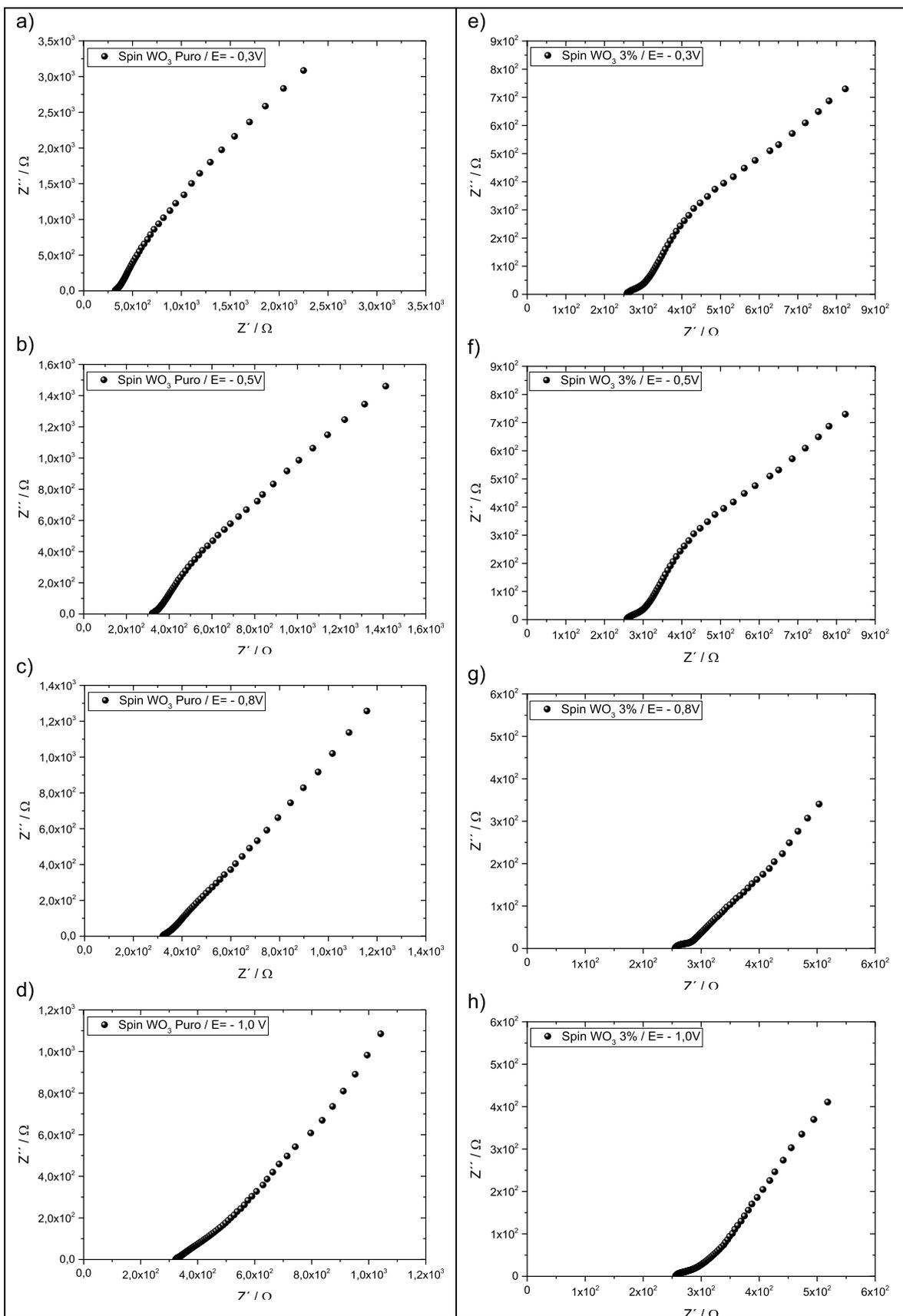


Figura 34: Medidas de Impedância (Nyquist) – técnica *spin-coating* para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%, para os diferentes potenciais: a) -0,3V, b) -0,5V, c) -0,8V, d) -1,0V, e) -0,3V, f) -0,5V, g) -0,8V, h) -1,0V

