

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



Tese de Doutorado

**FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS
DIFUSIONAIS**

Marco Paulsen Rodrigues

Pelotas, 2022

Marco Paulsen Rodrigues

**FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS
DIFUSIONAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Coorientador: Prof. Dr. Javier Gomez Romero

Coorientador: Prof. Dr. João Francisco Prolo Filho

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

R696f Rodrigues, Marco Paulsen

Filmes finos eletrocromicos : simulação de processos difusionais / Marco Paulsen Rodrigues ; Cesar Antonio Oropesa Avellaneda, orientador ; Javier Antonio Gomez Romero, João Francisco Prolo Filho, coorientadores. — Pelotas, 2022.

106 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Difusão de íons. 2. WO3. 3. Eletrocromismo. 4. Simulação. I. Avellaneda, Cesar Antonio Oropesa, orient. II. Romero, Javier Antonio Gomez, coorient. III. Prolo Filho, João Francisco, coorient. IV. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Marco Paulsen Rodrigues

**FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS
DIFUSIONAIS**

Tese enviada como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas

Banca examinadora:

Data da defesa: 27/06/2022

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda (Orientador) PPGCEM – UFPel.
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Leonardo C. Simon (University of Waterloo, Canada)
Doutor em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de Porto Alegre

Prof. Dr. Robson Da Silva Oliboni (PPGQ – UFPel)
Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Nadja Berenice Dias Da Costa (IFSul)
Doutora em Química pela Universidade Federal de Pelotas

Dra. Camila Monteiro Cholant (PPGCEM – UFPel)
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof. Dr. Matheus Meneghetti Ferrer (Suplente, PPGCEM – UFPel)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos.

Resumo

RODRIGUES, Marco Paulsen. **Filmes finos eletrocromicos: simulação de processos difusionais**. 2022, 106F. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades físicas e eletroquímicas relevantes ao processo de difusão de íons nos fenômenos eletrocromicos, especificamente em filmes finos de WO_3 . Para executar essa investigação, dividiu-se o trabalho em uma fase experimental e outra computacional. Por conseguinte, os resultados dessas etapas foram analisados comparativamente. A obtenção dos filmes foi realizada pelo processo sol-gel. Foram utilizadas diferentes velocidades para a imersão e emersão segundo a técnica de *dip-coating*. Variou-se também as temperaturas do tratamento térmico, objetivando realizar um estudo da influência dessas propriedades. Em seguida, para a caracterização eletroquímica das amostras foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria. A caracterização ótica, pela técnica de espectroscopia UV-vis, foi realizada simultaneamente à técnica de cronopotenciometria. Desta maneira, foi possível obter-se resultados inéditos relacionando a eletro-inserção de cargas à modificação das propriedades óticas nos filmes eletrocromicos. Quanto as caracterizações morfológicas, os grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Para inferir a estrutura cristalina dos filmes, empregou-se a técnica de difração de raios-x. Já para estudar suas características superficiais, aplicou-se a técnica de microscopia de força atômica. Pela alçada teórica-computacional, apresentou-se, pela primeira vez na literatura, dois novos modelos matemáticos para a solução analítica do problema de difusão química com coeficiente de difusão dependente da posição ou do tempo. Ambos os modelos e o código computacional desenvolvidos foram então validados por intermédio da comparação com os resultados experimentais. Após a comprovação de sua efetividade, os resultados computacionais serviram como base para conclusões quanto ao efeito de diferentes propriedades físicas e eletroquímicas, embasando recomendações visando à melhoria do desempenho de dispositivos eletrocromicos. Espera-se, portanto, que seja fornecida uma nova e aprimorada compreensão quanto a difusão de íons de lítio, promovendo um impacto positivo com potencial para se estender ao estudo de diferentes materiais e dispositivos, como baterias e células solares.

Palavras-chave: Difusão de íons; WO_3 ; Eletrocromismo; Simulação

Abstract

RODRIGUES, Marco Paulsen. **Electrochromic thin films: simulation of diffusion processes**. 2022, 106P PhD's Degree Thesis - Post-Graduate Program in Material Science and Engineering, Research and Graduate Degrees, Federal University of Pelotas 2022.

The present work aims to study the physical and electrochemical properties relevant to the ion diffusion process in electrochromic phenomena, specifically in WO_3 thin films. To complete this investigation, this thesis was divided into an experimental and a computational phase. The results of these steps were analyzed comparatively. The films were produced via the sol-gel process. Different speeds were used for immersion and withdrawal according to the dip-coating technique. The temperature of the heat treatment was also varied, aiming to study its influence. Then, for the electrochemical characterization of the samples, the techniques of cyclic voltammetry, chronocoulometry and chronoamperometry were used. The optical characterization, employing the UV-vis spectroscopy technique, was performed simultaneously with the chronopotentiometry technique. In this way, it was possible to obtain unprecedented results relating the electro-insertion of charges to the modification of optical properties in electrochromic films. As for the morphological characterizations, the functional groups present in the samples were identified by the Fourier transform infrared spectroscopy technique. To infer the crystalline structure of the films, the x-ray diffraction technique was used. To study its superficial characteristics, the technique of atomic force microscopy was applied. Regarding the theoretical and computational sphere, for the first time in the literature, two new mathematical models for the analytical solution of the problem of chemical diffusion with diffusion coefficient dependent on position or time were presented. Both models and the computational code were then validated through comparison with experimental results. After proving their efficacy, the computational results served as a basis to explain the effect of different physical and electrochemical properties, supporting guidelines aimed at improving the performance of electrochromic devices. It is therefore expected that a new and improved understanding of the diffusion of lithium ions will be provided, promoting a positive impact with the potential to be extended to the study of different materials and devices, such as batteries and solar cells.

Key words: Ionic diffusion; WO_3 ; Electrochromism; Simulation

Lista de figuras

Figura 1: Representação de um dispositivo eletrocromico.....	19
Figura 2: Diagrama de bandas de um semicondutor puro.....	21
Figura 3: Estrutura cristalina do WO_3	25
Figura 4: Representação esquemática das etapas da preparação dos filmes de WO_3	28
Figura 5: Etapas do processo de Dip-Coating.....	29
Figura 6: Célula eletroquímica.....	30
Figura 7: Domínio do problema homogêneo de difusão química conforme o modelo I.....	34
Figura 8: Domínio do problema de difusão química espacialmente heterogêneo.....	44
Figura 9: Domínio do problema de difusão química com coeficiente de difusão variando discretamente entre regiões temporais.....	47
Figura 10: Cronoamperometrias para filmes com 1 camada, tratados termicamente por uma hora: análise da influência da velocidade de deposição.....	55
Figura 11: Cronoamperometrias para filmes depositados a $v = 120$ mm/s: análise da influência do número de camadas e duração do tratamento térmico.....	56
Figura 12: Cronocoulometrias para filmes com uma camada de deposição, tratados termicamente por uma hora: análise da velocidade de deposição.....	57
Figura 13: Cronoamperometrias para filmes depositados a $v = 120$ mm/s: análise da influência do número de camadas e da duração do tratamento térmico.....	58
Figura 14: Cronocoulometria para um filme dopado com 5% de Li^+	60
Figura 15: Voltamogramas cíclicos de filmes de uma camada durante a intercalação/de-intercalação de (Li^+, e^-) , (Na^+, e^-) e (K^+, e^-)	61
Figura 16: Cronocoulometrias obtidas durante a intercalação/de-intercalação de (Li^+, e^-) , (Na^+, e^-) e (K^+, e^-)	61
Figura 17: Resultados simulados para o perfil de concentrações.....	64
Figura 18: Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20s: caso 1.....	65
Figura 19: Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20s: caso 2.....	65
Figura 20: Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20s: caso 3.....	66
Figura 21: Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20s: caso 4.....	66
Figura 24: Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão aumentando no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.....	69
Figura 25: Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão diminuindo no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.....	70
Figura 26: Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão variando no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.....	71

Figura 27. Fitting de cronocoulometria para velocidade de deposição de 120mm/s e tratamento térmico de uma hora: Modelo I.....	72
Figura 28. Fitting de cronocoulometria para velocidade de deposição de 120mm/s e tratamento térmico de uma hora: comparação entre o Modelo I e o Modelo III.....	74
Figura 29. Modelo III dividido em 600 regiões; a) cronocoulometria, b) perfil de densidade de cargas e c) variação da espessura.....	75
Figura 30. Perfis experimentais e teóricos de densidade de corrente e absorbância para filmes finos de WO ₃ compostos por uma camada (a) e quatro camadas (b).....	76
Figura 31. Voltametria cíclica e medidas de absorbância para filmes finos de WO ₃ compostos por a) uma camada e b) duas camadas.....	78
Figura 32. Transmitância de filmes finos de WO ₃ compostos por uma 1 (a) e b) 4 camadas.....	79
Figura 33. Parâmetros ópticos para um comprimento de onda de 633 nm de filmes finos de WO ₃ compostos por uma camada (a) e 4 camadas (b).....	79
Figura 34. Esquema do método de envelope.....	80
Figura 35. Resultados experimentais para absorbância versus densidade de carga para filmes finos de WO ₃	83
Figura 36. Perfil teórico de absorbância vs densidade de carga para filmes finos de WO ₃ compostos por uma, duas e quatro camadas.....	87
Figura 37. Resultados compilados para os filmes de WO ₃	88
Figura 38. Cores e parâmetros colorimétricos dos filmes de WO ₃ com 1 camada e 4 camadas nos estados polarizado e despolarizado.....	89
Figura 39. Diagramas CIE de cromaticidade para os filmes com a) 1 camada e b) 4 camadas nos estados polarizado e despolarizado.....	90
Figura 40. Difratogramas de raios X do (a) substrato de ITO/vidro e filmes finos de WO ₃	91
Figura 41. Difratogramas de raios X do pó de PTA com diferentes durações de tratamento térmico a 240°C.....	93
Figura 42. Resultados de FTIR para o pó de ácido peroxotungstico.....	94
Figura 43. Resultados de FTIR para os filmes finos de ITO/vidro/WO ₃	96
Figura 44. Resultados AFM para ITO/substrato de vidro (a) e filmes de WO ₃ com 1 (b), 2 (c) e 4 (d) camadas.....	98

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Breve revisão histórica do estudo do fenômeno eletrocromico	19
3.2 Causas do efeito eletrocromico	20
3.2.1 Transições eletrônicas em átomos e íons.	21
3.2.2 Elétrons em bandas de energia, como ocorre em metais e semicondutores.....	21
3.2.3 Centros de cor.....	23
3.2.4 Modelo de valência mista	23
3.3 Aspectos da reação eletrocromica	24
3.3.1 Estrutura cristalina do WO_3	25
3.3.2 Influência da dopagem	26
4. METODOLOGIA DA PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 Preparo do Sol-Gel de WO_3	28
4.2 Deposição dos Filmes.....	29
4.3 Medidas Eletroquímicas	30
4.3.1 Voltametria Cíclica	31
4.3.2 Cronocoulometria e Cronoamperometria	32
4.3.3 Análises óticas e cronopotenciometricas.....	33
4.3.4 Caracterizações estruturais, morfológicas e superficiais.....	33
5. METODOLOGIA DA PARTE TEÓRICO COMPUTACIONAL	34
5.1 Modelo I: com coeficiente de difusão constante no tempo e no espaço. 34	
5.1.1 Equação regente do fenômeno de difusão e condições de contorno 34	
5.1.2 Preparação do problema: separação dos regimes permanentes e transiente.....	35
5.1.3 Abordagem da parte permanente do problema.....	36
5.1.4 Aplicação do método de separação de variáveis	37
5.1.5 Aplicação das condições de contorno para a obtenção dos parâmetros. 38	

5.1.6	Determinação dos coeficientes A_m pelas propriedades de séries de Fourier	40
5.1.7	Cálculo das expressões dos principais parâmetros eletroquímicos.....	41
5.2	Modelo II: com coeficiente de difusão dependente da posição.	43
5.3	Modelo III: com coeficiente de difusão variável no tempo. .	47
5.4	Metodologia utilizada para o ajuste de curvas.	51
5.5	Modelo matemático dos estudos colorimétricos	53
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
6.1	Análise dos parâmetros de preparação dos filmes.....	55
6.1.1	Cronoamperometrias.....	55
6.1.2	Análise dos parâmetros de preparação por cronocoulometrias.	56
6.1.3	Observações quanto às voltametrias	58
6.1.4	Influência da dopagem com Lítio.....	59
6.2	Influência da intercalação de diferentes íons nas propriedades electrocrômicas.....	60
6.2.1	Voltametrias cíclicas para pares de íons Li^+, e^- , Na^+, e^- e K^+, e^-	60
6.2.2	Cronocoulometrias durante a intercalação dos pares de Li^+, e^- , Na^+, e^- e K^+, e^- .	61
6.3	Resultados das simulações computacionais para os perfis de concentração	63
6.3.1	Considerações numéricas.....	63
6.3.2	Modelo I: Simulação do perfil de concentrações	64
6.3.3	Comparação do Modelo I com o Modelo II.....	65
6.3.4	Comparação do Modelo I com o Modelo III.....	67
6.3.5	Resultados teóricos para a densidade de carga para o coeficiente de difusão constante.	72
6.3.6	Modelo III: resultados teóricos para a densidade de carga.	74
6.4	Caracterizações óticas in situ	76
6.4.1	Cronoameperometrias e espectroscopias UV-Vis in situ.....	76
6.4.2	Voltametria Cíclica e Medições de Absorbância in situ	77
6.5	Análise de parâmetros electrocrômicos: espectro de transmitância e eficiência electrocrômica.....	78
6.5.1	Espectroscopia UV-Vis.....	78

6.5.2	Análise da densidade ótica, eficiência eletrocromica e espessura	82
6.6	Análise colorimétrica dos filmes de WO_3	89
6.7	Caracterização estrutural por difração de raios X	90
6.8	Caracterização morfológica por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	94
6.9	Caracterização topológica por microscopia de força atômica	97
7.	CONCLUSÃO	99
8.	REFERÊNCIAS	101

Lista de símbolos e abreviaturas

H ₂	Hidrogênio Molecular
WO ₃	Trióxido de Tungstênio
WO ₆	Trióxido (Oxo) de Tungstênio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio
NiO _x	Óxidos de Níquel
IrO _x	Óxidos de Irídio
CoO _x	Óxidos de Cobalto
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> [Óxido de Índio dopado com Estanho]
Li ⁺	Íon de Lítio
e ⁻	Elétron
Ti	Titânio
V	Vanádio
O	Oxigênio
Zn	Zinco
E _G	Energy Gap [Lacuna de Energia]
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
<i>L</i>	Espessura da camada de filme fino (cm)
<i>D</i>	Coeficiente de difusão (cm ² s ⁻¹)
<i>C</i>	Concentração de intercalante (em mol.cm ⁻³)
<i>J</i>	Fluxo (mol.cm ⁻² s ⁻¹)
<i>t</i>	Coordenada referente à variável temporal (s).
<i>x</i>	Coordenada referente à variável espacial na direção <i>i</i> (cm)
<i>Q_e</i>	Carga extraída no filme eletrocromico.

Q_i	Carga inserida no filme electrocrômico.
H ⁺	Íon de Hidrogênio.
K ⁺	Íon de Potássio.
PC	Carbonato de Propileno
DRX	Difração de Raios-x
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> – Microscopia de força atômica
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

1. INTRODUÇÃO

Os materiais aptos a sofrerem modificações ópticas por variações em sua transmitância são referidos como cromogênicos (Ashrit, 2017). Os fatores causadores das mudanças são específicos para cada tipo de material, definindo sua categorização: materiais fotocromicos são sensíveis a radiação ultravioleta; termocromicos, à variação da temperatura; gasocromicos, à exposição a um gás oxidante; e eletrocromicos, ao estímulo elétrico. Entre esses, materiais eletrocromicos permitem maior controle de alterações ópticas e possuem maior variedade de aplicações (Granqvist, 2015).

O fenômeno do eletrocromismo é caracterizado pela modificação reversível da cor e das propriedades ópticas de um material pela ação de uma carga elétrica (Granqvist, *et al.*, 2018). Sua primeira observação foi realizada por Deb em 1973 (Deb, 1973) em filmes de WO_3 evaporados termicamente. Em seguida, foi constatado por Crandall e Faughnan (1975) em um filme de WO_3 submerso em uma solução diluída de ácido sulfúrico. Desde então, o estudo desse fenômeno tem revelado benefícios.

Os empregos desses materiais são dados, conforme Granqvist (2015), em janelas inteligentes, espelhos de refletância variável, displays de informação, onde otimizam as propriedades de visualização, e superfícies de emitância variável, muito utilizadas em veículos espaciais, onde a troca de calor por radiação é dominante. A funcionalidade desses dispositivos é muitas vezes garantida através da integração sobre diferentes superfícies dos materiais eletrocromicos na forma de filmes finos de óxidos de metais de transição.

No caso das janelas inteligentes, são incorporados materiais cromogênicos com propriedades fotocromicas, termocromicas e eletrocromicas (Assimakopoulos *et al.*, 2007). A capacidade proporcionada de regular a luminosidade incidente em diversos tipos de ambientes gera uma série muito ampla de benefícios, entre as quais se destacam principalmente o aumento do conforto térmico, a proteção pessoal pela barragem de radiação solar e finalmente o gerenciamento da carga térmica, capaz de acarretar em uma significativa redução dos gastos em controle da temperatura e na redução das emissões de CO_2 (Granqvist, *et al.*, 2018; Baldassarri, Shehabi, Asdrubali, & Masanet, 2016) (Piccolo; Simone, 2015; Dussault; Gosselin, 2017; Cannistraro;

Castelluccio; Germanò, 2018). Portanto, a aplicação de janelas inteligentes pode fornecer diversos benefícios do ponto de vista energético, ambiental e biológico em âmbitos diversos, como no ambiente urbano, em casas e edifícios, no setor industrial, através da redução de gases tóxicos e do consumo de energia, e até mesmo no setor agrícola, onde o controle da radiação solar possui imensa importância.

Ademais, a aplicação desses materiais em lentes oftálmicas e visores de capacetes protege aos olhos de radiação e alta luminosidade (Granqvist, *Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices*, 2015), além de melhorar a visibilidade. Esses efeitos se traduzem em ganhos de segurança principalmente no âmbito dos meios de transporte, onde os espelhos de refletância variável possuem emprego. Ademais, realça-se a aplicação dos materiais eletrocromicos em painéis de energia solar.

Em vista de tantas vantagens, diversos autores têm dedicado seus esforços para o estudo desses materiais, e, conforme mais utilizações são reveladas, a atenção da comunidade científica permanece crescendo. Dessa forma, o efeito eletrocromico já foi descoberto em muitos materiais orgânicos e inorgânicos, especialmente em óxidos de metais de transição. Contudo, nenhum foi tão amplamente estudado como o trióxido de tungstênio (WO_3) (Granqvist, 2015).

Portanto, vários modelos foram propostos para explicar o eletrocromismo nesse material. O primeiro foi proposto por Deb (1973), e se fundamenta no conceito de centros de cores. Já o modelo explorado por Schirmer *et al.* (1977) se baseia no efeito produzido quando elétrons injetados interagem com um defeito na matriz. Outro, descrito por Hashimoto e Matsuoka (1991), propõe que alteração de cor seja consequência da transição dos elétrons para níveis energéticos mais elevados. O modelo de valência mista, desenvolvido por Robinson e Day (1968), se baseia em efeitos das bandas de absorção e condução para sua interpretação. Contudo, a concordância entre esses modelos se limita a relação da injeção e retirada de elétrons à causa do eletrocromismo. Desse modo, pela aplicabilidade de dispositivos eletrocromicos e para uma maior compreensão do fenômeno, trabalhos sobre a difusão de íons em filmes de WO_3 possuem grande valor à literatura científica.

O coeficiente da difusão dos íons é uma propriedade de extrema importância para estes estudos. Tal parâmetro pode ser determinado por meio de diferentes experimentos eletroquímicos, como pelas técnicas potenciostática e galvanostática ou por impedância eletroquímica. O modelo mais empregado assume que os processos difusionais se comportam de acordo com a lei de Fick, e que as condições de fronteira estão associadas com o potencial (i.e., a concentração ligada a difusão) ou corrente (i.e., fluxo de difusão) na interface eletrólito/óxido. No caso de uma difusão plana, como ocorre em filmes finos, o parâmetro a ser determinado é (L^2/D) , onde L corresponde à espessura e D ao coeficiente de difusão. No entanto, realça-se que diferentes comportamentos de D para os mesmos perfis de concentração foram reportados (Cabanel, Barral, Diard, Le Gorrec, & Montella, 1993).

Neste sentido, observa-se que certas interpretações desconsideram algumas propriedades físico-químicas importantes, ao assumir a espessura do filme como parâmetro de difusão ou ao considerar a dependência do potencial na intercalação, revelando a necessidade de mais estudos sobre processos de intercalação (Cantão, Lourenço, Gorenstein, Cordoba de Torresi, & Torresi, 1994).

Fundamentando-se nas inúmeras vantagens inerentes ao emprego de dispositivos eletrocromáticos, nas propriedades do WO_3 e em sua importância em pesquisas, este trabalho terá enfoque nesse material, descrevendo a inserção de íons de lítio Li^+ em filmes finos através das técnicas galvanostáticas e potenciostáticas. O caráter inovador deste estudo se firma primeiramente no relacionamento dos resultados do perfil da densidade de cargas, obtidos pela técnica cronopotenciométrica, com às medidas óticas, obtidas simultaneamente por espectroscopia.