Para analisar essas curvas de impedância foi utilizada uma abordagem de circuito equivalente, o que resultou em um diagrama de *Nyquist* mostrado na Figura 35. Para um sistema ideal, isso pode ser representado em um gráfico de *Nyquist* com um semicírculo e duas porções de linha reta, respectivamente, em ângulos de 45 e 0° em relação ao eixo Z". No presente caso, o circuito equivalente de *Randles* correspondente, possui uma resistência R não compensada do eletrólito e do eletrodo, e seu valor corresponde ao início do primeiro semicírculo. A ocorrência deste semicírculo pode ser explicada por dois elementos adicionais do circuito: R1 e CPE1, e pode ser atribuída ao processo de injeção de elétrons na interface ITO/WO₃. Esta explicação baseia-se no fato de que neste sistema, que não é ideal, existe uma pequena capacitância na interface, pois o contato não é perfeito. Uma interpretação semelhante foi sugerida por Sharma *et al.* (2002). A impedância correspondente ao segundo semicírculo é de transferência de carga, com dois componentes: R2 e CPE2, que surge com o aumento do potencial aplicado, ou seja, com o aumento da inserção de carga. Outro componente presente no circuito equivalente, é uma impedância difusional chamada de *Warburg*. O comportamento, não ideal, do WO₃ aqui estudado, se refletiu em retas em um ângulo diferente de 45 e 0° com o eixo Z". De fato, esta parte do gráfico em particular, para potenciais aplicados superiores a -0,5V, retrata o fenômeno de difusão controlada Zw, que é característico do efeito de espessura finita do filme. Com um potencial aplicado tão alto, a interface está essencialmente em equilíbrio e o gradiente de difusão limita a taxa de capacidade de carga do filme. O desvio angular mostra uma mudança de fase independente da frequência entre o potencial aplicado e a corrente resultante correspondente. Este desvio pode estar relacionado com a pequena heterogeneidade superficial ou rugosidade do filme, causando alguma dissipação extra de energia. Isto pode ser reafirmado pela morfologia superficial do filme ao longo do AFM, que evidenciou parâmetros de rugosidade observados na Tabela 7.

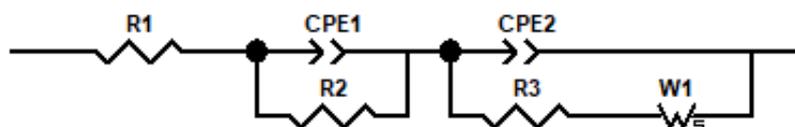


Figura 35: Circuito equivalente para interpretar o comportamento dos filmes de WO₃ dopado e não dopados preparados por *dip-coating* e *spin-coating*, respectivamente

5.3 Caracterizações Morfológicas por Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises da topografia de superfície dos filmes foram feitas por meio da técnica de microscopia de força atômica, onde é possível investigar as propriedades morfológicas dos filmes finos. A Figura 36 mostra as imagens tridimensionais de AFM dos filmes feitos pelas técnicas *dip-coating* e *spin-coating*, não dopados e dopados com ácido oxálico de concentração 3%. A área estudada foi de 10 x 10 μm .

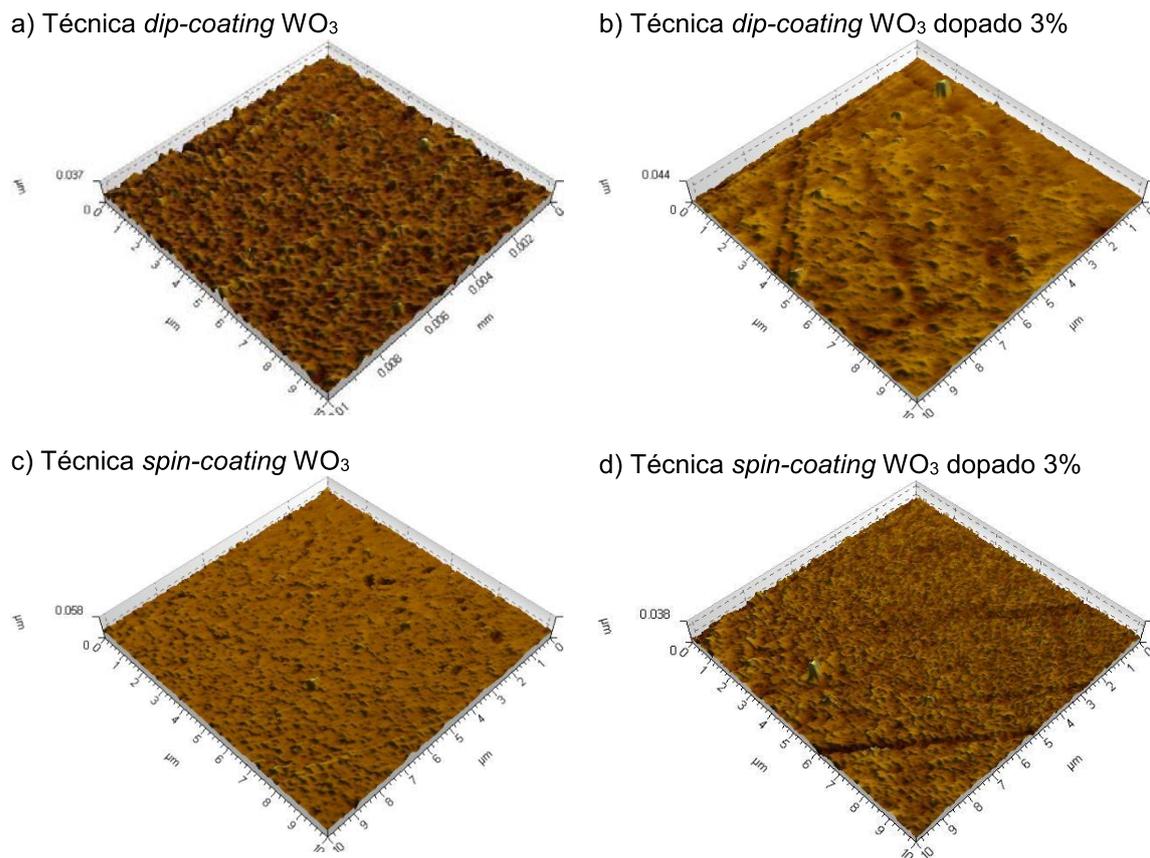


Figura 36: Imagens de AFM tridimensional com dimensões de 10 x 10 μm – técnica *dip* e *spin-coating* para filme de WO_3 puro e dopado com ácido oxálico concentração 3%

Todos os filmes apresentaram irregularidades de superfície, sendo que, os filmes não dopados (Figuras a, c) demonstram uma rugosidade mais áspera do que os dopados com ácido oxálico (Figuras b, d), em ambas as técnicas. Os filmes dopados, apesar de terem ressaltos significativas, mostram uma aparência de rugosidade mais uniforme em suas áreas. Através dos dados obtidos foi possível obter os valores da raiz quadrática média da rugosidade (RMS – *Root Mean Square*) para estes filmes. Os valores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de raiz quadrática média de rugosidade (RMS) para área de 10 x 10 μm

Filme	Técnica	RMS (nm)
WO ₃ puro	<i>Dip-coating</i>	3,05
WO ₃ dopado ácido oxálico 3%		2,11
WO ₃ puro	<i>Spin-coating</i>	2,37
WO ₃ dopado ácido oxálico 3%		2,14

É possível observar, que devido a dopagem da solução de WO₃ com ácido oxálico, ocorreu uma diminuição na rugosidade da superfície. Quanto menos rugoso, e conseqüentemente, mais homogêneo o filme for, maior será seu potencial de aplicação como dispositivo eletrocromico (WESTPHAL *et al.*, 2017).

5.4 Caracterizações Estruturais por Difração de Raios-X (DRX)

Corroborando o trabalho de Haritha (2023), os padrões de DRX de filmes finos de WO₃ e WO₃ dopado com ácido oxálico 3%, depositados em substratos de vidro ITO e com tratamento térmico a 500 °C por 1 hora, são apresentados na Figura 37. Os picos de difração associados ao substrato ITO, foram identificados e indexados em (211), (222), (400), (440) e (622), respectivamente. Observa-se que é possível perceber que o substrato é de natureza policristalina e cristalizam em uma estrutura cúbica (JCPDS: No. 71-2194) com pico predominante em (222) (VIEIRA *et al.*, 2013).

O padrão de DRX obtido para o filme WO₃ dopado e não dopado e preparados por *dip-coating* e *spin-coating* depositado em vidro ITO, foram identificados e indexados em (001), (200), (201) e (202), respectivamente. Estes picos estão associados a uma estrutura cristalina monoclinica de WO₃ (JCPDS: No. 83-0950) (PAIPITAK *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2018). Importante salientar, que o filme de WO₃ dopado com ácido oxálico 3% apresenta uma maior intensidade nos picos, tanto o preparado por *dip-coating*, como por *spin-coating*. Por outro lado, não foram observados picos referente ao ácido oxálico. Provavelmente pela baixa porcentagem de dopagem.