Com base nessa relação das propriedades óticas e da densidade de carga, as equações de difusão serão resolvidas com as condições de fronteira apropriadas. Se realizará então uma análise com base em métodos de simulação, através de uma abordagem numérica e computacional, para se obter resultados compatíveis com a parte experimental do trabalho, e, em seguida, se oferecer recomendações a respeito da melhoria de dispositivos eletrocromáticos.

Neste âmbito este trabalho oferece sua maior contribuição, propondo duas abordagens matemáticas inovadoras para a solução dos problemas de difusão iônicas para dois casos distintos: problemas com coeficiente de difusão heterogêneo no espaço e problemas com o coeficiente de difusão heterogêneo no tempo. Ambas as abordagens são inéditas, propostas pela primeira vez neste trabalho. Dá-se ênfase a modelagem matemática desenvolvida no segundo caso, porque por ela se forneceu, pela primeira vez na literatura, resultados analíticos para uma dependência temporal do coeficiente de difusão.

O segundo aspecto inovador deste trabalho descende do uso de técnicas computacionais para o estudo teórico das propriedades influentes no fenômeno eletrocromico. A vantagem das simulações computacionais consiste principalmente no menor tempo para a obtenção de resultados, no menor custo econômico e na maior liberdade nas análises das propriedades físicas. Conseqüentemente, existe grande benefício em aliar-se os métodos computacionais teóricos às técnicas experimentais. Assim, pretende-se avaliar casos inéditos, que opõem dificuldades físicas à análise experimental, por meio de simulações. Uma vez que a análise computacional facilita grandemente a variação de parâmetros, pretende-se ainda estender a faixa de estudo do efeito de grandezas de interesse, aumentando-se à amplitude dos valores comumente explorados pela literatura.

Em suma, por meio da análise teórica e computacional, se espera poder oferecer alguns resultados *benchmark*, extrair conclusões inéditas sobre o impacto de propriedades físicas, e unir o conhecimento físico-teórico da densidade de carga com a mudança de absorvância e transmitância. Ademais, no aspecto experimental, a realização simultânea das caracterizações óticas e eletroquímicas, certamente caracteriza-se como uma contribuição científica. A conjunção dessas contribuições teóricas e experimentais justifica os esforços deste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a difusão de íons lítio em filmes finos de WO_3 preparados pelo processo Sol-gel.

2.2 Objetivos específicos

- I. Preparar a solução e os filmes de WO_3 com diferentes parâmetros de velocidade de deposição, número de camadas e tempo de calcinação.
- II. Caracterizar eletroquimicamente os filmes pelas técnicas de voltametria cíclica, cronocoulometria, cronoamperometria.
- III. Caracterizar opticamente os filmes por espectroscopia UV-Vis.
- IV. Realizar um estudo da cromaticidade dos filmes de WO_3 .
- V. Realizar caracterizações estruturais, morfológicas e topológicas dos filmes de WO_3 , através, respectivamente, das técnicas de DRX, FTIR e AFM.
- VI. Resolver analiticamente a segunda lei de Fick para problemas de difusão com coeficiente de difusão constante.
- VII. Propor duas abordagens matemáticas inovadoras para a solução do problema de difusão com as seguintes condições:
 - a. Coeficiente de difusão heterogêneo quanto ao espaço.
 - b. Coeficiente de difusão heterogêneo quanto ao tempo.
- VIII. Deduzir expressões exatas e aproximadas do coeficiente de difusão iônica, usadas nas medidas em eletrodos de intercalação.
- IX. Realizar a validação do modelo matemático e código computacional com base no ajuste das curvas dos dados experimentais.
- X. Relacionar os perfis de absorvância e transmitância com os perfis de densidade de carga e corrente por intermédio de medições in-situ.
- XI. Realizar recomendações com base na influência dos parâmetros físicos e eletroquímicos, objetivando-se otimizar parâmetros de interesse, como eficiência eletroquímica e vida útil dos filmes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção se apresenta uma revisão sobre conceitos importantes para a realização e compreensão deste estudo.

3.1 Breve revisão histórica do estudo do fenômeno eletrocromico

O primeiro relato a respeito de materiais eletrocromicos foi feito em 1704 por Diesbach, com a descoberta de que azul da Prússia mudaria sua coloração de azul para transparente.

No século seguinte, no ano de 1815, foram obtidas revelações quanto a variação de coloração do óxido de tungstênio sob uma atmosfera de H_2 . Muitos anos depois, somente em 1930, os pesquisadores Kobosew e Nekrassow atestaram que o trióxido de tungstênio (WO_3) continha a capacidade para ser eletroquimicamente colorido quando submerso em uma solução ácida, graças à um processo de redução.

Cerca de duas décadas mais tarde, em 1951, Brimm *et al.* observaram uma coloração reversível na reação de um certo tipo de bronze de tungstênio. Dois anos depois, em um relatório de laboratório não publicado da empresa Balzers AG, Kraus detalhou ao fenômeno eletrocromico no WO_3 . O termo “eletrocromismo” foi proposto logo em seguida por Platt.

Trabalhando para a empresa American Cyanamid Corporation, Deb obteve resultados análogos aos de Kraus, estudando uma reação eletroquímica crômica. Seus dois trabalhos pioneiros podem ser considerados entre os mais importantes no estudo do fenômeno eletrocromico. O primeiro, de 1966, apresenta um estudo das propriedades óticas de filmes finos de MoO_3 depositados a vácuo sobre quartzo. Seu segundo trabalho seminal, de 1973, é reconhecido por conter a primeira descrição de um dispositivo eletrocromico, onde um filme de WO_3 encontrava-se imerso em um eletrólito com íons.

Na união soviética, trabalhos e patentes eram desenvolvidas em paralelo. Apresentado em 1963, Malyuk *et al.* compreende diversas patentes sobre filmes baseados em óxidos de Nb.

Nos anos seguintes, muitos trabalhos de vanguarda foram motivados por interesses em aplicações em displays de informação. Todavia, no final dos anos

da década de 1970, ocorreu uma decaída na relevância das pesquisas voltadas a esses dispositivos com a insurgência de displays baseados em cristais-líquidos. Atualmente, contudo, verifica-se uma retomada do interesse em estudar-se o emprego de materiais eletrocromicos em displays.

Foi também nessa época, ao fim dos anos 1970s, que surgiram as primeiras pesquisas sobre espelhos retrovisores eletrocromicos. Na década de 1980, os filmes eletrocromicos baseados em óxidos ganharam renovada e inédita importância devido a descoberta de seu emprego em janelas. O termo “janela inteligente” surgiu nesse período e as pesquisas ganharam grande interesse do público. A partir dos anos 1990s, estudos vêm sendo dedicados ao controle térmico com base em dispositivos eletrocromicos.

Uma representação de um dispositivo eletrocromico constituído em um filme de tungstênio, substrato de vidro com camada condutora de ITO e um eletrólito de perclorato de lítio é exibido na Figura 1.

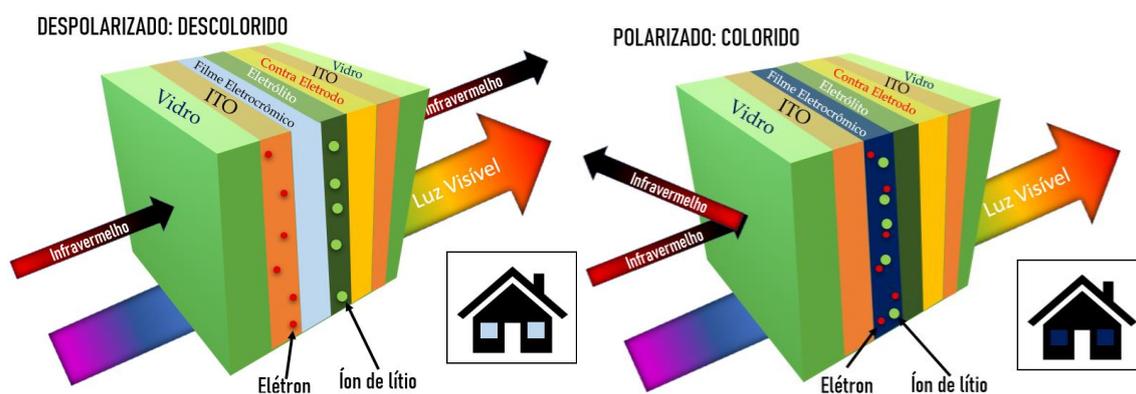


Figura 1: Representação de um dispositivo eletrocromico.

A célula eletroquímica utilizada nas caracterizações apresentadas nas seções seguintes é configurada de forma que seu funcionamento seja análogo ao de um dispositivo formado como na Figura 1.

3.2 Causas do efeito eletrocromico

Uma onda eletromagnética, i.e., luz, é uma variação em fase dos campos elétricos e magnéticos que se propaga pelo espaço carregando energia, sendo definida por um comprimento de onda e por um vetor de propagação.

Os três sensores sensíveis do olho humano captam as informações das ondas emitidas, refletidas ou transmitidas por um objeto, as quais são interpretadas pelo cérebro gerando a sensação de cor. Deste modo, a cor de um material é o resultado de sua interação microscópica com a luz. A causa da cor, portanto, é devida à interação entre a luz e os elétrons ou às vibrações moleculares (e é notável que dentre todos os materiais apenas a água e o gelo possuem coloração causada por vibrações).

Essa interação da luz e da matéria se dá de diversas maneiras, mas principalmente por quatro formas:

3.2.1 Transições eletrônicas em átomos e íons.

Os elétrons de um átomo, dispostos em níveis discretos de energia, passam à níveis de energia mais alta mediante absorção de luz com um dado comprimento de onda, que é específico à cada material. Dessa forma, a cor é percebida como correspondente à parcela da luz que não foi absorvida.

3.2.2 Elétrons em bandas de energia, como ocorre em metais e semicondutores

As bandas de energia mais profundas completamente ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência, que são inertes do ponto de vista elétrico e térmico e correspondem aos níveis atômicos de energia mais baixa, apenas levemente afetados pela presença de outros átomos no cristal. A banda parcialmente preenchida é chamada de banda de condução e permite o movimento dos elétrons.

Num semicondutor e num isolante as bandas de valência e condução estão separadas por uma região onde não existem estados energéticos aos quais os elétrons possam ocupar, chamada de banda proibida ou gap de energia e cuja largura em energia é expressa por E_G .

Um diagrama de bandas pode ser visto na Figura 2.

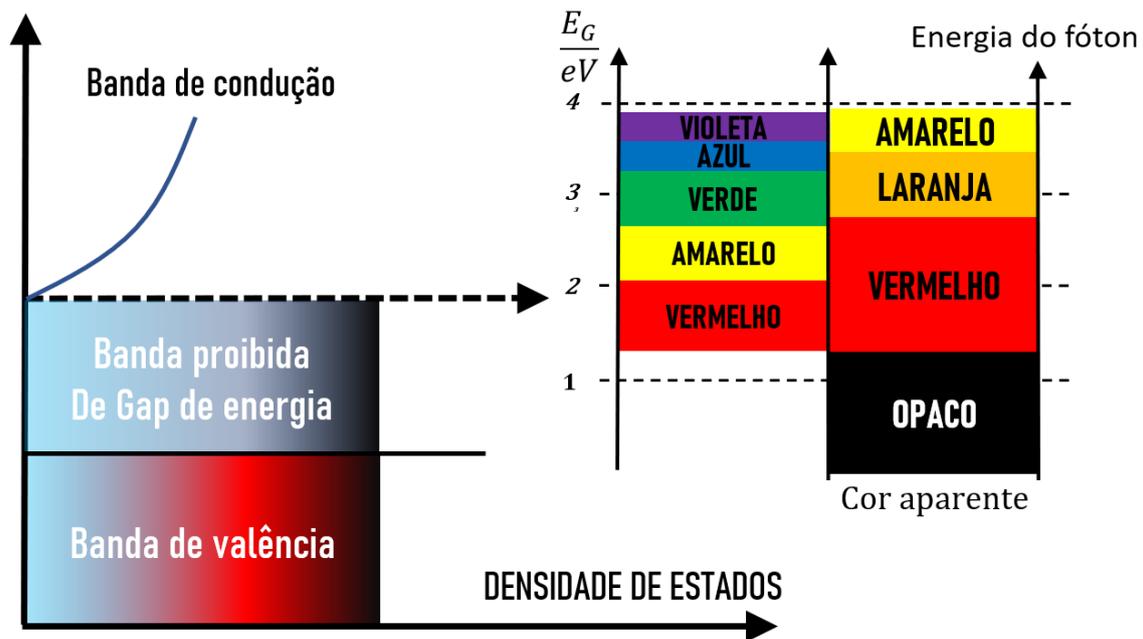


Figura 2: Diagrama de bandas de um semicondutor puro.

Os fótons são grandezas quantizadas da energia das ondas eletromagnéticas. No diagrama, sua energia é dada conforme a cor visível no segundo eixo vertical (E_G/eV) a partir da esquerda. Quando um fóton de energia maior que E_G incide no material, causa o transporte de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e como consequência esse fóton é absorvido.

De acordo com a figura 2, se a E_G for maior do que ~ 3.6 eV nenhum elétron passa para a BC e nenhum fóton da luz visível é absorvido: portanto o material será transparente. Em contrapartida, se E_G for menor do que 1 eV, todos os fótons da luz visível serão absorvidos: consequentemente, o material será opaco. Se, por exemplo, a E_G for igual a ~ 2.5 eV, a parcela da luz relativa ao violeta, azul e verde será absorvida, enquanto a parcela referente ao amarelo e vermelho será transmitida. O cérebro interpretará a resultante dessas cores transmitidas como laranja. No caso em que apenas a luz violeta é absorvida, por exemplo, a cor aparente do objeto é sua complementar, correspondente ao amarelo. Desta forma, a E_G de um material determina qual parte da luz é absorvida e, em consequência, à sua cor aparente.

A dopagem de um material pode causar a variação na sua E_G , gerando, portanto, uma alteração em sua coloração.

3.2.3 Centros de cor

Neste caso a cor é originada por transições que ocorrem em pontos determinados do material, chamados de centros de cor. Um defeito na estrutura, por exemplo, pode ser um centro de cor.

Durante seu primeiro trabalho sobre o efeito eletrocromico, Deb propôs que a coloração do WO_3 se devia à centros de cor correspondentes à vacâncias de carga positiva de átomos de oxigênio. A veracidade de sua conclusão, contudo, é contestada por alguns autores, que argumentam que o efeito eletrocromico foi observado em materiais estequiométricos, o que invalidaria a afirmação de Deb.

Faughnan, Crandall e Heman propuseram que o eletrocromismo no WO_3 seria causado pela transição do elétron preso ao sítio do tungstênio. Uma variante dessa explicação, conhecida como modelo *small polaron* atesta que o elétron injetado interage com uma distorção da rede, criando um nível energético abaixo da BC.

Em filmes amorfos de WO_3 a ausência da ordem de longo alcance seria responsável por maior distorção na rede. Contudo, o WO_3 cristalino, portanto com menos distorções na rede, apresenta maiores alterações em suas propriedades óticas sob efeito de um potencial elétrico. Esse fato contradiz à explicação baseada no modelo de *small polaron*. Além disso, medidas de fotoemissão por raios X (XPS) não verificaram a presença de um nível energético abaixo da BC.

3.2.4 Modelo de valência mista

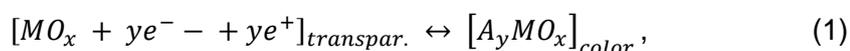
O modelo de valência mista é aplicado a sólidos inorgânicos contendo íons de um mesmo elemento em dois estados de oxidação diferentes. O fundamento do modelo é a determinação das funções de onda de íons submetidos a campos ligantes.

Segundo alguns autores, o eletrocromismo em WO_3 poderia ser explicado conforme o modelo de valência mista. Robin e Day professaram que a redução com zinco em ácido clorídrico de $WO_3 \cdot H_2O$ e $WO_3 \cdot H_2O_2$ geraria a coloração azul.

Afirmaram, também, que qualquer liga A_xWO_3 , se A for um metal alcalino, se caracteriza como um material de valência mista, porque todos os átomos de tungstênio se encontrariam em posições equivalentes para quaisquer valores de x. Assim, os átomos de A se ionizariam e os elétrons passariam para a banda de condução, distribuindo-se por equitativamente pelos átomos de tungstênio. As diferentes distribuições eletrônicas no material causariam os estados excitados que gerariam a banda de absorção.

3.3 Aspectos da reação eletrocromica

Uma reação eletrocromica é baseada na dupla injeção de elétrons e íons monovalentes, sendo descrita por



onde M representa ao metal do óxido e A^+ corresponde ao íon intercalado.

Os óxidos eletrocromicos são classificados em dois tipos (Cannavale *et al.*, 2018):

- a) coloração catódica: a coloração ocorre no estado reduzido, i.e., quando elétrons e íons são injetados. Exemplos: WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 .
- b) coloração anódica: a coloração é apresentada no estado oxidado, i.e., quando elétrons e íons são retirados. Exemplos: NiO_x , IrO_x , CoO_x .

O WO_3 está entre os materiais que possuem coloração catódica, tornando-se fortemente azul quando reduzido por H^+ ou Li^+ . Torna-se transparente – amarelado quando oxidado. Durante a inserção de íons na sua estrutura de rede, a banda de energia proibida E_G muda de 3,5 para 1,4 eV. Com efeito, o salto de elétrons entre os íons de tungstênio com diferentes estados de valência, i.e., $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$, é favorecido. Deve-se notar que a inserção e extração envolve duas cargas para cada íon injetado, pois um elétron provindo da fonte deve ser inserido no óxido para compensação das cargas.

Deve-se observar também que no estado reduzido os óxidos metálicos são de Li^+ na estrutura do material alvo é governado pela seguinte equação

química altamente esquemática que descreve à reação durante todo processo eletroquímico



3.3.1 Estrutura cristalina do WO_3

A estrutura cristalina do óxido de tungstênio é formada por cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices conforme é ilustrado na Figura 2. Desta maneira, a fórmula química do óxido corresponde à $WO_{6/2}$, que equivale à WO_3 , uma vez que cada oxigênio se liga a dois octaedros.

A coordenação octaédrica dos blocos de WO_6 possibilita muitas formas de ligações, gerando muitas das vantagens encontradas nas propriedades eletrocromicas deste óxido. Foi demonstrado que as bandas 2p do oxigênio são distanciadas das bandas d do tungstênio. A simetria octaédrica gera uma divisão dos últimos níveis de energia em duas bandas: a banda proibida E_G e a banda convencionada como T_{2G} .

A configuração da rede cristalina corresponde a estrutura perovskita, onde o átomo central C está ausente na célula unitária, devido à um defeito na estrutura do WO_3 . O estado de oxidação dos átomos de tungstênio no centro do octaedro é W^{+6} .

O WO_3 apresenta muitas formas alotrópicas caracterizadas por distorções da cadeia tridimensional e do octaedro WO_6 . Com efeito, este óxido é capaz de existir em três diferentes tipos de estruturas cristalinas: cúbica, tetragonal e hexagonal. Os defeitos presentes nessas estruturas cristalinas afetam fortemente às propriedades eletrocromicas, porque servem como locais para intercalação e desintercalação ao facilitarem à acomodação de íons na rede cristalina.

Outro parâmetro influente na configuração da rede cristalina é a temperatura. No caso da produção de filmes finos, nota-se que a duração do tratamento térmico, assim como a taxa de resfriamento e outros fatores, também podem gerar variações estruturais. Diferentes configurações da matriz cristalina

podem ser observadas na Tabela 1. Já a Figura 3 trata-se de uma ilustração da acomodação de íons na rede cristalina.

Tabela 1. Fase cristalina em função da temperatura para o WO_3

Temperatura [°C]	Cristal
< 17	Triclínico
17 a 320	Monoclínico
320 a 720	Ortorrombico
> 720	Tetragonal
100 a 500	Amorfo

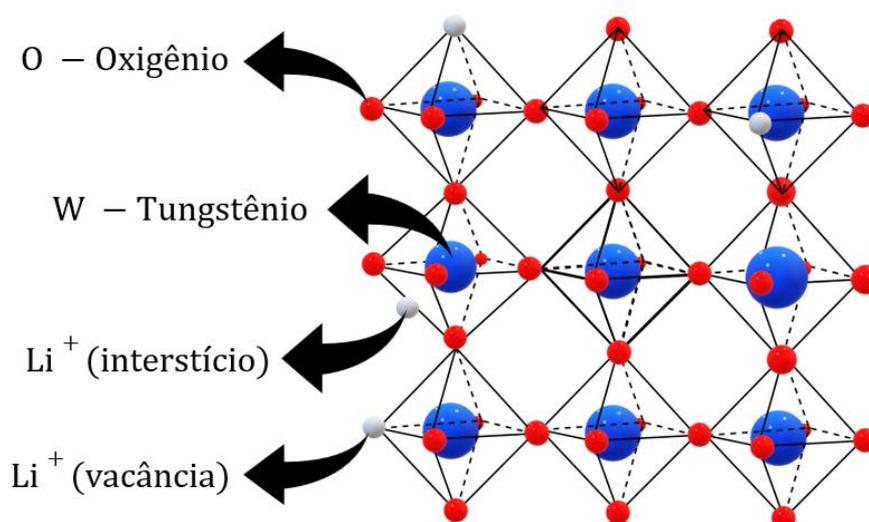


Figura 3. Estrutura cristalina do WO_3 .