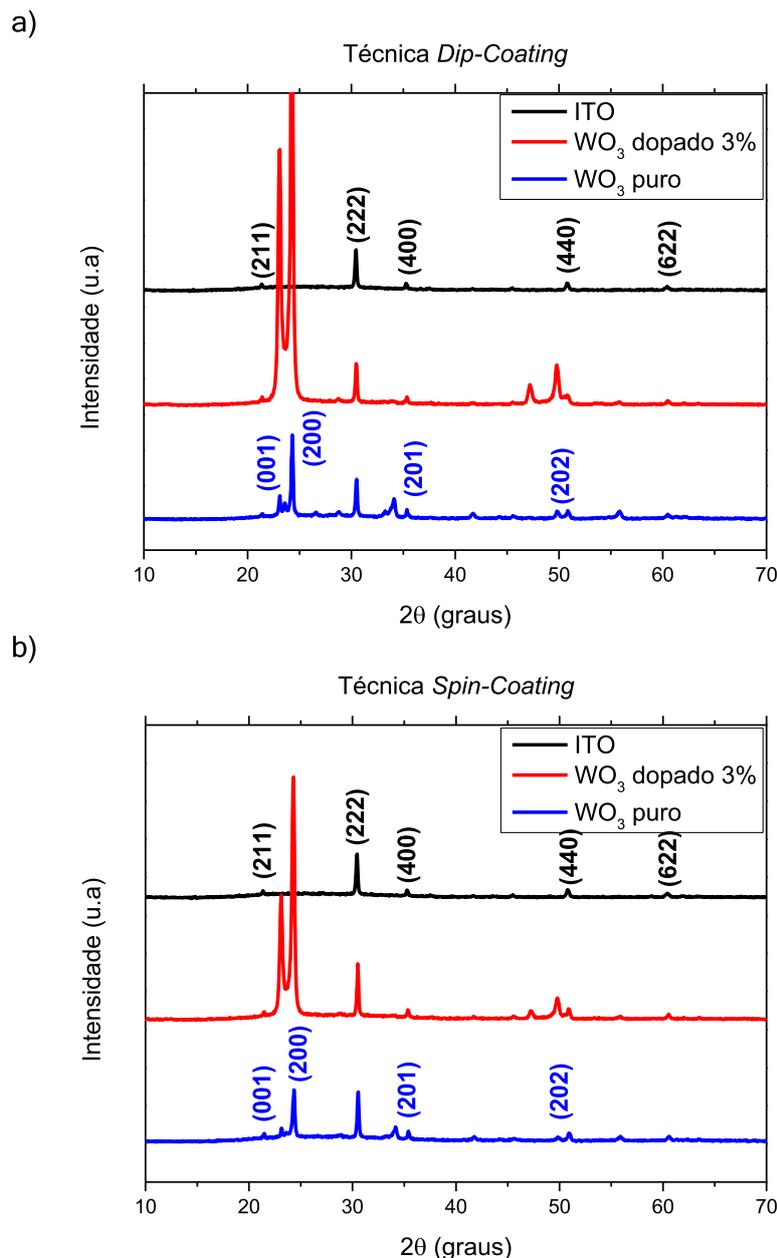


Figura 37: Difração de raios-X para filmes de WO_3 não dopados e dopados com ácido oxálico 3% preparados por: a) *dip-coating* e b) *spin-coating*

5.5 Caracterizações Ópticas por Espectroscopia UV-Vis

As medidas de transmitância dos filmes finos de WO_3 puro e dos dopados com concentração de 3% de ácido oxálico, foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 300 a 800nm. Essas medidas foram realizadas (*ex-situ*) nos filmes, antes e após a aplicação dos potenciais de -1,0 V por 60 segundos para a intercalação (estado colorido) e +1,0 V por 60 segundos para deintercalação (estado descolorido). Para melhor compreensão, analisou-se a transmitância para um determinado ponto dentro da faixa visível a olho nu, ou seja, para o comprimento de onda de 633nm, conforme mostram as curvas obtidas na Figura 38. Os valores de transmitância obtidos foram

utilizados para o cálculo da diferença de difusão (ΔT) equação 8.

$$\Delta T = T_{descolorido} - T_{colorido} \quad (8)$$

Onde T significa a transmitância, em porcentagem, da amostra no estado colorido ou descolorido.

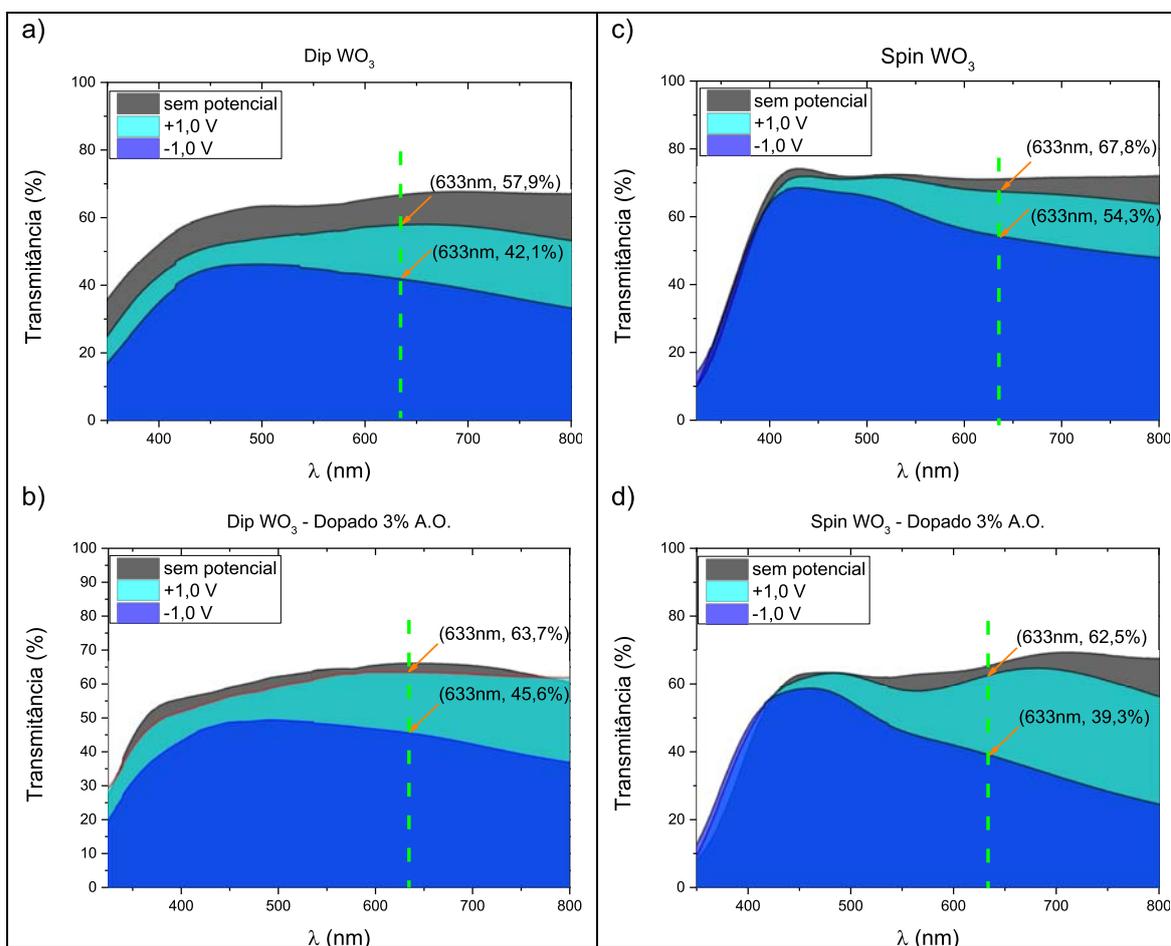


Figura 38: Medidas de Transmitância (*ex-situ*) dos filmes – técnicas *dip-coating* e *spin-coating* para filmes de WO_3 puro e com dopagem de 3% de concentração de ácido oxálico: a) *Dip* WO_3 puro, b) *Dip* WO_3 dopagem 3%, c) *Spin* WO_3 puro, d) *Spin* WO_3 dopagem 3%

Primeiramente, para o filme de WO_3 puro e o dopado feito pela técnica *dip-coating* (Figura 38a, 38b), observou-se uma diferença de transmitância (ΔT) de 15,8% e 18,1%, respectivamente. Já ao analisar o filme de WO_3 puro e o dopado feito pela técnica *spin-coating* (Figura 38c, 38d), o ΔT foi de 13,5% e 23,2%, respectivamente. Nota-se que nenhuma das análises demonstrou 100% de reversibilidade após a despolarização. A área em cinza apresenta uma pequena diferença partindo do processo inicial, porém, os filmes dopados em ambas as técnicas, mostraram maior diferença de transmitância (ΔT). E, por sua vez, uma maior reversibilidade dos filmes, comprovando uma melhor eficácia óptica (eletrocromica) para os filmes dopados. A

Figura 39, apresenta imagens digitais dos filmes de WO_3 dopados e não dopados para ambas as técnicas, após aplicação dos potenciais catódico (-1,0 V) colorido e anódico (+1,0 V) descolorido, por 60 segundos, respectivamente.

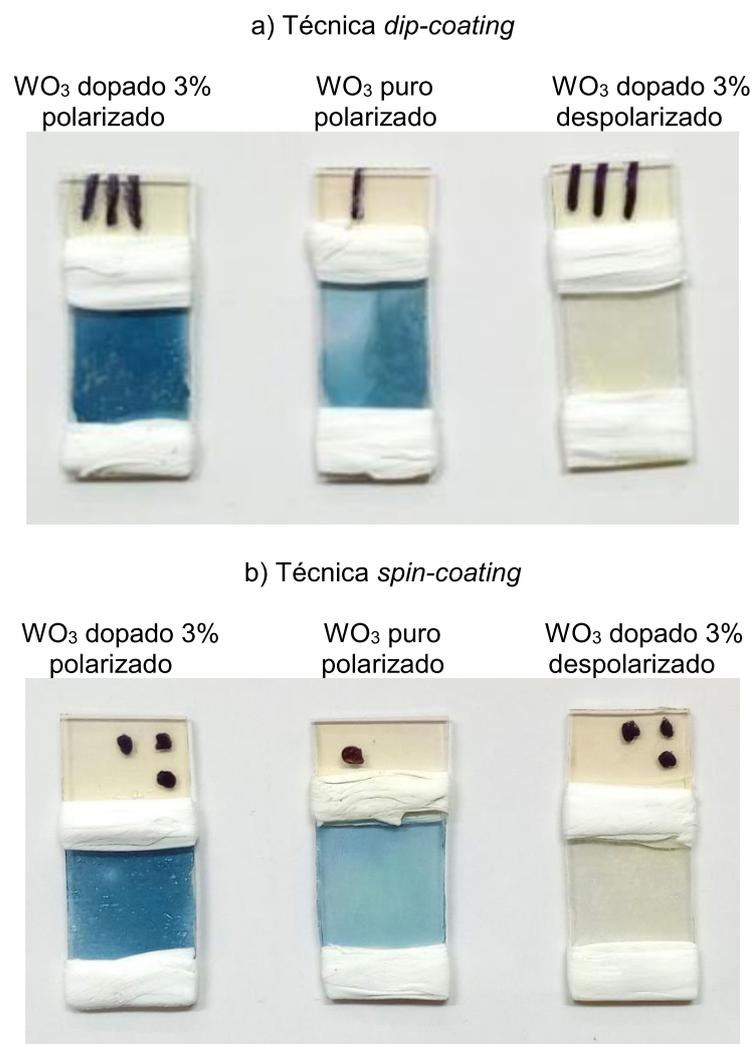


Figura 39: Imagens digitais dos filmes de WO_3 dopados e não dopados polarizados e despolarizados: a) Deposição pela técnica *dip-coating*, b) Deposição pela técnica *spin-coating*

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas, a preparação das soluções de WO_3 puro e dopados com ácido oxálico de concentrações 1%, 3% e 5% pelo processo sol-gel, bem como, analisadas as caracterizações dos filmes finos produzidos pelas técnicas de deposição *Dip-Coating* e *Spin-Coating*. Através destas análises, verificou-se uma possível aplicação dos filmes finos em dispositivos eletrocromicos, principalmente os filmes dopados com ácido oxálico de concentração 3%, pois apresentaram melhores resultados, além de possuir um processo simples e acessível de fabricação. Além disso, foi constatada a eficiência com apenas 1 camada de deposição, para ambas as técnicas aplicadas.