Com relação à microestrutura em filmes de WO_3 , alguns trabalhos merecem destaque. Filmes com estrutura de colmeia foram analisados por Gui e Blackwood (2015). Já Lee *et al.* (2017) produziu e analisou um filme com estrutura de colmeia composto de nano-bastões. Golestani *et al.* (2014) apresentou um estudo de filmes nano-estruturados preparados por filtração a vácuo. Yuan *et al.* (2018) produziram filmes compostos de nano-bastões e constataram que com o controle de tamanhos desses, propriedades como o tempo de resposta podem ser ajustadas.

3.3.2 Influência da dopagem

Quanto a dopagem dos filmes de WO_3 , pode-se observar uma série de trabalhos notáveis. Alsawafta, *et al.* (2014) investigou as propriedades electrocrômicas de filmes dopados com ouro, preparados pelo processo sol-gel. Um filme de WO_3 dopado com PEG foi sintetizado e estudado por Li *et al.* (2014).

A estabilidade eletroquímica da dopagem com titânio foi posta à prova por Peng *et al.* (2017).

Em alguns casos, os materiais podem apresentar diferentes colorações variando de acordo com os potenciais aplicados (Moon *et al.*, 2016; Xiao *et al.*, 2018). A operação de um dispositivo eletrocromico baseado em um óxido metálico de transição, por exemplo, ocorre com a injeção simultânea de elétrons na banda de condução e a intercalação de pequenos cátions, como Li^+ , H^+ ou Na^+ oriundos do eletrólito na estrutura do material cromogênico. Por conta desta intercalação, é possível modular a cor do material, que depende tanto da concentração de dopantes quanto do tamanho do cátion intercalado (Cossari *et al.*, 2016).

4. METODOLOGIA DA PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparo do Sol-Gel de WO₃

Para um estudo sobre os métodos de preparação dos filmes de WO₃, pode-se sondar muitos trabalhos. As propriedades dos filmes preparados por eletrodeposição foram exploradas por de Andrade et. al. (2014). El-Nahassa, *et al.* (2015) pesquisou a técnica de evaporação térmica. Buch, Chawla e Rawal (2016) estudaram a influência de diferentes técnicas de decomposição. Precursores solúveis em água foram alvo de Kuroki, Matsushima e Unuma (2016).

Com relação ao processo de sol-gel, especificamente, também pode-se encontrar uma grande variedade de trabalhos. Para um aprofundamento mais intenso, recomenda-se o trabalho de Sakka (2005). Quanto ao que está sendo produzido atualmente, recomenda-se Jittiarporn *et al.* (2017), que estudou propriedades de híbridos de metais de transição preparados pelo processo sol-gel. Yin *et al.* (2018) estudaram os efeitos da dopagem de ouro em filmes de WO₃ preparados por *sputtering*.

Como precursores da solução inicial, se utilizou 100ml de ácido acético glacial, 100 ml de peróxido de hidrogênio, 10 ml de água deionizada e 17 g de tungstênio granulado. A rota foi empregada segundo o trabalho de Leitzke (2018).

Essa solução então sofreu uma hidrólise polimerização por intermédio de um refluxo realizado com um agitador magnético à temperatura de 0°C durante um intervalo de tempo entre 24h e 48h. A manutenção da temperatura se consiste em uma etapa delicada, devido a característica altamente exotérmica do processo.

Em seguida se realizou a filtração da solução em um sistema de vácuo. Depois a solução foi mantida em refluxo à 60°C durante 12h em um sistema montado com o condensador e o agitador magnético.

Após essa etapa, se submeteu a solução à uma nova filtração, para, em seguida, inseri-la num sistema de rota-vaporização. Permanecendo à 60°C, o processo foi mantido até que um pó amarelo de peróxido de tungstênio foi gerado.

Para a continuar a produção do sol, este pó foi dissolvido em etanol. Posteriormente, após nova filtração, à esta solução foi imposta novamente a rota-vaporação. Enfim, o pó obtido foi mais uma vez dissolvido em etanol para a obtenção do sol final.

Um esquema da produção do filme de WO_3 pode ser observado na figura 4, onde estão também ilustradas as etapas seguintes do processo: a deposição por dip-coating e o tratamento térmico por calcinação.

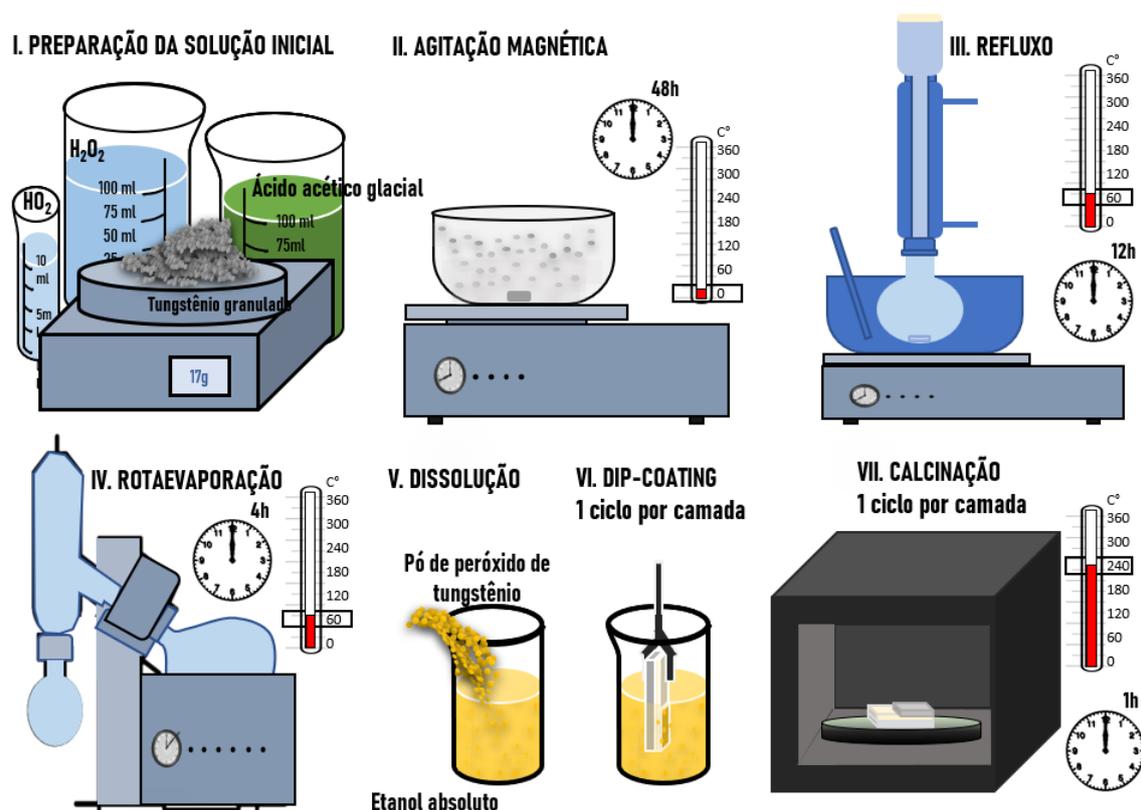


Figura 4. Representação esquemática das etapas da preparação dos filmes de WO_3 .

4.2 Deposição dos Filmes

Após o término dos processos de preparação do sol, os filmes serão depositados na superfície do substrato (ITO) pelo método de *dip-coating* (por intermédio do equipamento MARCONI Dip-coating MA 765) com as seguintes velocidades de deposição 100, 110 e 120 mm/mim.

O substrato foi redimensionado para as dimensões 1cm x 3cm, com intuito de aumentar a área efetiva de filme e minimizar a perda de bordas. Foi subsequentemente lavado com detergente, água deionizada e álcool

isopropílico. Toma-se meticoloso cuidado com a remoção dos resíduos na superfície do substrato e se realiza a secagem.

A superfície de vidro, não condutora, é coberta por uma fita mágica, de modo que apenas a superfície condutora com o substrato ITO é exposta ao processo de *dip-coating*. Este processo pode ser contemplado na Figura 5.

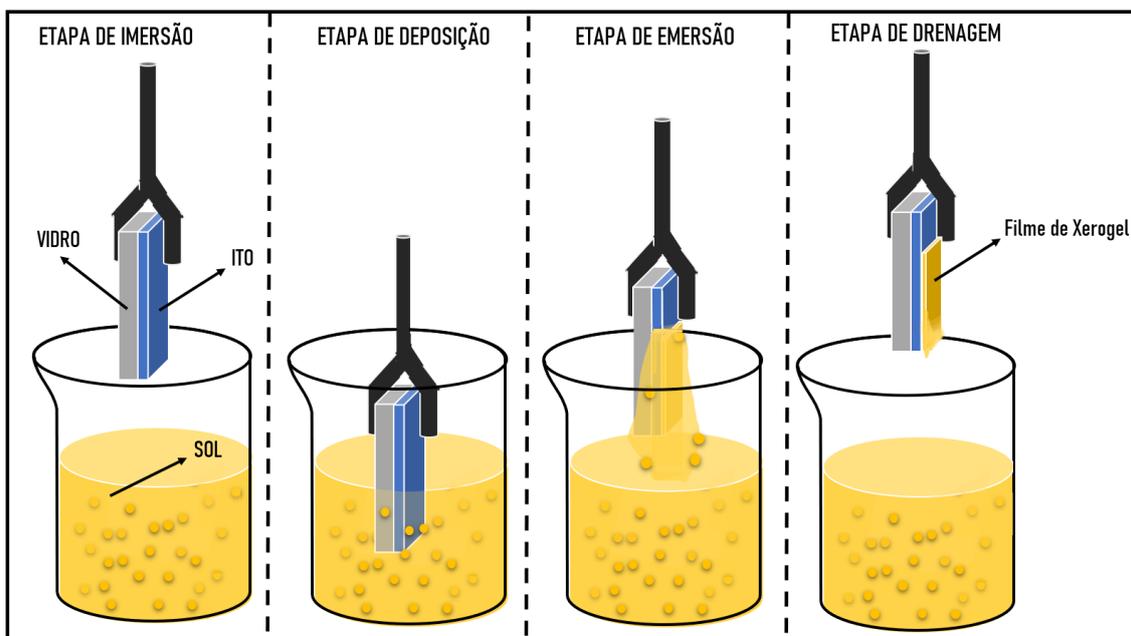


Figura 5. Etapas do processo de *dip-coating*.

Os parâmetros de velocidade de imersão, tempo de deposição, velocidade de emersão e tempo de drenagem são garantidos com precisão pelo equipamento.

Finalmente, para completar a produção dos filmes, se realiza um tratamento térmico à temperatura de 240°C pelos seguintes tempos de tratamento térmico: 1h e 2h. O processo é então repetido para alguns filmes, em prol do estudo do efeito de camadas extras de deposição.

Ademais, para garantir a exatidão dos resultados obtidos e a reprodutibilidade do processo, as amostras foram preparadas em triplicata para as caracterizações eletroquímicas.

4.3 Medidas Eletroquímicas

Neste trabalho foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos, conforme pode ser observado na figura 6.

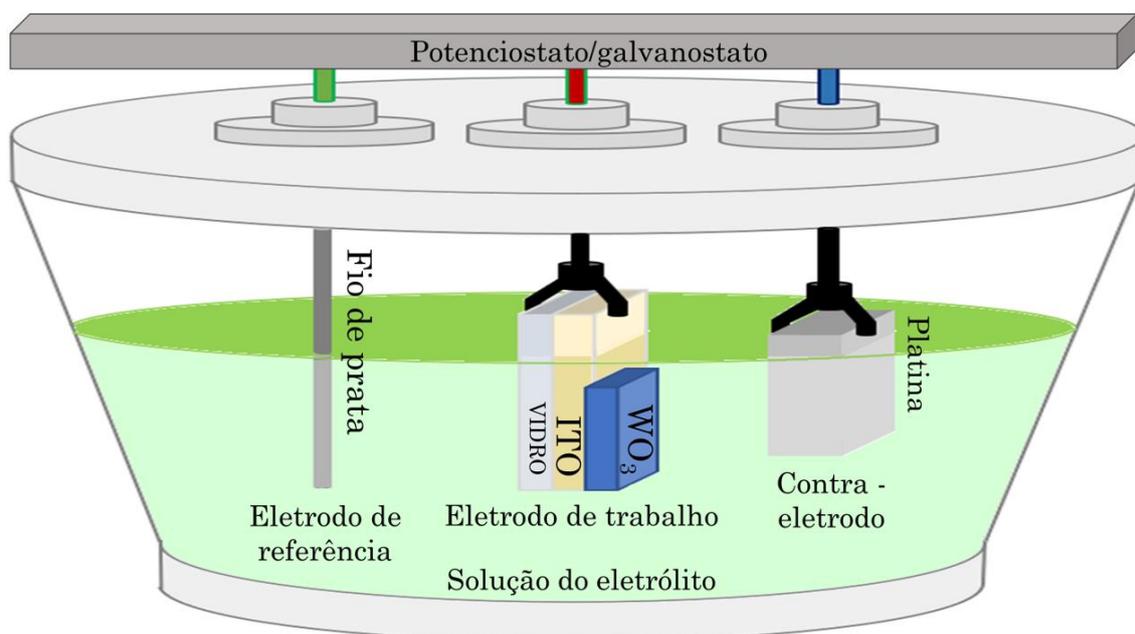


Figura 6. Célula eletroquímica.

A figura 6 apresenta a célula eletroquímica com três eletrodos: o contra eletrodo de platina possui dimensões de 1cm^2 ; o eletrodo de referência é composto por um fio de prata; e o eletrodo de trabalho é o próprio filme de WO_3 depositado sobre ITO. O eletrólito empregado é uma solução de Perclorato de Lítio (LiClO_4) de $0,1\text{ molL}^{-1}$ dissolvido em carbonato de propileno (PC).

As análises foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N).

4.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica, considerada por muitos autores como um dos métodos mais exatos para o estudo do comportamento eletroquímico de um material, (PAWAR *et al.*, 2017), é geralmente utilizada como a primeira caracterização de um sistema eletroquímico.

Se empregará uma janela de potencial de -1V até 1V , a fim de abranger todas as reações de oxidação relevantes que podem ocorrer no filme. São utilizadas diferentes velocidades de varredura. A resposta do sistema a aplicação do potencial é a corrente medida no potenciostato. O amplificador operacional deste aparelho mede e controla o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência e a corrente entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. Nota-se que em uma célula eletroquímica a solução eletrolítica não conduz

elétrons, mas somente íons. Portanto os elétrons provindos da fonte, o potenciostato, percorrem a superfície do eletrodo de trabalho e passam pelo contra eletrodo para retornar ao potenciostato.

A troca de carga entre os eletrodos se dá por meio de reações eletroquímicas, a potenciais característicos da reação e do sistema em que elas ocorrem. Sua ocorrência geralmente resulta em picos de corrente.

4.3.2 Cronocoulometria e Cronoamperometria

Pela técnica de cronoamperometria, o potencial do eletrodo de trabalho é progressivamente aumentado, para que a corrente resultante dos processos faradaicos seja monitorada como uma função do tempo. Baseando-se na relação entre a corrente de pico de oxidação e a corrente do pico de redução, podem ser obtidas informações sobre as espécies eletrolisadas.

Por sua vez, a técnica de cronocoulometria consiste num método analítico que avalia a relação entre carga e tempo, a partir do aumento progressivo de potencial no eletrodo de trabalho. As contribuições da dupla camada de difusão e a influência de espécies absorvidas são mais facilmente observadas por meio desta técnica do que pela técnica de cronoamperometria.

Ambas as análises são executadas com a mesma janela de potencial da voltametria cíclica, visando-se uma melhor análise comparativa dos resultados. As fases de inserção e extração de carga possuem duração de 60 segundos.

Se utilizará a técnica de Cronocoulometria para a estabelecer a capacidade de reversibilidade do material, dada conforme

$$\text{Reversibilidade} = \frac{Q_e}{Q_i} * 100 \quad (3)$$

sendo Q_e a carga extraída e Q_i a carga inserida no filme.

As análises cronoamperométricas fundamentarão a identificação das correntes geradas no filme durante os processos de difusão de íons.

4.3.3 Análises óticas e cronopotenciométricas

As caracterizações óticas serão realizadas nos estados colorido e descolorido dos filmes, que serão polarizados catódicamente e depolarizados anódicamente, em prol de possibilitar uma avaliação da variação da transmitância.

Simultaneamente, se empregará a técnica de cronopotenciometria. O galvanostato aplicará uma corrente constante entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar. Com efeito, será gerado um potencial devido à carga induzida numa dupla camada, formada na superfície do eletrodo. Este potencial em função do tempo é a resposta do sistema a ser medida. Deve-se notar que à cada início de uma reação eletroquímica, o potencial sofre variações bruscas, as quais vão sendo progressivamente amenizadas ao longo do tempo.

Tais análises serão realizadas no espectrofotômetro (AGILENT Technologies Cary, modelo 100) encontrado nas instalações da UFPel no Campus Capão do Leão, acoplado ao potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N).

4.3.4 Caracterizações estruturais, morfológicas e superficiais.

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku (modelo ULTIMA IV), provido de fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano. As medições foram feitas com potencial de 30 kV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura (2θ) de 10 a 60°. Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos com um equipamento Shimadzu Fourier-Transform Infrared (FTIR) (modelo IRRESTIGE - 21), realizando 24 varreduras com resolução 4.0. A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi realizada em uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ usando um microscópio Agilent Technologies (modelo 5500).

5. METODOLOGIA DA PARTE TEÓRICO COMPUTACIONAL

Aqui se desenvolveu a modelagem matemática que proporciona a obtenção de todos os parâmetros computados neste trabalho.

Como a principal contribuição deste trabalho se caracteriza como o desenvolvimento de modelos matemáticos inovadores para a resolução da equação de difusão, tomou-se o cuidado de garantir que as equações apresentadas fossem explicitadas detalhadamente. Dá-se especial notoriedade às seções 5.2 e 5.3, onde este trabalho propõe metodologias novas, através de considerações e procedimentos, que, até onde os autores conhecem, são, neste trabalho, apresentados à comunidade científica pela primeira vez.

5.1 Modelo I: com coeficiente de difusão constante no tempo e no espaço.

Nesta seção se apresenta a matemática da difusão química em problemas homogêneos, com coeficiente de difusão constante no tempo e no espaço. Se declara as hipóteses simplificadoras utilizadas e explicita o equacionamento que também fundamenta os Modelos II e III, apresentados nas subseções seguintes.

5.1.1 Equação regente do fenômeno de difusão e condições de contorno

A intercalação de íons se dá por meio do fenômeno da difusão, ocasionado pelos gradientes de concentração. A modelagem matemática do fenômeno físico consiste e das condições de contorno que representam a realidade.

Para uma melhor compreensão da intercalação e difusão dos íons de Li⁺ em filmes finos de WO₃ se indica uma série de trabalhos. Crandall e Faughnan (1975) realizaram uma medição pioneira do coeficiente de difusão. A dependência na difusão da espessura foi analisada por Kim, Choi e Kim (2014). E uma investigação sobre diferentes sais de lítio como eletrólitos foi realizada por Wei, *et al.* (2017).

Em princípio, é admitido que o problema a ser estudado respeita a segunda lei de Fick, que é a equação governante dos fenômenos de difusão, expressa por

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

onde D é o coeficiente de difusão (em cm^2s^{-1}), $C(x,t)$ é a concentração de intercalante (em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), x é a posição (em nm) e t representa a coordenada relativa ao tempo (em s).

As condições de contorno do problema são dadas por

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad t > 0, \quad (5)$$

$$C(L, t) = C_0 \quad t > 0, \quad (6)$$

onde L representa a espessura do filme de WO_3 .

Já a condição inicial, no instante $t = 0$, é dada por

$$C(x, 0) = 0. \quad (7)$$

O domínio do problema homogêneo, perscrutado pelo Modelo I, pode ser visualizado na figura 7.

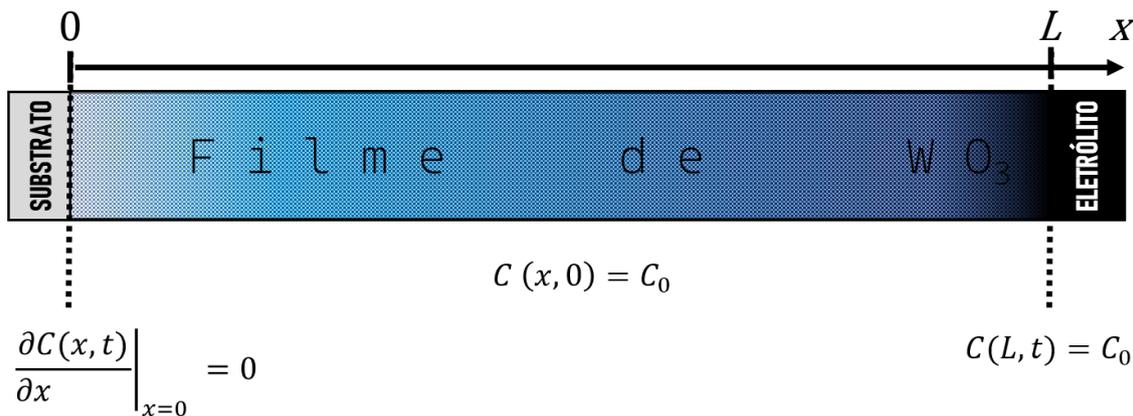


Figura 7: Domínio do problema homogêneo de difusão química conforme o Modelo I.

5.1.2 Preparação do problema: separação dos regimes permanentes e transiente.

Para resolver o problema pelo método de separação de variáveis, devido a existência da condição de contorno não nula em $x = L$, se faz necessário que a solução $C(x, t)$ seja decomposta da seguinte maneira

$$C(x, t) = v(x) + w(x, t), \quad (8)$$

sendo que $v(x)$ corresponde à fase estacionária, independente de t , e $w(x, t)$ é a componente relacionada a fase transiente.

Calcula-se então as derivadas

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [v(x) + w(x, t)] = \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [v(x) + w(x, t)] = \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \quad (10)$$

e em seguida se substitui as eq. 9 e 10 na eq. 4, obtendo-se

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right). \quad (11)$$

Substituindo-se a eq. 8 as eq. 11 têm-se, respectivamente, as novas condições para o problema

$$0 = \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} [v(x) + w(x, t)] \Big|_{x=0} = \frac{dv}{dx} \Big|_{x=0} + \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (12)$$

$$C_0 = C(L, t) = v(L) + w(L, t), \quad (13)$$

$$0 = C(x, 0) = v(x) + w(x, 0). \quad (14)$$

5.1.3 Abordagem da parte permanente do problema

O problema pode então ser resolvido separadamente em duas partes: a fase com regime permanente e a fase com regime transiente. Para a parte permanente do problema a equação e as condições tornam-se

$$D \frac{d^2 v}{dx^2} = 0, \quad (15)$$

$$\frac{dv}{dx} \Big|_{x=0} = 0, \quad (16)$$

e

$$C_0 = v(L). \quad (17)$$

Para que a eq. 15 seja verdadeira, é necessário que $v(x)$ corresponda a um polinômio da forma

$$v(x) = Ax + B. \quad (18)$$

Portanto,

$$\frac{dv}{dx} \Big|_{x=0} = 0 = A, \quad (19)$$

$$v(L) = C_0 = B, \quad (20)$$

Assim

$$v(x) = B = C_0. \quad (21)$$

A fase transiente do problema pode ser resolvida em decorrência. Substituindo-se a eq. 21 na eq. 11, considerando-se que C_0 é constante, obtém-se que

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (22)$$

Em seguida, a eq. 21 pode ser inserida nas condições de contorno representadas pelas eqs. 12-13, de forma que são obtidos

$$\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (23)$$

$$w(L, t) = 0. \quad (24)$$

E por fim, substituindo-se a eq. 21 na eq. 14 e tem-se que

$$w(x, 0) = -C_0. \quad (25)$$

5.1.4 Aplicação do método de separação de variáveis

Uma vez conhecido o equacionamento da fase transiente, pode-se utilizar o método de separação de variáveis. Dessa forma, faz-se

$$w(x, t) = X(x).T(t), \quad (26)$$

onde $X(x)$ é uma função relacionada apenas a variável espacial, enquanto $T(t)$ é uma função com dependência apenas da componente temporal.

Derivando-se $w(x, t)$ na eq. 26, tem-se que

$$\frac{\partial w}{\partial t} = XT', \quad (27)$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = X''T. \quad (28)$$

Assim, a eq. 22 assume o seguinte formato

$$XT' = D [X''T], \quad (29)$$

onde, dividindo-se ambos os lados da equação por XT , tem-se

$$\frac{XT'}{XT} = \frac{DX''T}{XT} \therefore \frac{T'}{T} = D \frac{X''}{X}. \quad (30)$$

Conforme o método, é estabelecido que

$$\frac{T'}{T} = D \frac{X''}{X} = \gamma^2 D. \quad (31)$$

Resultando em duas EDO's, uma dependente do tempo e outra do espaço, ambas acopladas pelo parâmetro Y . Assim

$$\frac{T'}{T} = Y^2 D, \quad (32)$$

e

$$D \frac{X''}{X} = Y^2 D. \quad (33)$$

Dadas as eqs. 32 e 33, tem-se as seguintes propostas de solução

$$\begin{cases} T(t) = E \cdot \exp(-Y^2 D t) \\ X(x) = A \cos(Yx) + B \operatorname{sen}(Yx), & Y \neq 0 \\ X(x) = Ax + B, & Y = 0 \end{cases} \quad (34)$$

cujos parâmetros serão determinados através das condições de contorno e iniciais do problema.

5.1.5 Aplicação das condições de contorno para a obtenção dos parâmetros.

$$w(L, t) = 0 = X(L) \cdot T(t). \quad (35)$$

Como $T(t)$ não pode ser nulo para todos os valores de t , tem-se que

$$X(L) = 0. \quad (36)$$

Da mesma maneira, considerando-se as eqs. 27 e 24, chega-se à

$$\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 = X(0) \cdot T(t), \quad (37)$$

de onde conclui-se que

$$X'(0) = 0. \quad (38)$$

Considera-se primeiramente ao caso em que $Y = 0$, tem-se

$$X(x) = Ax + B, \quad (39)$$

$$X'(x) = A. \quad (40)$$

Logo, são aplicadas as condições de contorno, de forma que

$$X'(0) = A = 0, \quad e \quad X(L) = 0 \cdot L + B \quad (41)$$

$$X(L) = 0 = B, \quad (42)$$

resultando no caso em que $A = B = 0$, de onde conclui-se que $Y = 0$ não é uma solução por fornecer somente soluções nulas.

Por outro lado, para o caso em que $Y \neq 0$, tem-se

$$X(x) = A \cos(Yx) + B \operatorname{sen}(Yx) \quad (43)$$

$$X'(x) = -AY \operatorname{sen}(Yx) + B Y \cos(Yx) \quad (44)$$

Aplicando-se a condição de contorno para $x = 0$, obtém-se que

$$X'(0) = 0 = -AY \operatorname{sen}(0) + B Y \cos(0)$$

$$X'(0) = 0 = B Y. \quad (45)$$

Como neste caso $Y \neq 0$, conclui-se que

$$B = 0. \quad (46)$$

Com esta informação, aplica-se a segunda condição de contorno para $x = L$:

$$X(L) = A \cos(YL). \quad (47)$$

Como a igualdade $A = 0$ inviabilizaria a obtenção de uma solução não-nula pelo método de separação de variáveis, pode-se inferir que

$$\cos(YL) = 0. \quad (48)$$

Para que esta expressão seja verdadeira, é necessário que

$$YL = \frac{\pi}{2} + m\pi \quad (49)$$

para $m = 1, \dots, \infty$.

Portanto, pode-se dizer que

$$Y = \frac{(2m+1)\pi}{2L} \quad (50)$$

e que as soluções para as equações diferenciais no tempo e espaço podem ser escritas como

$$X_m(x) = A_m \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right). \quad (51)$$

e

$$T_m(t) = E_m \cdot \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right), \quad (52)$$

para $m = 1, \dots, \infty$.

Desta forma, de acordo com a eq. 26, tem-se

$$w_m = X_m T_m = A_m \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}t\right). \quad (53)$$

Portanto

$$w(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}t\right). \quad (54)$$

5.1.6 Determinação dos coeficientes A_m pelas propriedades de séries de Fourier

Para a determinação de todos os valores A_m na eq. 54, utiliza-se a condição inicial dada pela eq. 25

$$w(x, 0) = -C_0 = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right). \quad (55)$$

Partindo do princípio de que para cada m , w_m é solução da eq. 22 e que a combinação das soluções também é uma solução da equação diferencial, remove-se a dependência do parâmetro A_m .

Se procede então através da construção de uma série de Fourier, de modo que a expressão acima deve ser multiplicada por $\cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right)$ a fim de manter uma relação de ortogonalidade. Em seguida, é realizada uma integração de 0 até L em relação a x , de maneira que se torna possível determinar ao parâmetro A_m . Tal processo ocorre da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \int_0^L -C_0 \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) dx &= \sum_{m=0}^{\infty} A_m \int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) dx \\ -C_0 \int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) dx &= \sum_{m=0}^{\infty} A_m \int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) dx \end{aligned} \quad (51)$$

As relações de ortogonalidade das séries de Fourier definem que

$$\int_0^P \cos\left(\frac{2i\pi}{P}x\right) \cos\left(\frac{2j\pi}{P}x\right) dx = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ P/2, & i = j \end{cases} \quad (57)$$

Como está determinado que $A_m \neq 0$, sabe-se que $i = j$, e conseqüentemente pode-se afirmar que

$$\int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) dx = L/2 \quad (58)$$

se $m = k$.

Portanto, a eq. 57 é equivalente à

$$-C_0 \int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) dx = A_m \frac{L}{2}, \quad (59)$$

o que resulta em

$$A_m = \frac{-2C_0}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L}x\right) dx. \quad (60)$$

A resolução dessa integral leva à

$$\begin{aligned} A_m &= \frac{-2C_0}{L} \frac{2L}{(2m+1)\pi} \left. \text{sen}\left(\frac{(2m+1)\pi x}{2L}\right) \right|_0^L \\ A_m &= \frac{-4C_0}{\pi} \frac{1}{(2m+1)} \text{sen}\left(\frac{(2m+1)\pi}{2}\right) - \text{sen}(0) \\ A_m &= \frac{-4C_0}{\pi} \frac{1}{(2m+1)} \text{sen}\left(\frac{(2m+1)\pi}{2}\right). \end{aligned} \quad (61)$$

Deve-se ainda se levar em consideração que

$$\text{sen}\left(\frac{(2m+1)\pi}{2}\right) = (-1)^m,$$

resultando em

$$A_m = \frac{-4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)}. \quad (62)$$

Finalmente, pode-se substituir os valores de A_m na eq. 62, o que resulta em

$$w(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{-4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \cdot \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right). \quad (63)$$

5.1.7 Cálculo das expressões dos principais parâmetros eletroquímicos

Então, conforme estabelecido na eq. 8, considerando-se a eq. 21 e a eq. 62, tem-se que

$$C(x, t) = C_0 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right), \quad (64)$$

onde, dividindo-se essa expressão pela concentração inicial C_0 , conclui-se que

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \cdot \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right) \quad (65)$$

Em respeito ao princípio da eletroneutralidade, a relação estabelecida entre fluxo de cargas e densidade de corrente dá-se por

$$j = zFJ = zFD \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (66)$$

onde z é o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica, $F = 96500$ Cmol^{-1} é a constante de Faraday e J é o fluxo (em $\text{mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$).

Para a determinação do fluxo de cargas, basta que a eq. 64 seja derivada em relação a x

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=L} &= \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{-4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \frac{(2m+1)\pi}{2L} \text{sen} \left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x \right) \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right) \right] \Big|_L \\ \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=L} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{-4C_0 (-1)^m}{2L} \text{sen} \left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} L \right) \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right)\end{aligned}\quad (67)$$

Lembrando-se que

$$\text{sen} \left(\frac{(2m+1)\pi}{2} \right) = (-1)^m$$

se reduz a eq. 67 à

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=L} &= \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^{2m} \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right) \\ \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=L} &= \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right)\end{aligned}\quad (68)$$

Assim

$$j(t) = zFD \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right)\quad (69)$$

A expressão para a densidade de carga é obtida através da integração no tempo da eq. 69, que se realiza conforme as etapas explicitadas abaixo:

$$\begin{aligned}q &= \int_0^t zFD \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right) dt \\ q &= \int_0^t zFD \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right) dt\end{aligned}\quad (70)$$

$$u = -D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t$$

$$\frac{du}{dt} = -D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}$$

$$du = -D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} dt$$

$$dt = -\frac{4L^2}{D(2m+1)^2 \pi^2} du$$

$$q = zFD \frac{-4C_0}{2L} \left(-\frac{4L^2}{D\pi^2} \right) \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-2} \int_0^t \exp(u) du$$

$$q = \frac{8zFC_0L}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-2} \int_0^t \exp(u) du$$

$$\int_0^{\infty} \exp(u) du = \exp(u) \Big|_0^{\infty} = \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right) \Big|_0^t = 1 - \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right)$$

$$q = \frac{8zFC_0L}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-2} - (2m+1)^{-2} \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right) \quad (71)$$

A expressão para absorvância, A , é dada de acordo com a lei de Beer, dada na Eq. 72.

$$A = \varepsilon LC, \quad (72)$$

onde ε é o coeficiente de absorção molar (cm^2/mol).

A lei de Faraday, por outro lado, estabelece que a carga total envolvida no processo eletrocrômico é dada pela Eq. 73.

$$q = nzF, \quad (73)$$

onde n corresponde ao número de mols, z é equivalente ao número de elétrons trocados na reação eletroquímica e F é a constante de Faraday, igual a 96500 C/mol.

Então, considerando-se que $LC = q(zF)^{-1}$, a expressão para absorvância pode ser reescrita como

$$A = q\varepsilon(zF)^{-1}. \quad (74)$$

Além desse parâmetro, torna-se possível calcular a eficiência eletrocrômica η , descrita por

$$\eta = \varepsilon(zF)^{-1}. \quad (75)$$

Finalmente, a Eq. 71 pode ser combinada à Eq. 24, resultando em.

$$A = \frac{8C_0L\varepsilon}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-2} - (2m+1)^{-2} \exp\left(-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right). \quad (76)$$

5.2 Modelo II: com coeficiente de difusão dependente da posição.

Para o segundo tipo de problema-teste resolvido neste trabalho, levou-se em consideração, na modelagem matemática do processo difusivo, a suposição de que a camada de filme eletrocrômico de WO_3 não esteja distribuída de forma uniforme ao longo do substrato e pela extensão de sua espessura. Essa hipótese se fundamenta na ocorrência de pequenas variações incontroláveis nas condições do processo de preparação dos filmes, as quais são ultimamente responsáveis por gerar uma não-homogeneidade espacial.

À fim de representar tal heterogeneidade, o domínio espacial do problema foi dividido em intervalos possuidores de diferentes valores, entre si, para o coeficiente de difusão. Dentro de cada grupo, ou região, contudo, o coeficiente de difusão permanece constante. Dessa forma, o meio homogêneo do problema é transformado em um meio heterogêneo com faixas homogêneas.

A vantagem de se aplicar esse tipo de modificação consiste, principalmente, no fato do problema heterogêneo poder ser, assim, considerado como um arranjo de M problemas homogêneos, acoplados entre si pelas condições de contorno.

Realça-se aqui que a abordagem matemática utilizada nesta subseção do trabalho, com respeito ao particionamento do domínio espacial, não pôde ser encontrada na literatura sobre o tema.

A lei de Fick, regente do fenômeno difusivo, pode ser escrita agora como

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}, \quad \text{para } i = 1, \dots, M \quad (77)$$

onde C_i e D_i representam a concentração e o coeficiente de difusão (em cm^2s^{-1}) em cada grupo homogêneo.

As condições de contorno são, agora, válidas somente na primeira e última região, devendo ser rescritas para

$$\left. \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad t > 0, \quad (78)$$

$$C_M(L, t) = C_0 \quad t > 0, \quad (79)$$

A condição inicial, no entanto, permanece válida para todas os grupos

$$C_i(x, 0) = 0. \quad (80)$$

A figura 8 representa essa repartição do domínio espacial heterogêneo em regiões homogêneas.

Modelo II: $D_{\alpha} \xrightarrow{\text{cst}} x_{\alpha}$

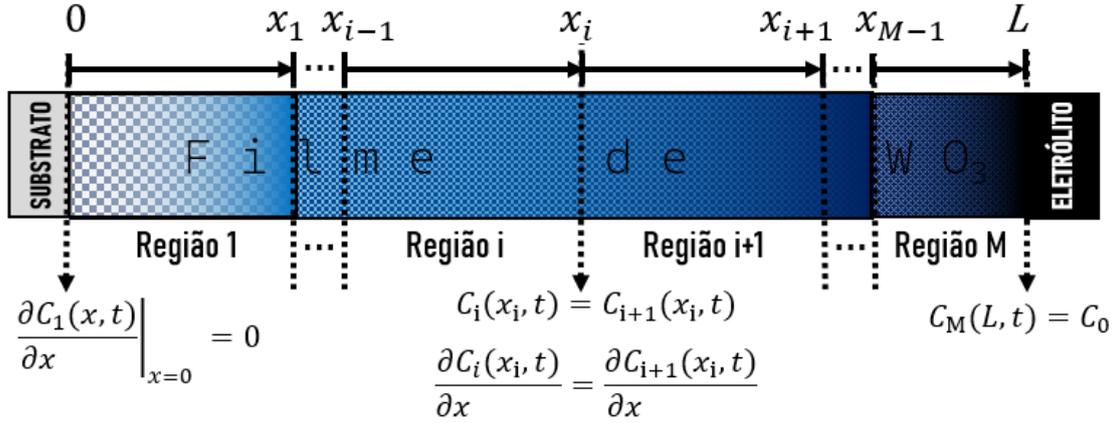


Figura 8: Domínio do problema de difusão química espacialmente heterogêneo.

Em função da dificuldade em obter-se uma solução analítica por separação de variáveis para esta classe de problema, optou-se por se utilizar de uma metodologia baseada nas transformadas de Laplace.

Conforme a metodologia desenvolvida neste trabalho, para o domínio heterogêneo distribuído em camadas homogêneas, visto na figura 3, procede-se com o emprego da transformada de Laplace no tempo nas equações 1 – 4.

Têm-se, primeiramente, que

$$\mathcal{L}\{C_i(x, t)\} = \bar{C}_i(x, s), \quad (81)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t}\right\} = s\bar{C}_i(x, s) - C(x, 0), \quad (82)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x}\right\} = \frac{d\bar{C}_i(x, s)}{dx} \quad \text{e} \quad (83)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2}\right\} = \frac{d^2\bar{C}_i(x, s)}{dx^2}. \quad (84)$$

Assim, a equação 1 pode ser escrita como

$$s\bar{C}_i(x, s) - C(x, 0) = D_i \frac{d^2\bar{C}_i(x, s)}{dx^2} \quad (85)$$

Deste modo, a partir da condição inicial, obtém-se

$$s\bar{C}_i(x, s) = \frac{s}{D_i} \bar{C}_i(x, s). \quad (86)$$

Propondo-se que $\bar{C}_i(x, s) = e^{r(s)x}$, têm-se que

$$r^2 e^{r(s)x} = \frac{s}{D_i} e^{r(s)x} \therefore r = \sqrt{\frac{s}{D_i}} \quad (87)$$

Portanto,

$$\bar{C}_i(x, s) = F_1 e^{\sqrt{s/D_i} x} + F_2 e^{-\sqrt{s/D_i} x}. \quad (88)$$

Contudo, como a combinação de soluções também se configura como uma solução, é possível escrever que

$$\bar{C}_i(x, s) = A_i \frac{(e^{\sqrt{s/D_i} x} + e^{-\sqrt{s/D_i} x})}{2} + B_i \frac{(e^{\sqrt{s/D_i} x} - e^{-\sqrt{s/D_i} x})}{2}, \quad (89)$$

o que resulta em

$$\bar{C}_i(x, s) = A_i \cosh(\sqrt{s/D_i} x) + B_i \sinh(\sqrt{s/D_i} x). \quad (90)$$

Para obter-se os valores de A_i e B_i , aplica-se as condições de contorno.

Sabe-se que

$$\begin{aligned} \frac{d \bar{C}_i(x, s)}{dx} &= A_i (\sqrt{s/D_i}) \sinh(\sqrt{s/D_i} x) + \\ &+ B_i (\sqrt{s/D_i}) \cosh(\sqrt{s/D_i} x). \end{aligned} \quad (91)$$

Conseqüentemente, aplicando a condição de Neumann vigente na região 1 em $x = 0$, e reconhecendo-se que $\sinh(0) = 0$ e $\cosh(0) = 1$, obtém-se, para essa região, que

$$\left. \frac{d \bar{C}_1(x, s)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \therefore B_1 (\sqrt{s/D_1}) = 0 \therefore B_1 = 0 \quad (92)$$

Já para a região M, através da aplicação da condição de Dirichlet estabelecida em $x = L$, têm-se que

$$\bar{C}_M(L, s) = \left(\frac{C_0}{s} \right) = A_M \cosh(\sqrt{s/D_M} L) + B_M \sinh(\sqrt{s/D_M} L). \quad (93)$$

Nas interfaces entre os meios, a condição de continuidade faz com que

$$A_{i+1} \cosh(\sqrt{s/D_{i+1}} x) + B_{i+1} \sinh(\sqrt{s/D_{i+1}} x) = A_i \cosh(\sqrt{s/D_i} x) + B_i \sinh(\sqrt{s/D_i} x). \quad (94)$$

Dessa forma, gera-se um sistema de equações linearmente dependentes que pode ser representado de forma matricial. Esse sistema, por ser indeterminado, apresenta infinitas soluções. Assim, considerando que a solução

para $i = 1, \dots, M$, em que $B_i = 0$ também é válida, obtém-se os resultados do sistema, que seguem o seguinte comportamento

$$\bar{C}_M(x, s) = \frac{C_0 \cosh(\sqrt{s/D_M}x)}{s \cosh(\sqrt{s/D_M}L)}, \quad (95)$$

$$\bar{C}_{M-1}(x, s) = \frac{C_0 \cosh(\sqrt{s/D_M}x_{M-1}) \cosh(\sqrt{s/D_{M-1}}x)}{s \cosh(\sqrt{s/D_{M-1}}x_{M-1}) \cosh(\sqrt{s/D_M}L)}, \quad (96)$$

$$\bar{C}_{M-2}(x, s) = \frac{C_0 \cosh(\sqrt{s/D_{M-1}}x_{M-2}) \cosh(\sqrt{s/D_M}x_{M-1})}{s \cosh(\sqrt{s/D_{M-2}}x_{M-2}) \cosh(\sqrt{s/D_{M-1}}x_{M-1})} \frac{C_0 \cosh(\sqrt{s/D_{M-2}}x_i)}{s \cosh(\sqrt{s/D_M}L)}, \dots \quad (97)$$

onde esse padrão de solução deve ser escrito até $\bar{C}_1(x, s)$.