Eletroquimicamente, a incorporação da dopagem do ácido oxálico com concentração 3% à solução, mostrou melhoria em densidade de carga e de correntes anódicas e catódicas, apresentando uma melhor cinética. Pois, após aplicação de um potencial catódico (-1,0 V) e anódico (+1,0 V), o filme atinge mais rapidamente a máxima coloração e descoloração, causando diferenças de resultados entre os filmes dopados e não dopados. Mostrou melhora também, na reversibilidade de cargas inseridas e em tempos de inserção e extração das cargas. Além disso, foi possível ver a diferença causada pela dopagem na estabilidade cíclica dos filmes, tornando a dopagem do filme bastante satisfatória. Já quando são analisados resultados de transmitância, estes também se mostram úteis para utilização em dispositivos eletrocromicos, pois a diferença de transmitância os tornam mais escuros, causando menos passagem de luz e bloqueando mais os raios UV ao ambiente onde seria inserido. Estruturalmente, a dopagem e o tratamento térmico controlado, não provocam grandes alterações nos filmes, que continuam sendo classificados como cristalinos, sem mudanças significativas na transparência. No aspecto morfológico, a dopagem reduziu a rugosidade dos filmes, deixando-os mais homogêneos, resultando em variações de relevo que não apresentam diferenças visíveis. Portanto, é conclusivo que a dopagem de filmes de WO_3 com ácido oxálico, trouxe benefícios físico-químicos que anteriormente limitavam o uso do WO_3 , tornando-o mais adequado para aplicação como eletrodo de trabalho, em dispositivos eletrocromicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, C. Óxidos de metais de transição mistos e seus nanocompósitos: síntese e aplicação em sistemas de armazenamento de energia. **Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia)** - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.

ARSCOTT, S. The limits of edge bead planarization and surface levelling in spin-coated liquid films. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 30, n. 2, p. 025003, jan. 2020.

ARZAEI, N. A. *et al.* Cyclic voltammetry-A promising approach towards improving photoelectrochemical activity of hematite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 852, 2020.

ATAK, G.; GHORAI, S.; GRANQVIST, C.; NIKLASSON, G.; PEHLIVAN, İ. Cycling durability and potentiostatic rejuvenation of electrochromic tungsten oxide thin films: Effect of silica nanoparticles in LiClO₄ – Propylene carbonate electrolytes. **Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 250, 15 jan. 2023.

AVELLANEDA, C. O. A Diffusional Study of Electrochromical Effect and Electrointercalation of Li⁺ Ions in WO₃ Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 3, 2021.

AZEVEDO, C. F.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; MOURA, E. A.; LEMOS, R. M. J.; PAWLICKA, A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; PEREIRA, M.; AVELLANEDA, C.O. New Thin Films of NiO Doped with V₂O₅ for Electrochromic Applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.110, p. 30-35, 2017.

BAI, T.; LI, W.; FU, G.; ZHANG, Q.; ZHOU, K.; WANG, H. Dual-band electrochromic smart windows towards building energy conservation. **Journal Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells**, Vol. 256, 1 jul. 2023.

BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. Chromic Phenomena Technological Applications of Colour **Chemistry. 3 ed. Cambridge**, U.K.: Royal Society of Chemistry, 2020.

BANASZ, R.; WAŁĘSA-CHORAB, M. Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 389, p. 1–18, 2019.

BEN, Balanço energético nacional. Relatório síntese, ano base 2021. **Empresa de Pesquisa energética**, Rio de Janeiro, 2022.

BI, Z.; LI, X.; CHEN, Y.; ZHANG, S.; ZHU, Q. Bi-functional flexible electrodes based on

tungsten trioxide/zinc oxide nanocomposites for electrochromic and energy storage applications. **Electrochimica Acta**, 2020.

BOCKRIS, J. O'M.; Reddy, A. K. Ionics. 2. ed. New York: **Kluwer Academic**, 1999.

BOMMIENEEDI, L.; UPADHAY, N.; MINNES, R. Screen Printing: An Ease Thin Film Technique. In: SANKAPAL, B.; ENNAOUI, A.; GUPTA, R.; LOKHANDE, C. (Org) Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition. **Springer Publishing company Ltda**, Singapore, v.1, Cap. 11, jul. 2023.

CAPES Portal Periódicos. Disponível em: < <https://www-periodicos-capes-gov-br.ezl.periodicos.capes.gov.br/index.php?> > Acesso em 07 de abril de 2023.