Para se obter uma solução uniforme, diferenciável em todos os pontos do domínio, é necessário resolver o problema inserindo no sistema as condições de uniformidade e homogeneidade, descritas por

$$\frac{d \bar{C}_{i+1}(x_1, s)}{dx} = \frac{d \bar{C}_i(x_1, s)}{dx} \quad (98)$$

Todavia, salienta-se que com essa inserção as expressões tornam-se demasiadamente grandes, formando matrizes com mais de 50 termos por elemento. Assim, por brevidade, essa solução não será apresentada nesta seção.

A inversão numérica da transformada de Laplace foi então realizada pelo método de Stehfest e pelo método de Zakian; após a análise dos resultados, optou-se pelo primeiro, porque, apesar de ser mais leve e rápido, o método de Zakian forneceu resultados menos precisos.

5.3 Modelo III: com coeficiente de difusão variável no tempo.

Neste modelo, o espaço temporal foi distribuído em múltiplas regiões com coeficiente de difusão internamente constante, mas diferente entre uma região e outra. Sendo desta maneira, as condições de contorno são válidas em todos os intervalos de tempo, ou regiões do domínio temporal

$$\left. \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad t > 0, \quad (91)$$

$$C_i(L, t) = C_0 \quad t > 0, \quad (100)$$

para $i = 1, \dots, n$.

Por outro lado, a condição inicial, é somente válida para a primeira região, sendo representada por

$$C_1(x, 0) = 0. \quad (101)$$

Além dessas condições, acrescenta-se as seguintes condições de continuidade nas interfaces entre as camadas,

$$C_i(x, t_i) = C_{i-1}(x, t_i), \quad (102)$$

para $i = 1, \dots, n$.

A figura 9 apresenta o domínio do problema com coeficiente de difusão constante em cada intervalo, ou região, do tempo.

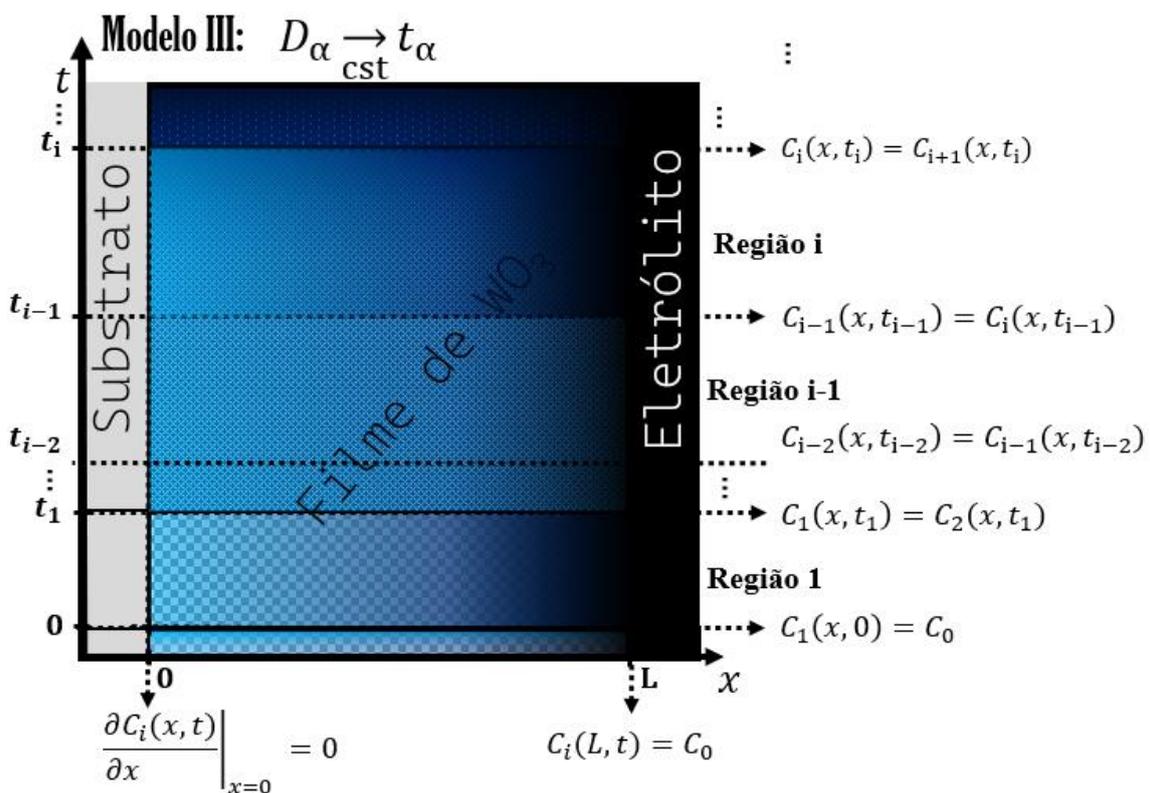


Figura 9: Domínio do problema de difusão química com coeficiente de difusão variando discretamente entre regiões temporais.

Deve-se notar que, para a região 1, tanto as condições de contorno (válidas para todos os intervalos de tempo), como a condição inicial, são iguais aquelas do problema homogêneo, resolvido anteriormente pelo método de separação de variáveis.

Desta forma, o problema a ser resolvido para essa primeira região é exatamente igual ao problema homogêneo; conseqüentemente, as soluções de ambos são idênticas. Assim, pode-se escrever que

$$C_1(x, t) = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-D_1 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}t\right) \quad (103)$$

Para a resolução do problema de difusão nos demais camadas de tempo, também se utilizou o método de separações de variáveis. Com o objetivo de reduzir o equacionamento apresentado neste trabalho, serão apresentadas somente as equações que se distinguem em relação a modelagem matemática apresentada previamente para o problema homogêneo. Deve-se notar, contudo, que $C(x, t)$ e $D(x, t)$ devem ser substituídas nas equações anteriores por $C_i(x, t)$ e $D_i(x, t)$.

O problema é então resolvido de maneira análoga até a Eq. 14, quando a condição de interface deve ser abordada de forma à equivalente aquela utilizada para tratar-se a condição inicial, conforme

$$C_{i-1}(x, t_{i-1}) = v_i(x) + w_i(x, t_{i-1}). \quad (104)$$

Nota-se, então, que em $i = 2$ surge a seguinte expressão

$$C_1(x, t_1) = v_2(x) + w_2(x, t_1) \quad (105)$$

onde $C_1(x, t_1)$ pode ser obtido de forma analítica, para cada posição x , pela Eq. 80. Por essa razão, conforme a metodologia proposta nesta seção, o problema deve ser resolvido integralmente numa região antes de se prosseguir para a solução da região seguinte, numa ordem progressiva, de $i = 1, \dots, M$.

Procede-se, então, abordando à região 2. Para tanto, substitui-se a expressão análoga à Eq. 21 na Eq. 82, o que resulta em

$$[C_1(x, t_1) - C_0] = w_2(x, t_1), \quad (106)$$

Considerando-se que $C_1(x, t_1)$ foi obtido anteriormente, observa-se que o termo $[C_1(x, t_1) - C_0]$ possui um valor conhecido.

O equacionamento permanece equivalente ao do problema homogêneo até a Eq. 55, que deve ser substituída por

$$w_2(x, t_1) = \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{-4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \exp\left(-D_1 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right) \right] = \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \exp\left(-D_2 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right). \quad (107)$$

Na busca pelos valores A_{2m} , pelas mesmas razões válidas para o problema homogêneo, deve-se gerar uma série de Fourier e garantir a ortogonalidade pela multiplicação dos termos por $\cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L} x\right)$.

Com efeito, têm-se que

$$-\int_0^L \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \exp\left(-D_1 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L} x\right) \right] dx = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \int_0^L \exp\left(-D_2 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi}{2L} x\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) dx \quad (108)$$

Empregando-se as relações de ortogonalidade das séries de Fourier, apresentadas na Eq. 57, obtém-se

$$\frac{-4C_0}{\pi} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \exp\left((D_2 - D_1) \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right) = A_{2m} \quad (109)$$

Portanto, pode-se escrever a seguinte expressão

$$w(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \exp\left((D_2 - D_1) \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t_1\right) \exp\left(-D_2 \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right). \quad (110)$$

Assim, pode-se afirmar que a expressão à ser utilizada para a obtenção da concentração na região 2 é escrita da seguinte forma

$$C_2(x, t) = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \exp\left\{[(D_2 - D_1)t_1 - D_2 t] \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}\right\} \quad (111)$$

Posto que os valores de $C_2(x, t)$ podem ser conhecidos pela expressão acima, torna-se possível dar seqüência ao procedimento proposto realizando-se o cálculo de $C_3(x, t)$ de forma análoga ao cálculo de $C_2(x, t)$. Este processo pode ser repetido de forma congênere de $i = 3$ até M .

Portanto, a seguinte expressão pode ser utilizada

$$C_i(x, t) = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2L} x\right) \exp\left\{[(D_i - D_{i-1})t_{i-1} - D_i t] \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2}\right\} \quad (112)$$

É essencial observar-se quando o coeficiente de difusão não se altera entre os intervalos de tempo, isto é $D_i = D_{i-1}$, a expressão acima se reduz a expressão da concentração do problema homogêneo.

Deste mesmo modo, têm-se como equivalente para a expressão para a densidade de corrente elétrica

$$j_i(t) = \frac{-2 C_0 z F D_i}{L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left([(D_i - D_{i-1})t_{i-1} - D_i t] \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} \right) \quad (113)$$

Se caracterizando como a integral no tempo da densidade de corrente, a densidade de carga pode ser obtida por

$$q = \int_{t_{i-1}}^t z F D \frac{-4C_0}{2L} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left([(D_i - D_{i-1})t_{i-1} - D_i t] \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} \right) dt \quad (114)$$

A resolução desta integral leva à

$$q_i = \frac{8zFC_0L}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[(D_i - D_{i-1})t_{i-1} \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} \right] (2m+1)^{-2} - (2m+1)^{-2} \exp \left(\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4L^2} [(D_i - D_{i-1})t_{i-1} - t D_i] \right) \quad (115)$$

5.4 Metodologia utilizada para o ajuste de curvas.

O ajuste das curvas do perfil de densidade de carga dos resultados obtidos computacionalmente em relação aos resultados experimentais é elucidado nesta seção. Através do método de ajuste de parâmetros o valor do coeficiente de difusão é obtido de forma numérica. Conseqüentemente, a partir deste, é possível realizar o cálculo do perfil de densidade de cargas.

Deve-se salientar que todos os ajustes de curvas e simulações foram realizados através da implementação dos códigos no software livre OCTAVE.

Em primeiro lugar, deve-se possuir os valores dos dados experimentais para os tempos do experimento (t_i) e as densidades de carga (q_i), de $i = 1, \dots, n$, onde i equivale ao índice referente ao ordenamento das medidas experimentais e n representa à quantidade total de medições realizadas.

Estes valores podem ser exemplificados pela Tabela 2.

Tabela 2. Exemplo esquemático de um conjunto de dados experimentais.

Índice i	Tempo t_i	Densidade de carga q_i
1	t_1	q_1
2	t_2	q_2
...
n	t_n	q_n

O desvio entre os resultados da densidade de carga teóricos $q_{simul.}$ e experimentais q_i é descrita como

$$d_i = (q_i - q_{simulado}) \quad (116)$$

O quadrado do desvio é, todavia, mais significativo, sendo expresso por

$$d_i^2 = (q_i - q_{simulado})^2 \quad (117)$$

O somatório de todos os desvios quadrados é dado por $f(A, B)$ conforme

$$f(A, B) = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (q_i - q_{simulado})^2 \quad (118)$$

onde A e B são os parâmetros a serem estipulados, dos quais $q_{simulado}$ é dependente.

Segundo o método de ajuste de curvas utilizado neste trabalho, é necessário estabelecer os parâmetros A e B . De acordo com suas dependências, $q_{simul.}$ pode agora ser escrito como

$$q_{simul.} = q_{(A,B,t_i,i)}. \quad (119)$$

Com base na eq. 70, os parâmetros A e B são estipulados conforme

$$A = \frac{-8zFC_0L}{\pi^2}, \quad (120)$$

$$B = \frac{D}{L^2}. \quad (121)$$

Deste modo, a eq. 70 toma a seguinte forma

$$q_{(A,B,t_i,i)} = A \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (2m+1)^{-2} - (2m+1)^{-2} \exp \left[-B \frac{(2m+1)^2 \pi^2}{4} t_i \right] \right\} \quad (122)$$

Se deseja obter os valores de A e B que proporcionem os menores valores para $f(A, B)$. Isto ocorre nos pontos em que

$$f'(A, B) = 0 \quad (123)$$

Após uma série de operações matemáticas, se obtém a seguinte expressão

$$\sum_{i=1}^n \{[(q_i - A\varphi(i))][A \frac{\pi^2}{4} \psi(i)]\} = f(B) \quad (124)$$

A obtenção das raízes dessa função pelo método de Newton-Raphson fornece os valores de B. Então, inserindo-se esse resultado na expressão que governa a densidade de carga (eq. 70) pode-se completar o ajuste dos resultados simulados a partir dos valores experimentais.

Finalmente, em função das eqs. 78-79 torna-se também viável computar-se o valor do coeficiente de difusão D .

5.5 Modelo matemático dos estudos colorimétricos

Para os estudos cromatográficos e colorimétricos, as expressões matemáticas utilizadas neste trabalho foram obtidas conforme a prática padrão para cálculo das cores dos objetos do sistema CIE (ASTM E308-17 [24]). Elas foram implementadas em uma planilha de computador desenvolvida no software Microsoft Excel, onde os resultados das medidas experimentais de transmitância foram inseridos para calcular os parâmetros do espaço de cores.

Os valores tristimulares X, Y e Z estão relacionados com as funções de correspondência de cores X, Y e Z (para um Observador Padrão CIE 1931 de segundo grau) de acordo com as seguintes equações

$$X_{cr} = \int_{330}^{880} I(\lambda) \bar{X}_{cr}(\lambda) d(\lambda), \quad (125)$$

$$Y = \int_{330}^{880} I(\lambda) \bar{Y}(\lambda) d(\lambda), \quad (126)$$

$$Z = \int_{330}^{880} I(\lambda) \bar{Z}(\lambda) d(\lambda), \quad (127)$$

onde $I(\lambda)$ é a distribuição de potência espectral normalizada e λ é o comprimento de onda.

De acordo com as recomendações da CIE, esta integração foi realizada através de uma soma numérica discreta. Os dados experimentais para transmitância foram usados para obter a distribuição de potência espectral não normalizada dos filmes $\phi(\lambda)$, que, como consequência, é uma função tanto da transmitância espectral $\tau(\lambda)$ quanto da distribuição de potência espectral da fonte de luz $S(\lambda)$. Respeita a equação

$$\phi(\lambda) = \tau(\lambda)S(\lambda) . \quad (128)$$

A distribuição normalizada do espectro de potência das amostras foi então obtida pela multiplicação com a constante de normalização k

$$I(\lambda) = k\phi(\lambda) , \quad (129)$$

onde k foi escolhido de forma que $Y = 100$ em objetos para os quais $\tau(\lambda) = 1$.

As coordenadas de cromaticidade, x , y e z , usadas para representação no espaço 2-D através do diagrama CIE de 1931, foram então calculadas com

$$x_{cr} = \frac{X_{cr}}{X_{cr}+Y+Z}, \quad (130)$$

$$y = \frac{Y}{X_{cr}+Y+Z}, \quad (131)$$

$$z = \frac{Z}{X_{cr}+Y+Z}. \quad (133)$$

As coordenadas L^* , a^* e b^* , usadas para representação no espaço CIELAB, foram obtidas por

$$L^* = 116 f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \quad (134)$$

$$a^* = 500 \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \quad (135)$$

$$b^* = 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \quad (136)$$

$$r = \frac{X}{X_n} \text{ ou } \frac{Y}{Y_n} \text{ ou } \frac{Z}{Z_n}, \quad (137)$$

$$f(r) = \begin{cases} \sqrt[3]{r}, & \text{se } r > \frac{6}{29} \\ \frac{r}{3\frac{6}{29} + \frac{4}{29}}, & \text{se } r \leq \frac{6}{29} \end{cases} \quad (138)$$

Já para a transformação para o espaço de cores CIE RGB, tem-se

$$R = 3.2404542 X - 1.5371385 Y - 0.4985314 Z \quad (139)$$

$$G = -0.9692660 X + 1.8760108 Y + 0.0415560 Z \quad (140)$$

$$B = 0.0556434 X - 0.2040259 Y + 1.0572252 Z \quad (141)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos tanto na parte experimental como numérico-computacional deste trabalho.

6.1 Análise dos parâmetros de preparação dos filmes

Com o objetivo de definir quais os parâmetros do processo produtivo dos filmes geram as melhores características para aplicações em eletrocromismo. Para realizar-se essa análise, produziu-se filmes com as velocidades de deposição de $v = (120, 110 \text{ e } 100) \text{ mm/s}$, com tempos de duração do tratamento térmico (calcinação) de 1 ou 2 h, e com 1, 2 e 4 camadas.

6.1.1 Cronoamperometrias

Nas figuras 10 e 11 pode-se observar os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria.

Os resultados para diferentes velocidades de deposição podem ser vistos na figura 10.

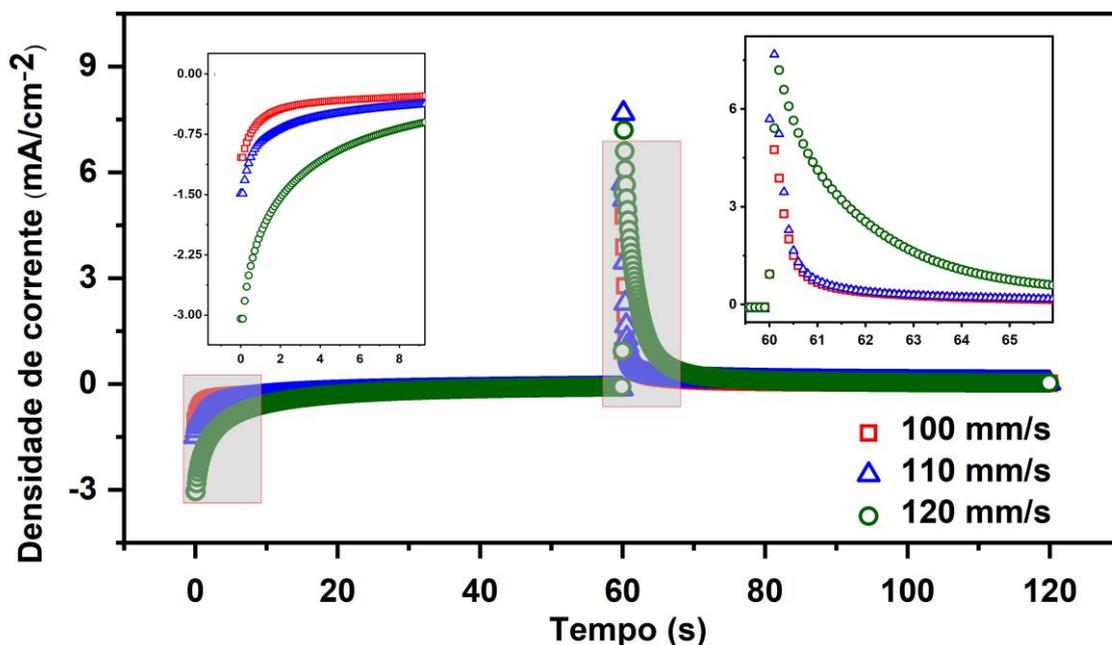


Figura 10. Cronoamperometrias para filmes com 1 camada, tratados termicamente por uma hora: análise da influência da velocidade de deposição.

Observa-se nas cronoamperometrias da Figura 10 que os tempos de coloração e descoloração crescem com a velocidade de deposição até 120mm/s.

A figura 11 revela os resultados para filmes com diferentes números de camadas e tempos de duração do tratamento térmico,

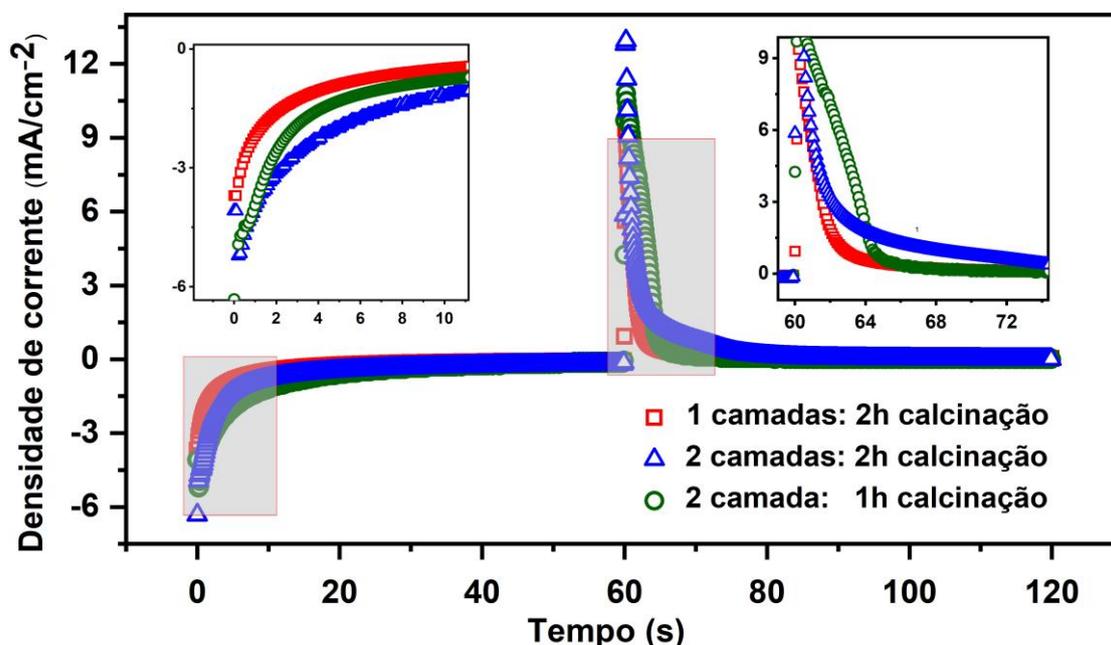


Figura 11. Cronoamperometrias para filmes depositados a $v = 120 \text{ mm/s}$: análise da influência do número de camadas e duração do tratamento térmico.

Nota-se que o tempo de coloração foi maior no filme com duas camadas tratado termicamente por uma hora. Todavia, o tempo de extração de cargas no filme tratado por 2 h é superior. Esse filme também apresenta uma inclinação maior em sua curva para os primeiros instantes da deintercalação, o que infere um movimento mais rápido das cargas.

6.1.2 Análise dos parâmetros de preparação por cronocoulometrias.

A figura 12 apresenta os resultados das medidas de cronocoulometria para as seguintes velocidades de deposição $v = (120, 110 \text{ e } 100) \text{ mm/s}$.

Nota-se que a densidade de carga é um parâmetro fundamental para obter a eficiência eletrocromática de um dispositivo e a reversibilidade dos filmes, que é dada pela razão entre a carga inserida e a carga extraída (Granqvist,

2013). Normalmente, taxas mais baixas de inserção e extração de carga são benéficas para a estabilidade de ciclagem a longo prazo (Zhang *et al.*, 2013).

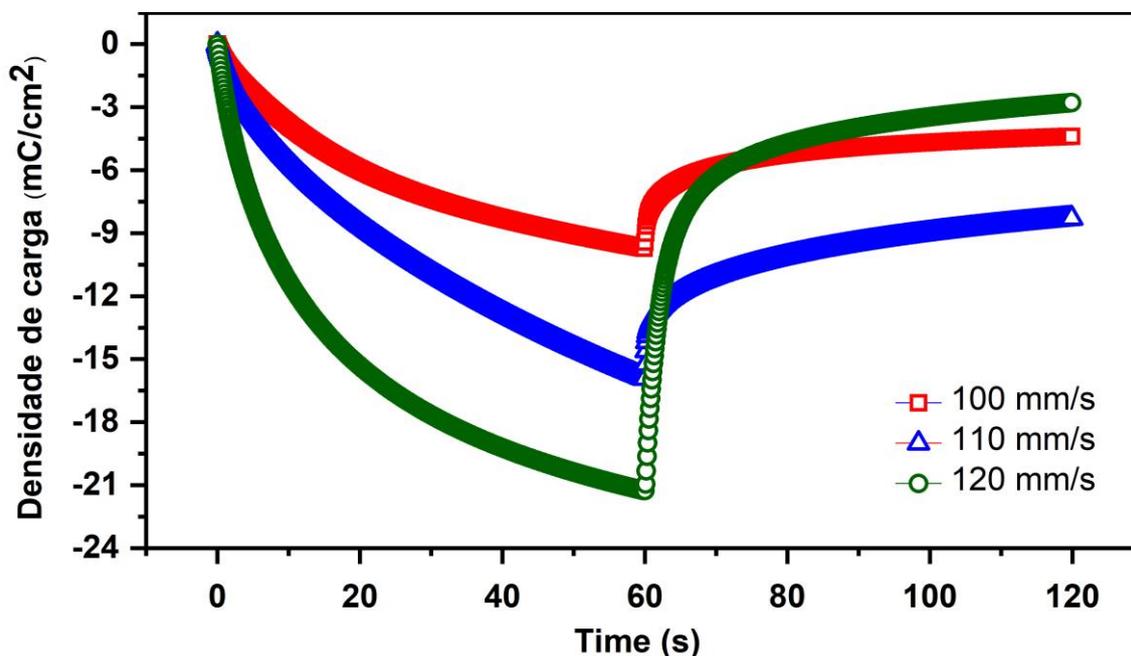


Figura 12. Cronocoulometrias para filmes com uma camada de deposição, tratados termicamente por uma hora: análise da velocidade de deposição.

Pode-se observar que, até $v = 120 \text{ mm/s}$, existe um aumento na densidade de cargas inseridas proporcional ao crescimento da velocidade de deposição.

Analisou-se então a modificação de dois outros aspectos na produção dos filmes finos: número de camadas e duração do tratamento térmico. Para isto, se utilizou uma velocidade de deposição de $v = 120 \text{ mm/s}$, porquanto essa forneceu os maiores valores para a quantidade de carga inserida. Os resultados podem ser observados na figura 13.

Nota-se que o acréscimo de uma camada de deposição causa um aumento na densidade de cargas retiradas e inseridas para um tempo de inserção/extração de 60seg.

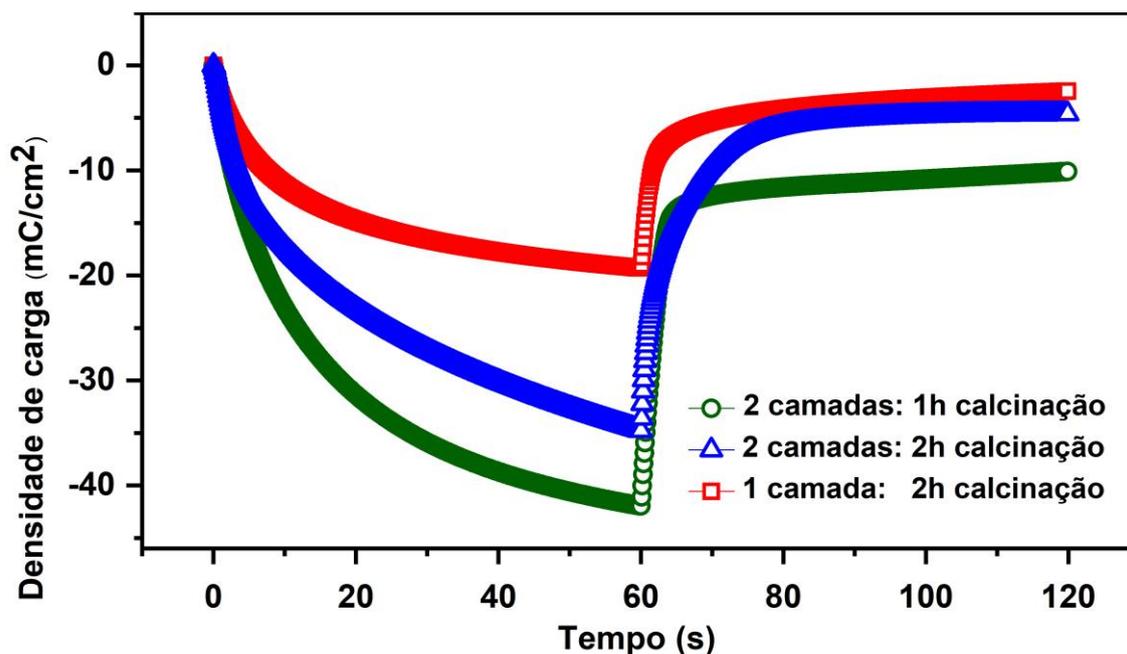


Figura 13. Cronamperometrias para filmes depositados a $v = 120 \text{ mm/s}$: análise da influência do número de camadas e da duração do tratamento térmico.

Pode-se observar que o aumento na duração do tratamento térmico também não causou um aumento na densidade de cargas. Além disso, nota-se que o filme com duas camadas e tratamento de uma hora apresenta valores de densidade de carga mais elevados do que aqueles para o filme com tratamento térmico de 2h.

Finalmente, pode ser atestado que o acréscimo de uma camada sem o aumento da duração do tratamento térmico resultou nos maiores valores para o perfil de densidade de carga entre os três filmes.

6.1.3 Observações quanto às voltametrias

Optou-se por suprimir a apresentação destes gráficos, porque sua análise dos voltamogramas levou a conclusões correspondentes aos dos estudos anteriores para cronamperometria e cronocoulometria,

Os resultados para a área interna dos voltamogramas, assim como a magnitude dos picos anódicos e catódicos e suas correntes aumentaram conforme o acréscimo da velocidade de deposição até 120 mm/s . Quanto ao impacto da quantidade de camadas e da duração do tratamento térmico, a área dos voltamogramas e a intensidade de ambos os picos foram mais altas no filme

produzido com 2 camadas e 1 h de tratamento térmico; em seguida, no filme de 2 camadas e 2 h de tratamento; e, por fim, no filme com 1 camada e 1 h de tratamento. No entanto, o filme de 2 camadas e 2 h de tratamento, segundo os critérios de reversibilidade, apresentou-se como mais reversível, e, portanto, apresenta uma vida útil maior.

Os filmes apresentaram uma reversibilidade na faixa de 75 a 90%. Este valor é coerente com os obtidos por outros autores para filmes finos de WO_3 produzidos pela técnica sol-gel (Poongodi, *et al.*, 2017; Wen-Cheun, *et al.*, 2019).

Como consequência, as análises ópticas, morfológicas e estruturais serão realizadas somente nos filmes produzidos com velocidade de deposição de 120 mm/s tratados termicamente por uma hora, já que esses filmes apresentaram os melhores resultados para todas as análises realizadas.

Também se fundamentando nestes resultados, se considera que é importante realizar-se, em seguida, análises da influência do acréscimo de camadas nas propriedades dos filmes, contribuindo com as discussões da literatura sobre essa questão e relacionando os resultados com as demais considerações proporcionadas pelas outras análises deste trabalho.

6.1.4 Influência da dopagem com Lítio.

Realizou-se ainda a dopagem dos filmes com 5% de Li^+ . O resultado para a cronocoulometria e a cronoamperometria de um filme com uma camada de deposição depositada à 120mm/s e duração do tratamento térmico de 1h, pode ser visto na Figura 14.

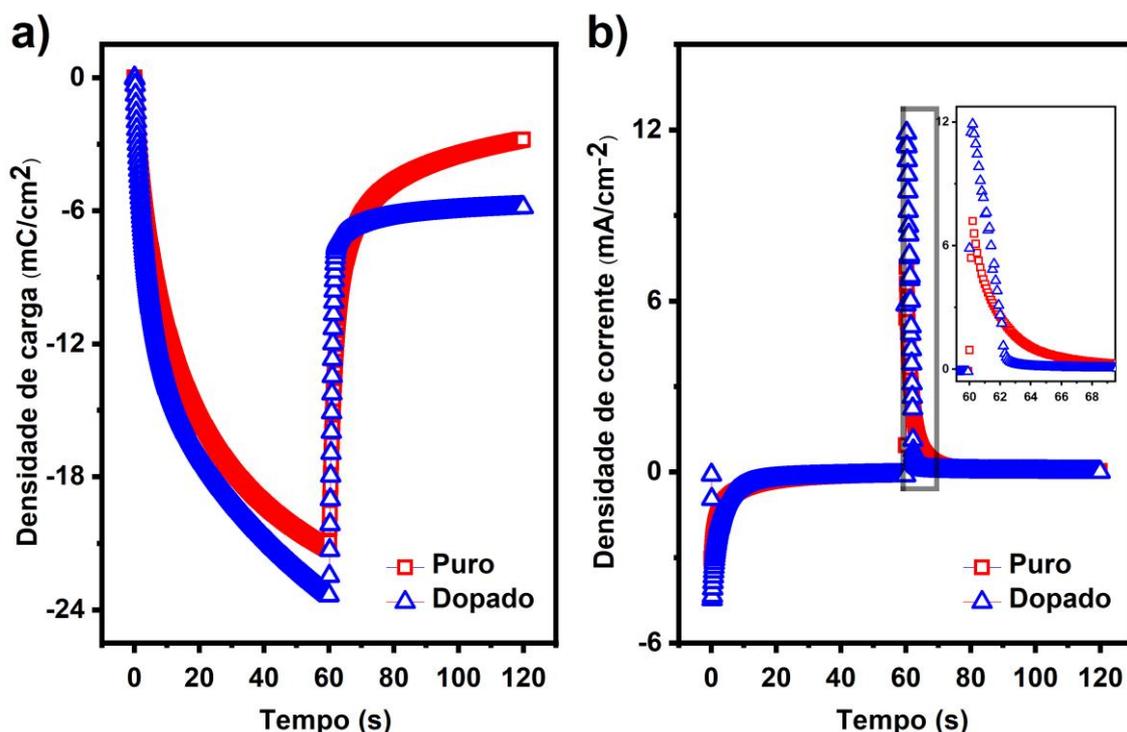


Figura 14. Análise eletroquímica para filmes de WO_3 puros e dopados com 5% de Li: a) cronocoulometria e b) cronoamperometria.

A comparação do perfil de densidade de cargas dos filmes revela ganhos em termos de quantidade de cargas inseridas e extraídas graças a dopagem com 5% Li^+ .

Baseando-se ainda nessa comparação, realça-se que a diminuição da diferença entre os valores iniciais e finais (em $t = 0s$ e $t = 120s$), significa que uma porcentagem maior da carga inserida pôde ser retirada, graças ao menor aprisionamento de íons no processo de intercalação. Portanto, o filme dopado apresenta uma maior vida útil, sendo capaz de manter sua eficiência por um número maior de ciclos.

6.2 Influência da intercalação de diferentes íons nas propriedades electrocrômicas

6.2.1 Voltametrias cíclicas para pares de íons (Li^+, e^-), (Na^+, e^-) e (K^+, e^-)

Os efeitos da intercalação de três diferentes pares de íons (Li^+, e^-), (Na^+, e^-) e (K^+, e^-) foram estudados por voltametria cíclica e cronocoulometria. Os voltamogramas para filmes de uma camada são mostrados na Figura 15.

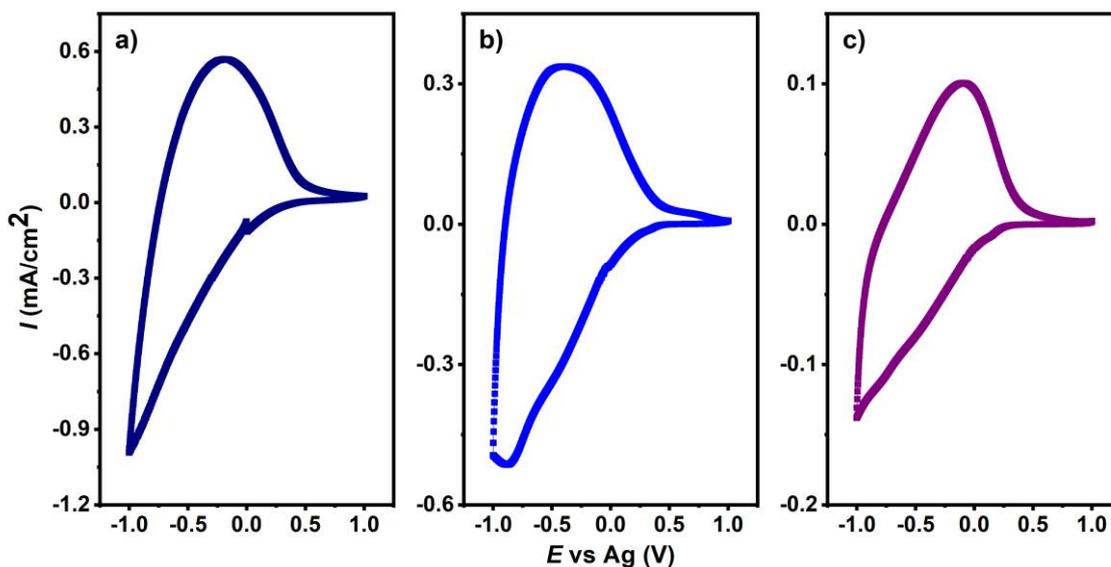


Figura. 15. Voltamogramas cíclicos de filmes de uma camada durante a intercalação/de-intercalação de (Li^+, e^-) , (Na^+, e^-) e (K^+, e^-) .

Os voltamogramas apresentados na Figura 5 estão em concordância com os voltamogramas característicos dos filmes de WO_3 intercalados com lítio [Meenakshi *et al.*, (2018); Andrade *et al.*, (2014)], sódio (Ran *et al.*, 2018) e potássio (Vijayalakshmi *et al.*, (2004); portanto, estão também em conformidade com as reações eletroquímicas correspondentes que ocorrem nos filmes.

6.2.2 Cronocoulometrias durante a intercalação dos pares de (Li^+, e^-) , (Na^+, e^-) e (K^+, e^-) .

Os perfis de densidade de cargas podem ser encontrados na Figura 16.

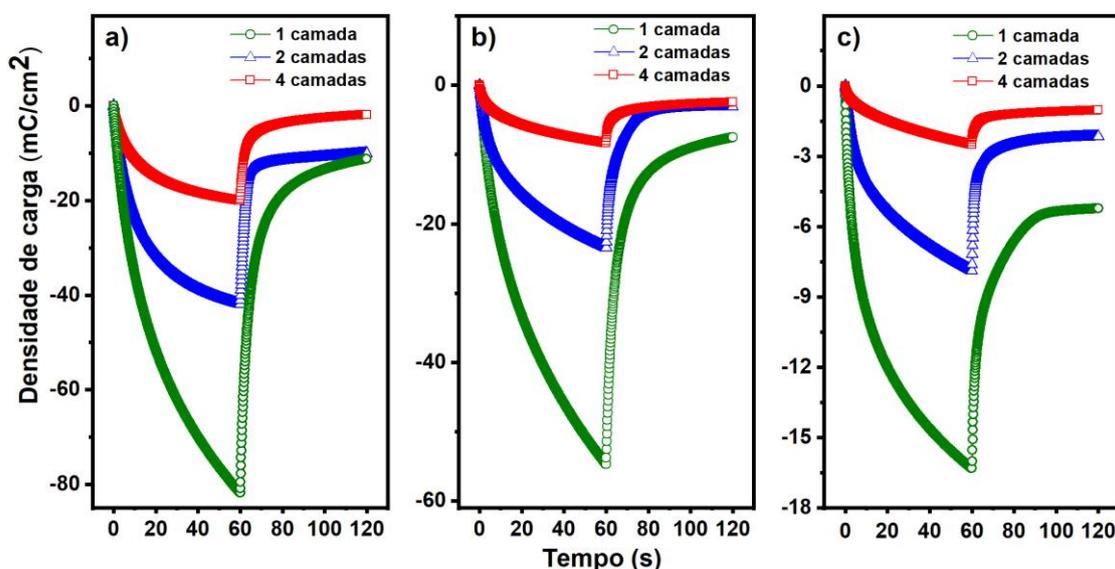


Figura 16. Cronocoulometrias obtidas durante a intercalação/de-intercalação de (Li^+, e^-) , (Na^+, e^-) e (K^+, e^-) .

A Figura 16 mostra as diferenças entre os perfis de densidade de carga de filmes de WO₃ intercalados com diferentes íons de coloração. O comportamento exibido era esperado, uma vez que a literatura relata que o raio e a valência dos íons intercalados têm forte influência no desempenho dos filmes finos de WO₃ (Guo, *et al.*, 2018). Os perfis para intercalação de Li⁺ (Figura 16a) apresentam densidades de carga maiores do que aquelas obtidas para a intercalação de Na⁺ (Figura 16b), que são ainda maiores do que aquelas obtidas para K⁺ (Figura 16c). A diferença nas densidades de carga pode ser atribuída ao raio iônico que aumenta da seguinte forma Li⁺ (0,059 nm) < Na⁺ (0,095 nm) < K⁺ (0,133 nm). Portanto, um raio iônico menor está associado a densidades de carga mais altas devido à facilitação da movimentação entre os locais de vacância (Guo, *et al.*, 2018).

Espécies multivalentes também podem ser usadas como íons corantes, fazendo com que mais elétrons sejam implicados em um par redox (Guo *et al.*, 2018). Nesse escopo, Guo *et al.* (2018) relataram bons resultados para a intercalação de Al⁺³ (0,054 nm). No entanto, geralmente as espécies multivalentes apresentam baixa mobilidade devido à sua maior energia de ativação, enquanto as espécies monovalentes, devido às menores barreiras de energia para difusão, possuem maior mobilidade (Guo *et al.*, 2018).

Considerando todos os fatores, os íons de lítio são geralmente empregados como a espécie difusora em dispositivos eletrocromáticos, apesar de não possuírem os menores raios, principalmente em função de sua maior estabilidade em relação a outros elementos, como o H⁺ (Zhang *et al.*, 1993). Por outro lado, sabe-se que a difusividade dos prótons (H⁺) é consideravelmente maior que a do lítio. Seman e Wolden (2004) divulgaram resultados semelhantes para os coeficientes de absorção de H⁺ e Li⁺, mas também relataram coeficientes de difusão uma ordem de grandeza maiores para H⁺ (10⁻⁹ cm²s⁻¹) quando comparados a Li⁺ (10⁻¹⁰ cm²s⁻¹).

Em relação à utilização de Na⁺ e K⁺ como íons corantes ao invés de Li⁺ e H⁺, uma pior cinética de difusão e um desempenho eletrocromático inferior são assegurados pelos raios iônicos significativamente maiores. Apesar disso, algumas estratégias podem contornar esse efeito. Ran *et al.* (2018) projetaram

canais de transporte de íons para melhorar a intercalação de Na^+ e obtiveram um valor muito elevado para o coeficiente de difusão, de $(10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1})$. Por outro lado, bons resultados para a intercalação K^+ também já foram relatados por autores como Vijayalakshmi *et al.* (2004). Nota-se que no estudo destes autores, os processos envolvidos no fenômeno de coloração levaram a estrutura triclínica do WO_3 alterar-se para uma estrutura hexagonal.