CASSINI, D. A.; COSTA, S.; DUARTE, T. SÔNIA A. C.; KAZMERSKI, L. D. Estudo da Degradação em Módulos Fotovoltaicos de Filme Fino. **VIII Congresso Brasileiro de Energia Solar**, Fortaleza, 01 a 05 de junho. 2020.

CHAPI, S. Optical, electrical and electrochemical properties of PCL5/ITO transparent conductive films deposited by spin-coating – Materials for single-layer devices. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 3, p. 322–329, 2020.

CHIESA, G.; ZAJCH. Contrasting climate-based approaches and building simulations for the investigation of earth-to-air heat exchanger (eahe) cooling sensitivity to building dimensions and future climate scenarios in North America. **Energy and Buildings**, v. 227, 2020.

CHOLANT, C.M.; AZEVEDO, C.F.; CALDEIRA, I.; BALBONI, R.D.C.; MOURA, E.A.; WESTPHAL, T.M.; PAWLICKA, A.; BERTON, M.A.C.; GOMEZ, J.A.; AVELLANEDA, C.O. Li⁺ ions diffusion coefficient in V₂O₅:MoO₃ sol-gel films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.655 p.61-70, 2017.

DAI, X.; DENG, Y.; BRACKLE, C. H. V.; HUANG, J. Meniscus fabrication of halide perovskite thin films at high throughput for large area and low-cost solar panels. **Int. J. Extrem. Manuf.**, vol. 1, p. 022004-022018, 2021.

DEB, S. K. A Novel Electrophotographic System. **Applied Optics**, v.8, p.192-195, 1969.

DEB, S.K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. **Philosophical Magazine**, v.27, p.801-822, 1973.

DEB, S.K. Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.39, p.191-201, 1995.

DEB, S.K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for

electrochromic and related applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.92, p.245-258, 2008.

DEEPA, M. *et al.* Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol–gel derived amorphous electrochromic WO₃ films. **Electrochimica Acta**, v. 50, 2005.

EH, A.L.-S.; TAN, A.W.M.; MAGDASSI, S.; LEE, P.S. Recent advances in flexible electrochromic devices: prerequisites, challenges and prospects. **Energy Technology**, 2020.

EREN, E.; KARACA, G.Y.; KOC, U.; OKSUZ, L.; OKSU, A.U. Electrochromic characteristics of radio frequency plasma sputtered WO₃ thin films onto flexible polyethylene terephthalate substrates. **Thin Solid films**, v.634, p.40-50, 2021.

GE, C.; WANG, M.; XU, Z.; LIU, G.; QIAO, G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: effect of crystallinity. **Thin Solid Films**, 2020.

GOMES G. L.; GIOCONDO I. C. F. Energia Solar - um estudo sobre o futuro da geração de energia elétrica. **Revista Científica Acerte - ISSN 2763-8928**, v. 1, n. 5, 2021.

GU, X. *et al.* The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers. **Nat. Commun.**, vol. 9, no. 1, p. 1-16, 2020.

GUO, J.; MA, W.; ZHENG, Y.; CHEN, H.; SANG, Z.; YANG, D. Cation pre-intercalation and oxygen vacancies for synergistically enhanced high-rate and stability for zinc-ion batteries. **Elsevier, Journal Applied Surface Science**, v. 612, mar. 2023.

HAMANAKA, V. N. Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por blade-coating. **Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, Engenharia Elétrica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

HARITHA A. H.; ROZMA M.; DURAN A.; GALUSEK D.; VELAZQUEZ J. J.; CASTRO Y. Sol-gel derived ZnO thin film as a transparent counter electrode for WO₃ based electrochromic devices. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, DOI: 10.1016/j.bsecv.2023.08.002. Full text access Available online 22 September 2023.

KAFASHAN, H. X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Undoped and Se-Doped SnS Thin Films Using Scherrer's, Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 2, p. 1294–1309, 2019.

LE, S. *et al.* Enhanced reversible lithium storage property of Sn_{0.1}V₂O₅ in the voltage

window of 1.5–4.0 V. **Solid State Ionics**, v. 341, p. 115028, 2019.

LEE, S.L.; DESHPANDE, R.; JONES, K.M.; TO, B.; MAHAN, A.H.; DILLON, A.C. Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications. **Advanced Materials**, 2020.

LI, Y.; CHENA, S.; DUAN, W.; NAN, Y.; DING, D.; XIAO, G. Research progress of vanadium pentoxide photocatalytic materials. **Journal Royal Society of Chemistry**, vol. 13, jul. 2023.

LIU, Q.; HELÚ, M. A. B. WALCARIUS, A.; LIU, L. Visualization of working electrode reactivity from an electrochromic counter electrode. **Journal Elsevier, Electrochimica Acta**, Vol. 444, mar. 2023.

MARIZ, N. M. B. Componentes funcionais obtidos através de serigrafia. **Dissertação de Mestrado em Engenharia de Polímeros**, pela escola de Engenharia da Universidade do Minho, Braga, 2020.

MARQUES, L. F. Fabricação de fibras de alumina por extrusão a partir da rota Sol-Gel. **Trabalho de conclusão de curso, Tecnólogo em Materiais**, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2020.

MONDAL, S. *et al.* Thermally stable electrochromic devices using Fe(II)-based metallo-supramolecular polymer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 200, p. 110000, 2019.

MOURA, E. Propriedades eletrocromicas de filmes finos de V₂O₅ dopados com TiO₂. 2016. **Dissertação (Mestrado em Física)** - Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

OJSTRSEK, A.; JUG, L.; PLOHL, O. A Review of Electro Conductive Textiles Utilizing the Dip-Coating Technique: Their Functionality, Durability and Sustainability. **Polymers**, Oct, v. 14, 4713. 2022.

PAIPITAK, K., W. Techitdheera, S. Porntheeraphat, W. Pecharapa, Influence of Ti and Zn dopants on structural properties and electrochromic performance of Sol-Gel derived WO₃ thin films. **Energy Proc.**, 34, 2013.

PALAGONIA, S. M. *et al.* Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, p. 113170, 2019.

PATIL, G. Doctor Blade: A Promising Technique for Thin Film Coating. In: SANKAPAL,

B.; ENNAOUI, A.; GUPTA, R.; LOKHANDE, C. (Org) Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition. **Springer**, Cap. 12, Singapore, 2023.

PEIXOTO, R. B. Física do processo de deposição de filmes por spin coating. **Trabalho de Conclusão de Curso, Curso de Graduação em Física** do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, bacharelado em Física. Fortaleza, 2021.

RODRIGUES, M. P. Filmes finos eletrocromicos: simulação de processos difusionais. 2022, 106F. **Tese de Doutorado, Programa de PósGraduação em Ciência e Engenharia de Materiais**, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

SANFELICE, R. S.; PALVINATTO, A.; CORRÊA, D. Nanotecnologia aplicada a polímeros. **Editora Edgard Blücher Ltda.** São Paulo, 2022.

SANKAPAL, B.; ENNAOUI, A.; GUPTA, R.; LOKHANDE, C. Simple The Book Chemical Methods for Thin Film Deposition - Synthesis and Applications. **Springer Publishing Company Ltda**, Singapore, v.1, jul. 2023.

SANTOS, C. E. L. Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em óxidos metálicos, derivados de grafeno e dicalcogenetos de metais de transição para aplicações em armazenamento e geração de energia. **Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia de materiais e nanotecnologia** da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo. 2022.

SHARMA, N., Deepa, M., & Agnihotry, S. **Solid State Ionics**, 152, 873, 2002.

SILVA, G. G.; BRANDÃO, M. E. O. Energia solar fotovoltaica: Estudo sobre a matriz energética e também sobre os níveis de incidência solar no município de luziânia. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.8, n.1, p.2688-2702, jan. 2022.

SOLIMAN, H.M.A.; KASHYOUT, A.B.; NOUBY, M.S.E.; ABOSEHLY, A.M. Effect of hydrogen peroxide and oxalic acid on electrochromic nanostructured tungsten oxide thin films. **International Journal of Electrochemical Science**, 2021.

SUN, H.; WANG, W.; FAN, Q.; QI, Y.; XIONG, Y.; JIAN, Z.; CHEN, W. V2O5 nanobelts via a facile water-assisted strategy boosting electrochromic performance. **Elsevier: Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 155, mar. 2023.

TEIXEIRA, G. S. Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO₃) e suas propriedades eletrocromicas e de sensor de gás. **Trabalho de conclusão de curso**, apresentado a Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em

Engenharia Química. Araraquara, 2022.

VIEIRA, N. *et al.* Indium Tin Oxide Synthesized by a Low Cost Route as SEGFET pH Sensor. **Materials Research**, 16(5): 1156-1160, 2013.

WANG, Z. *et al.* Hierarchical structure WO₃/TiO₂ complex film with enhanced electrochromic performance. **Solid State Ionics**, 2020.

WEN, R.T.; ARVIZU, M.A.; GRANQVIST, C.G. Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-term durability and materials rejuvenation. **Surface & Coatings Technology**, 2021.

WESTPHAL, T. M. *et al.* Influence of the Nb₂O₅ doping on the electrochemical properties of V₂O₅ thin films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 790, p. 50–56, 2017.

YANG, M.; ZHAO, R.; ZHANG, S.; WANG, L.; ZHANG, Z.; NIU, C.; LY, Y. Facile synthesis of V₂O₅ films and devices exhibiting multicolor electrochromic properties. **Elsevier: Materials Science and Engineering B**, v. 292, 2023.

YUAN, J.; WANG, B.; WANG, H.; CHAI, Y.; JIN, Y.; QI, H.; SHAO, J. Electrochromic behavior of WO₃ thin films prepared by GLAD. **Applied Surface Science**, v.447, p.471-78, 2018.

ZHANG, Z.; SALAMATIN, A.; PENG, F.; KORNEV, K. G. Dip coating of cylinders with Newtonian fluids. **Elsevier: Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 502–513, fev. 2022.

ZHAO, Y., S. Balasubramanyam, R. Sinha, R. Lavrijsen, M.A.Verheijen, A.A. Bol, A. Bieberle-Hütter, Physical and chemical defects in WO₃ thin films and their impact on photoelectrochemical water splitting. **ACS Appl. Energy Mater**, 1, 2018.