Por fim, a Figura 16 mostra que as diferenças nos valores de carga inserida e extraída respeitam as considerações feitas acima. Além disso, nota-se que a reversibilidade dos filmes foi menor para a intercalação de K^+ . O efeito de aprisionamento de íons na matriz hospedeira durante a extração pode ser considerado como a causa. Esse fenômeno, por sua vez, também se interrelaciona causalmente com a má cinética de difusão. Além disso, os resultados obtidos mostraram que o efeito causado pelo aumento do número de camadas não foi influenciado pelo eletrólito. A comportamento caracterizado pelo aumento da densidade de carga com o acréscimo de camadas se mantém, independente do eletrólito utilizado.

6.3 Resultados das simulações computacionais para os perfis de concentração

6.3.1 Considerações numéricas

Este trabalho apresenta as análises paralelas de valores experimentais e teóricos das propriedades físicas de filmes finos de WO_3 .

Para o Modelo I, o ajuste das curvas experimentais e teóricas de densidade de corrente, expressas na Eq. 69, foi realizado tomando-se como parâmetros de ajuste $\frac{-2zFC_0D}{L}$ e $\frac{D}{L^2}$. Da mesma forma, para o ajuste da densidade de carga, expresso na Eq. 71, foram ajustados $\frac{8zFC_0L}{\pi^2}$ e $\frac{D}{L^2}$, e as curvas de absorvância, na Eq. 76, foram ajustados com os parâmetros $\frac{8C_0L\varepsilon}{\pi^2}$ e $\frac{D}{L^2}$.

Os parâmetros de ajuste dos Modelos II e III foram estabelecidos de maneira análoga para cada região do espaço e do tempo, respectivamente.

Vale ressaltar também que este trabalho empregou métodos numéricos de mínimos quadrados e Newton-Raphson, onde foi necessário estabelecer uma estimativa inicial para o tempo de reação $\frac{L^2}{D}$, a fim de iniciar as iterações. Verificou-se que os experimentos forneceram uma boa estipulação inicial para este parâmetro.

6.3.2 Modelo I: Simulação do perfil de concentrações

Uma simulação baseada na expressão para o perfil de concentrações foi realizada para $L = 23\text{nm}$ e $D = 10^{-13}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, e seu resultado pode ser visualizado por intermédio da Figura 17.

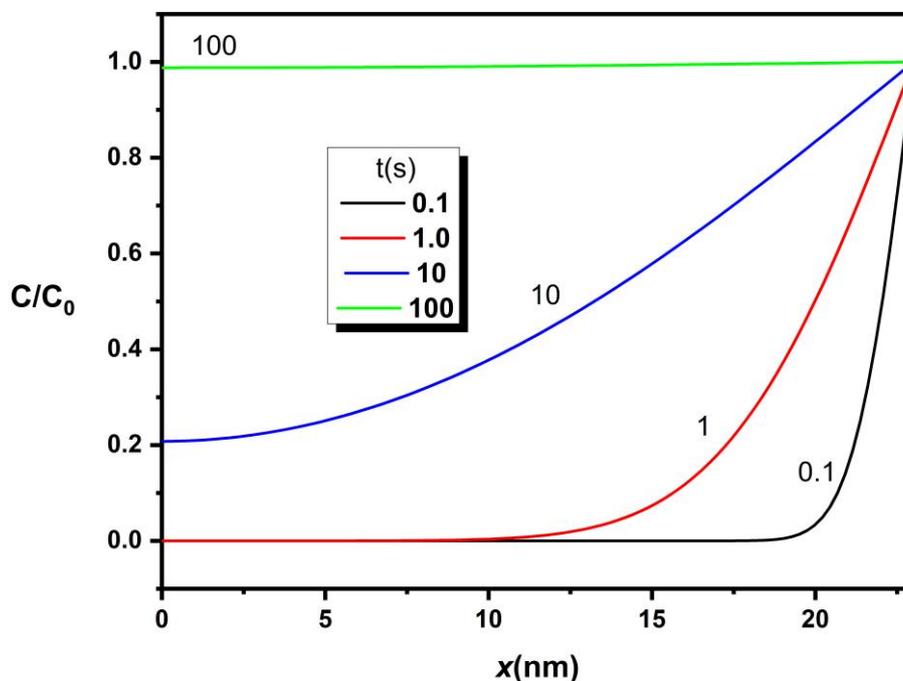


Figura 17. Resultados simulados para o perfil de concentrações.

Pode-se concluir da figura 17 que com maiores tempos, para as diversas posições x ao longo do domínio, a proporção da concentração final é maior em relação à concentração inicial. Logo se deduz que, porque há mais tempo para que a difusão aconteça, uma quantidade maior de íons de Li^+ se intercala na matriz do filme de WO_3 .

Destaca-se que o formato do perfil de concentração deriva das condições de contorno em $x = 0$, a qual determina que a taxa de variação de concentração no limite com o substrato é nula, devido a sua impermeabilidade aos íons Li^+

$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$) e a condição de contorno em $x = L$, que define que a concentração no limiar com o eletrólito é constante é equivalente à concentração inicial ($C(L, t) = C_0$).

6.3.3 Comparação do Modelo I com o Modelo II

As figuras 18 - 21 abaixo apresenta os resultados para o perfil de concentrações com $t = 20$ s obtidos para um filme que apresenta heterogeneidade em relação à sua espessura, de forma a apresentar coeficientes de difusão diferentes entre suas regiões ou meios.

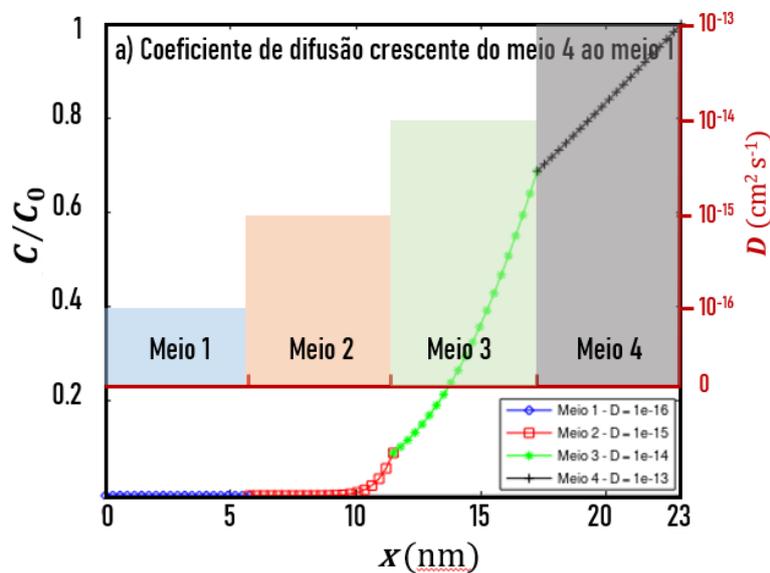


Figura 18. Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20 : caso 1.

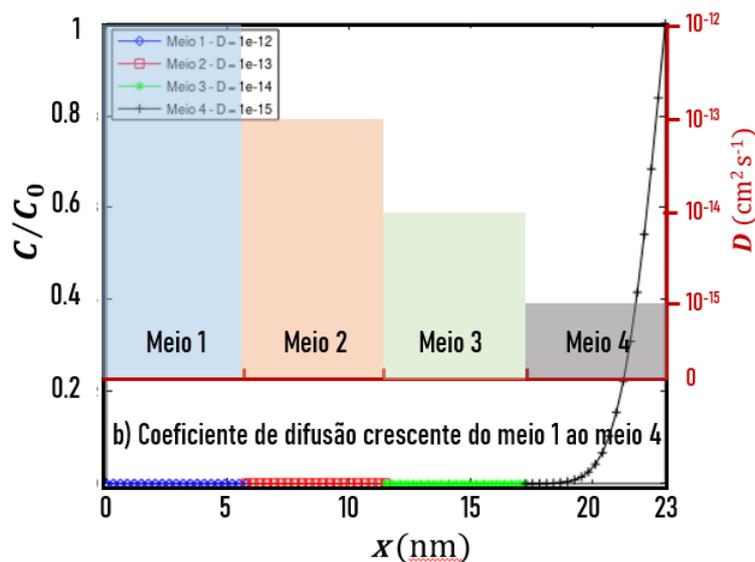


Figura 19. Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20 s: caso 2

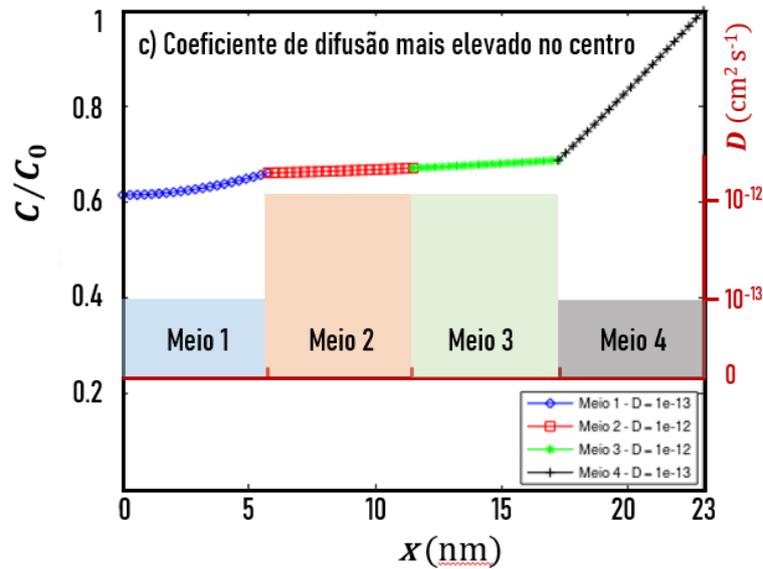


Figura 20. Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20 s: caso 3.

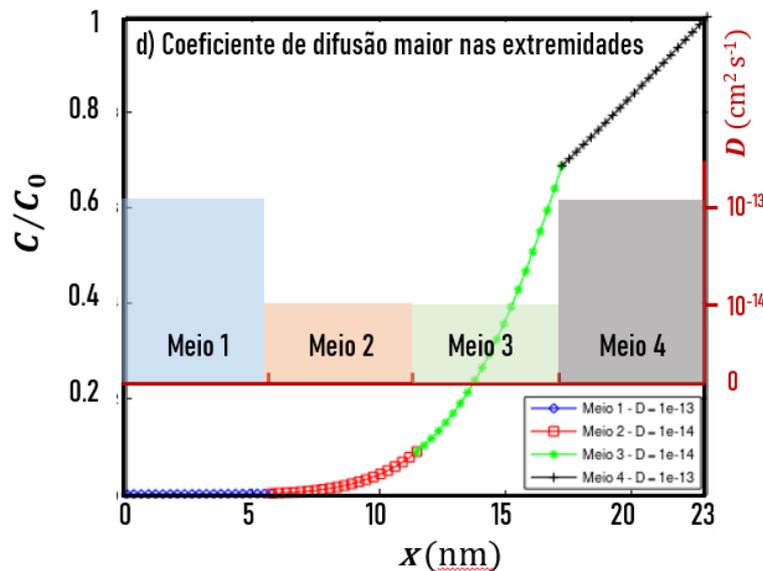


Figura 21. Resultados simulados para o perfil de concentrações de um meio heterogêneo quanto à sua espessura para um tempo de 20 s: caso 4.

Observa-se que os resultados apresentam o comportamento esperado de acordo com a natureza física do fenômeno de difusão de íons. Além disso, salienta-se que o movimento dos íons, conforme as condições de contorno inseridas, é unidirecional, de $x = L$ até $x = 0$, assim, as regiões mais distantes do eletrólito não exercem influência nas regiões anteriores. Portanto, um aumento do coeficiente de difusão em regiões distantes não interfere na difusão dos meios mais próximos à fonte das cargas.

Acredita-se que a inserção das condições de homogeneidade e uniformidade, que igualariam a derivada da concentração entre os meios na interface destes, produziria resultados mais representativos do fenômeno físico, incorporando maior grau de liberdade para o movimento dos íons.

6.3.4 Comparação do Modelo I com o Modelo III

O problema da figura 22 convém a variação da concentração em função tanto da posição como do tempo em um gráfico tridimensional.

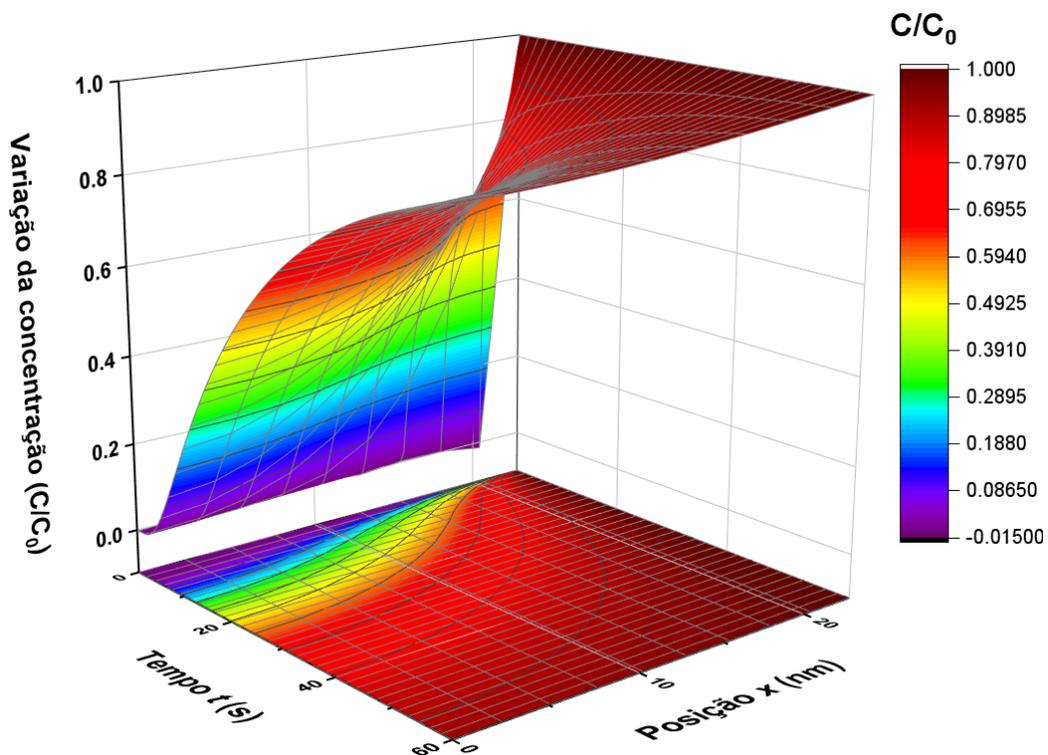


Figura 22. Gráfico tridimensional para a concentração, com coeficiente de difusão constante.

Um gráfico de contorno, oferecido com o intuito de facilitar a análise, pode ser visto na Figura 23.

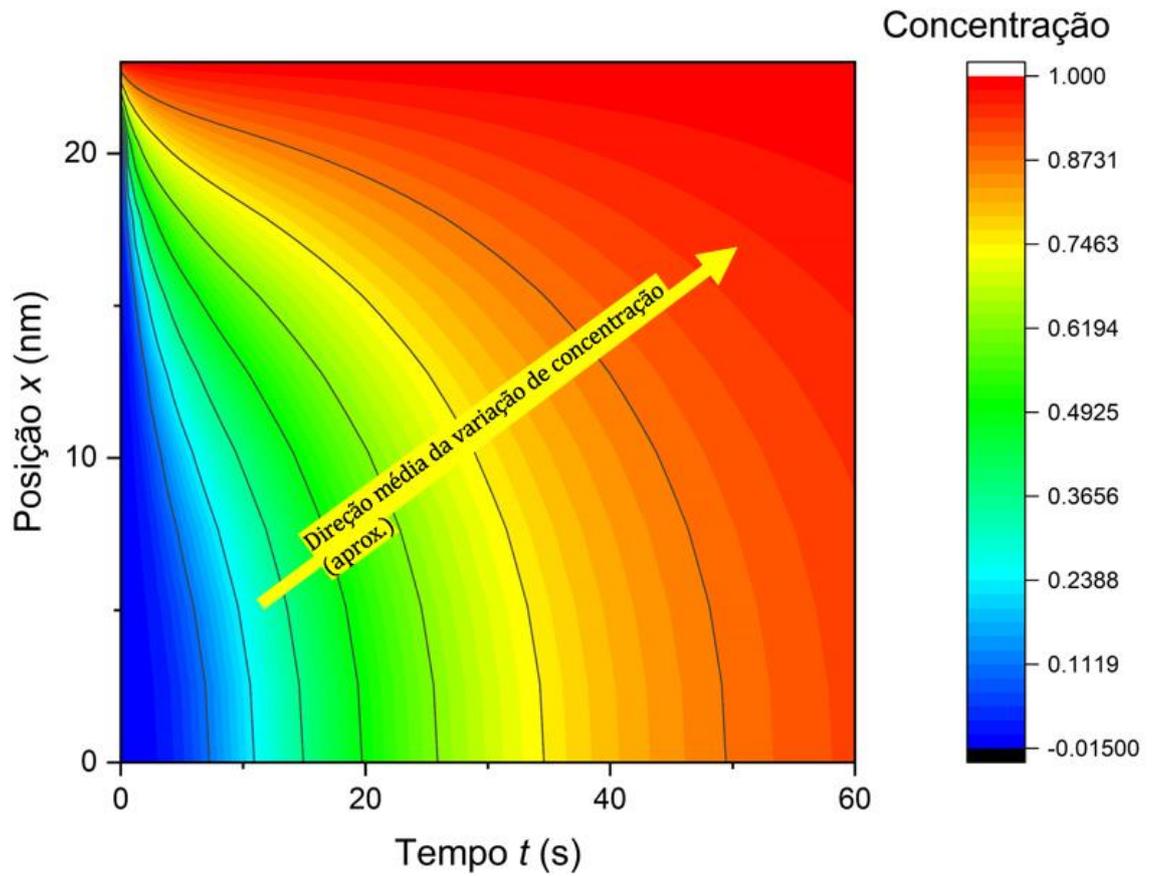


Figura 23. Gráfico de contorno para a concentração, com coeficiente de difusão constante.

Observa-se na Figura 23 que a concentração aumenta com o tempo, à partir da interface com o eletrólito na posição $L = 23$ nm; desta forma, as condições de contorno são respeitadas.

Para estudar a variação da concentração em função do tempo, construiu-se a Figura 24.

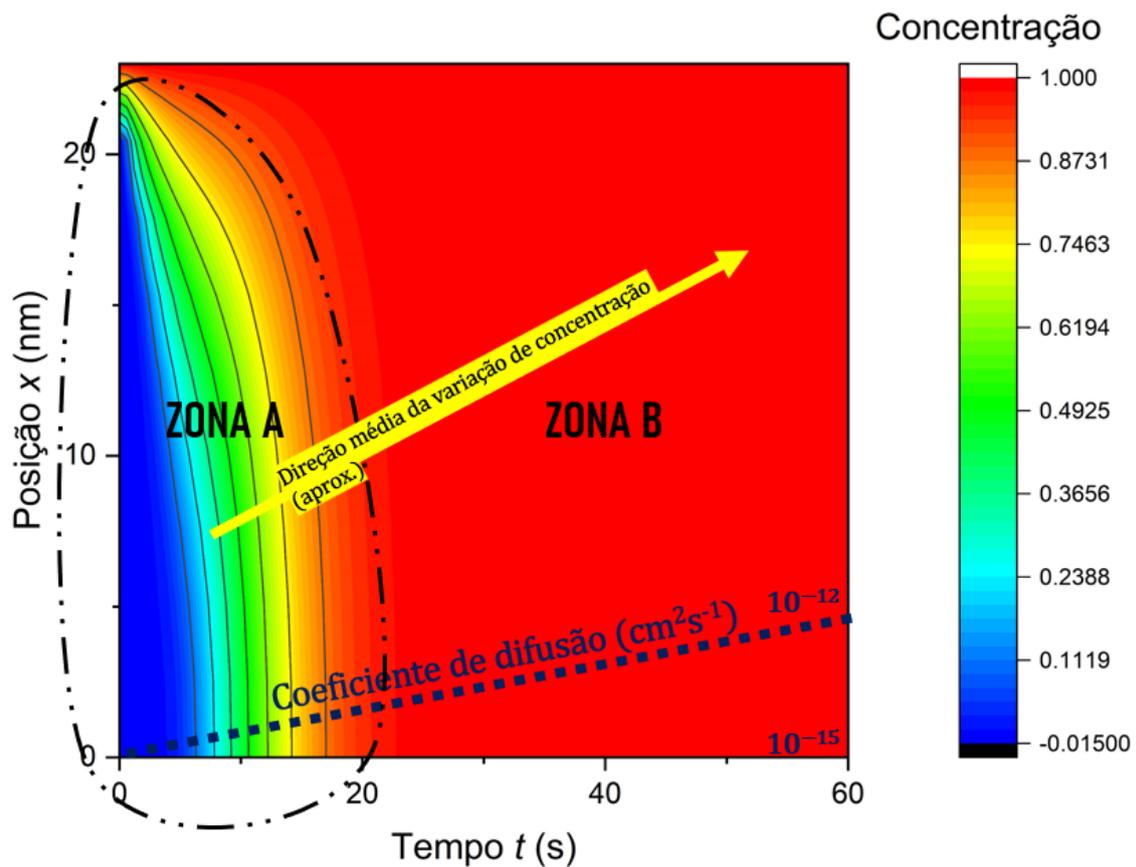


Figura 24. Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão aumentando no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.

Pela Figura 24 é possível analisar a influência do aumento linear do coeficiente de difusão em cada região do tempo. Nota-se que em 20 s se atinge uma zona de estabilidade (zona B), em que a concentração permanece no valor da concentração inicial.

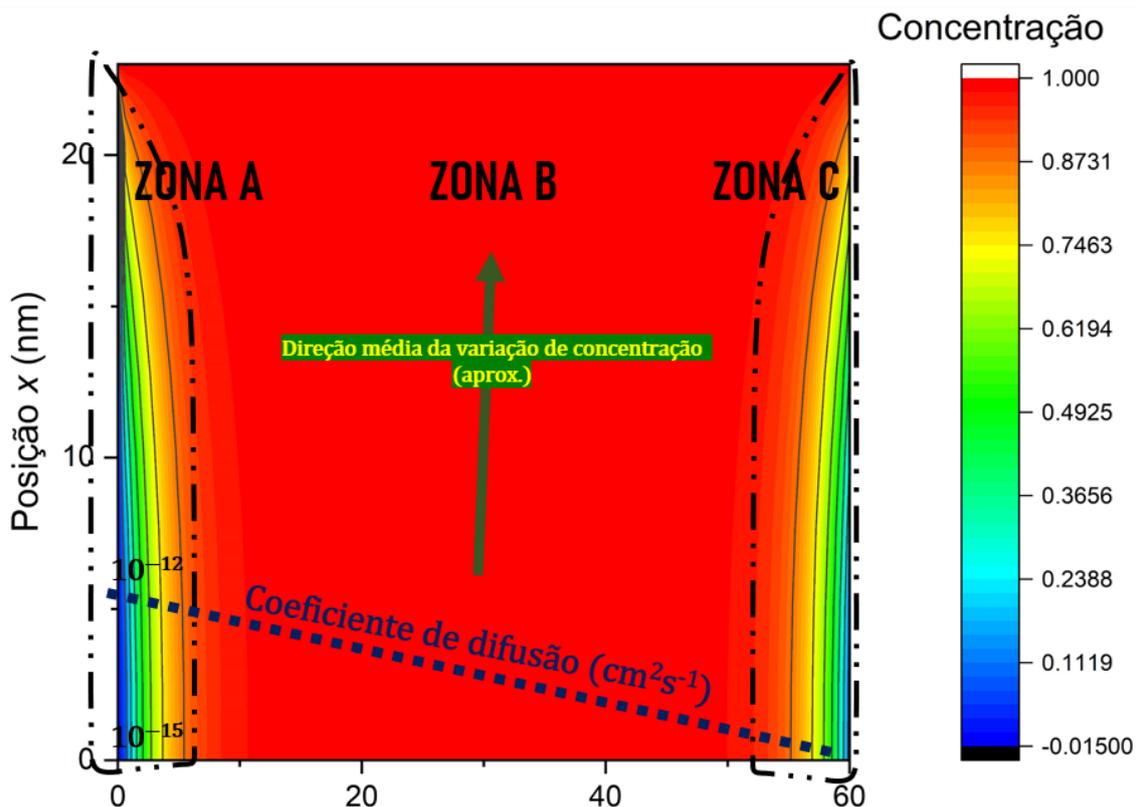


Figura 25. Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão diminuindo no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.

Observa-se na figura 25 que os altos valores iniciais do coeficiente de difusão fazem com que a concentração atinja seu valor máximo antes dos 10 segundos, antes do caso observado na figura 24.

Além disso, pela inclinação da seta que representa a direção média da variação da concentração, observa-se que a concentração é afetada de forma mais intensa pelo tempo do que pela posição.

Por último, conclui-se que a concentração cresce continuamente com o tempo a despeito da diminuição do coeficiente de difusão até a Zona C. Nesta região, com os valores do coeficiente de difusão tendendo a 0, a concentração diminui, se aproximando ao valor da concentração inicial.

Então, para analisar a correlação, covariância e mútua dependência entre o coeficiente de difusão e a concentração, estabeleceu-se a figura 26.

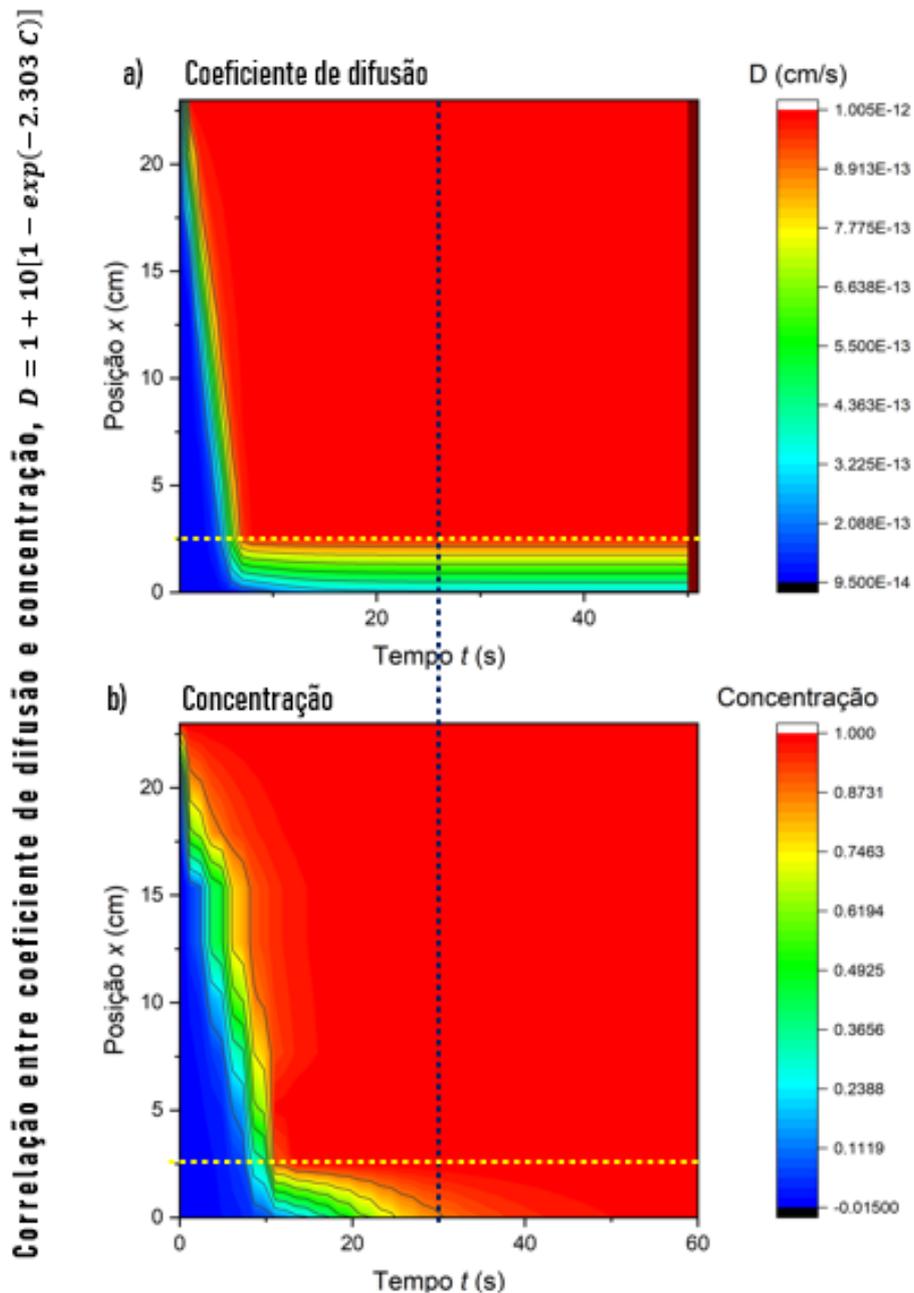


Figura 26. Resultados simulados para o perfil de concentrações com coeficiente de difusão variando no tempo entre 60 regiões com amplitude de 1 s.

Com a figura 26 pode-se observar que na zona afastada até 2.5 nm do substrato, a partir de cerca de 25 s, surge um descolamento entre o comportamento do coeficiente de difusão e da concentração.

Revigora-se, assim, a necessidade de se realizar uma obtenção de valores para o coeficiente de difusão coerente com cada tipo de problema de difusão química.

6.3.5 Resultados teóricos para a densidade de carga para o coeficiente de difusão constante.

Se realizou um ajuste de parâmetros com base nos resultados para a extração de cargas no filme com duas camadas representado pela Figura 27. Nela é exibida uma comparação entre os resultados experimentais e o fitting numérico realizado conforme estabelecido na seção 5.2.

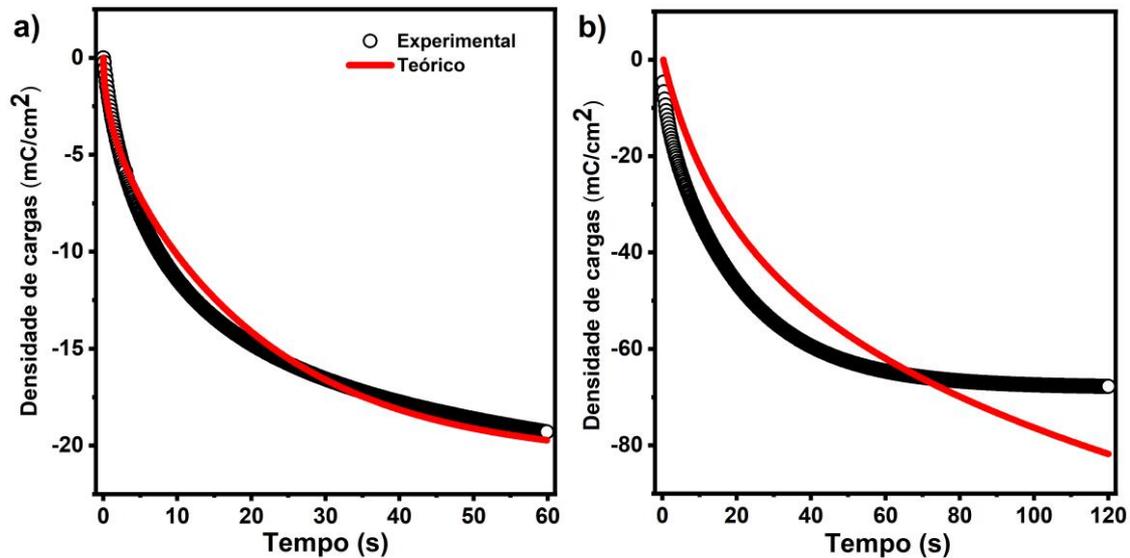


Figura 27. Fitting de cronocoulometria para velocidade de deposição de 120mm/s e tratamento térmico de uma hora: Modelo I; a) uma camada e b) 4 camadas.

Na figura 27, contempla-se a boa conformidade entre o perfil experimental e o numérico para a densidade de cargas, o que indica o sucesso do *fitting*. Contudo, salienta-se que ainda é possível obter resultados mais precisos através da aprimoração do modelo matemático que representa o fenômeno. Em parte, isto é possível porque, durante a modelagem do problema físico, se considerou uma série de hipóteses simplificadoras com intuito de tornar a resolução matemática mais simples. Entre outras hipóteses, se considerou que o coeficiente de difusão é constante e que não depende explicitamente da concentração (e implicitamente da posição e tempo), que acarretaria um aumento muito significativo nos esforços para a solução do problema. A remoção destas considerações tornaria a modelagem matemática mais representativa, e como consequência resultados mais próximos da parte experimental do trabalho seriam adquiridos.

A Figura 27a apresenta os resultados para um WO_3 este filme composto por uma camada e a Figura 27b reproduz os resultados para um filme composto por quatro camadas. Como visto na Figura 27a, o filme composto por uma camada apresentou menores valores de densidade de carga em comparação com o filme composto por quatro camadas (Figura 27b). Isso ocorre porque a densidade de carga aumenta com a espessura do filme (Wei *et al.*, 2017; Leitzke *et al.*, 2019). Adicionalmente, deve-se mencionar que o filme com quatro camadas foi exposto ao processo de intercalação por mais tempo do que aquele composto por uma camada. Os resultados experimentais para o filme composto por uma camada (Figura 27a) estabilizaram lentamente após 30 s, quando a inclinação da curva mudou sua taxa decrescente. O perfil teórico acompanha bem este comportamento, exceto no intervalo entre 10 e 30 s, onde se observam as maiores diferenças entre as curvas experimentais e teóricas. Isso indica que o filme estava atingindo a saturação, pois a matriz hospedeira de WO_3 não era mais capaz de acomodar mais pares de difusão. O perfil teórico para o filme com quatro camadas (Figura 27b) também prevê esse comportamento. No entanto, os resultados experimentais mostraram um perfil diferente neste caso, onde a taxa experimental de variação da densidade de carga diminuiu apenas ligeiramente no final do processo de intercalação. Isso significa que o modelo matemático não abarcou algum fenômeno que ocorreu com as reações eletroquímicas. Resultados semelhantes foram observados para outros filmes analisados neste trabalho, todos com elevado número de camadas. Portanto, foi possível concluir que o modelo empregado é o mais adequado para simular os fenômenos físicos em filmes com menor espessura de filme, sendo bem preciso (3 dígitos significativos) nesses casos.

Para verificar se o modelo III, que considera regiões de tempo com coeficientes de difusão diferentes entre si, atinge valores maiores de precisão, apresenta-se a figura 28.

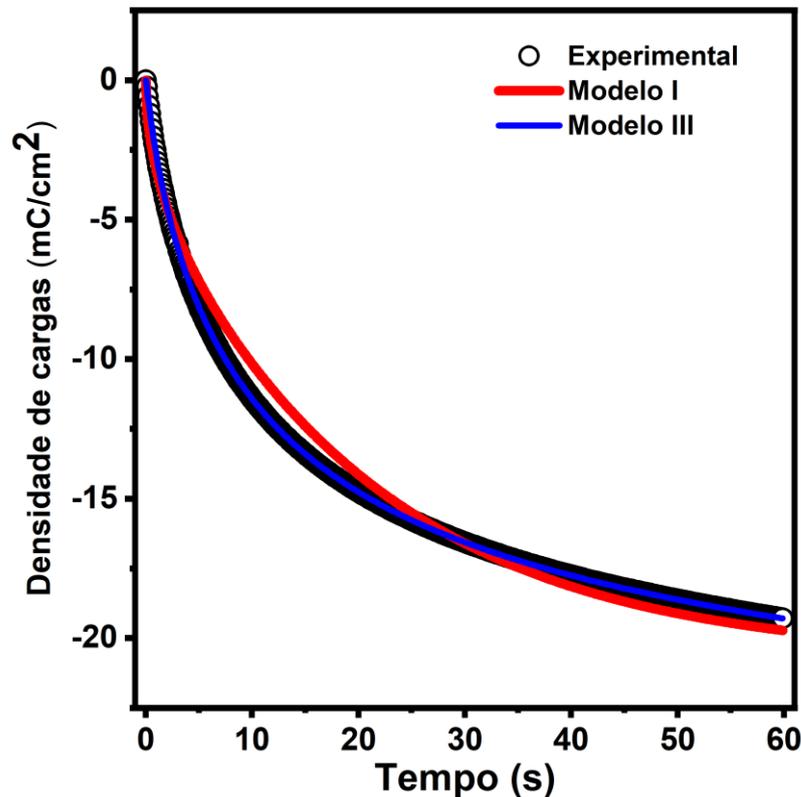


Figura 28. *Fitting de cronocoulometria para velocidade de deposição de 120mm/s e tratamento térmico de uma hora: comparação entre o Modelo I e o Modelo III, para o filme com uma camada.*

A Figura 28 deixa clara a obtenção de uma precisão maior com a utilização do Modelo III em relação ao modelo I. Assim, pode-se concluir que a hipótese simplificadora que admite um coeficiente de difusão constante não é inteiramente adequada. Em outras palavras, pode-se argumentar que a Figura 28 comprova que o coeficiente de difusão varia com o tempo.

6.3.6 Modelo III: resultados teóricos para a densidade de carga.

Foi possível obter neste trabalho resultados para o coeficiente de difusão em função do tempo e para a variação da espessura do filme causada pela incorporação dos íons na microestrutura.

Se realça que, até onde o autor está ciente, a correlação espessura e do coeficiente de difusão com a densidade de cargas não foi previamente estudada na literatura por métodos parcialmente analíticos, como o Modelo III.

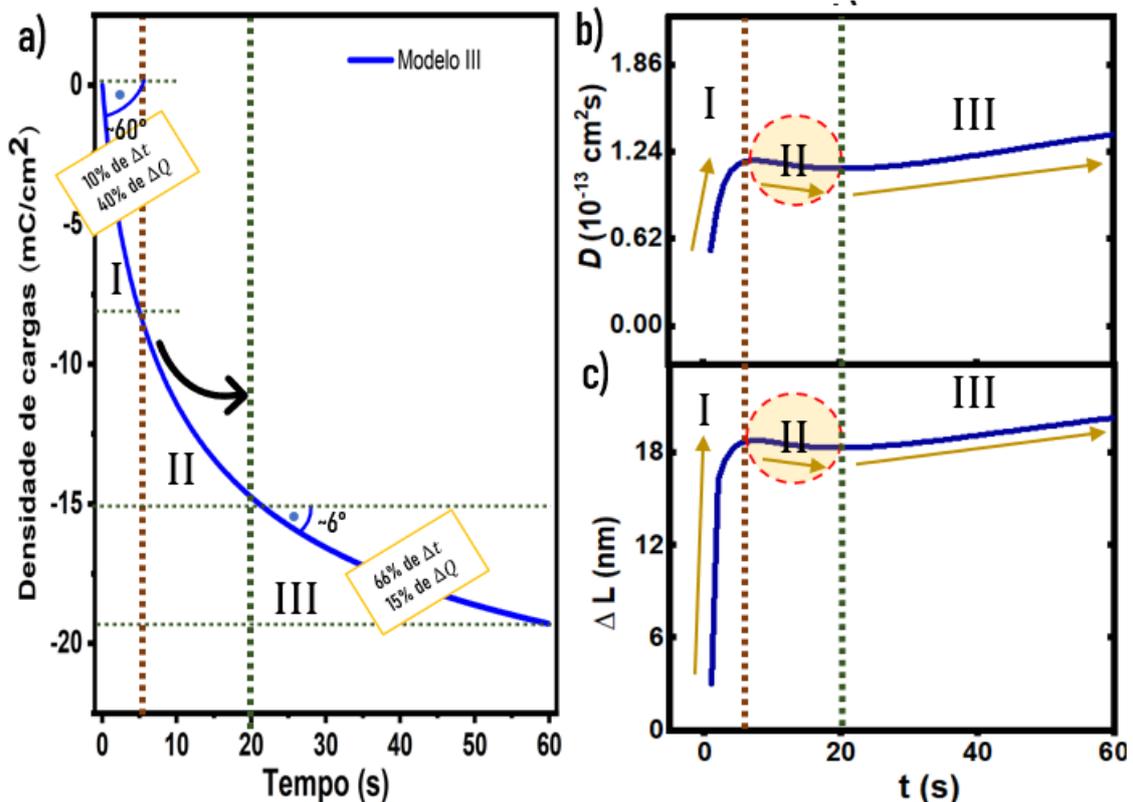


Figura 29. Modelo III dividido em 600 regiões, para o filme de uma camada; a) cronocoulometria, b) perfil de densidade de cargas e c) variação da espessura.

Uma importante conclusão relacionada ao comportamento dos fenômenos difusivos também pode ser retirada por intermédio da análise da figura acima: de que a variação do coeficiente de difusão está relacionada com a variação da densidade de cargas, respeitando assim a sua dependência real da concentração.

Na zona I, tanto o coeficiente de difusão quanto a variação da espessura atingem valores próximos ao seu máximo cerca 10 s após o início do processo de difusão. Na figura 29 a), observa-se que nestes primeiros segundos cerca de 40 % das cargas totais do processo são inseridas.

Na zona II, que quando a derivada temporal da densidade de cargas sofre sua mudança mais abrupta, conforme a figura 29a, o coeficiente de difusão e a variação da espessura do filme decaem ligeiramente, conforme a figura 29b e 29c.

Na zona III, com a estabilização da derivada temporal da densidade de cargas, e sua significativa redução, a variação do coeficiente de difusão e da

espessura dos filmes retoma seu crescimento, todavia, de forma muito mais suave do que na região I.

Nota-se que este processo está de acordo com a variação das propriedades ópticas dos filmes finos de tri-óxido de tungstênio.

6.4 Caracterizações óticas in situ

Caracterizações eletroquímicas e óticas in-situ foram realizadas à fim de relacionar-se os processos eletroquímico relacionados a difusão de íons, com as modificações óticas decorrentes.

6.4.1 Cronoamperometrias e espectroscopias UV-Vis in situ

Neste trabalho, cronoamperometrias foram realizadas simultaneamente com medidas de absorbância utilizando o comprimento de onda fixado em 633 nm. Os dados teóricos foram ajustados de acordo com as considerações apresentadas na Eq. 71 através do modelo I. A Figura 30a contém os resultados para um filme com uma camada, e a Figura 30b apresenta os resultados para um filme produzido com quatro camadas.

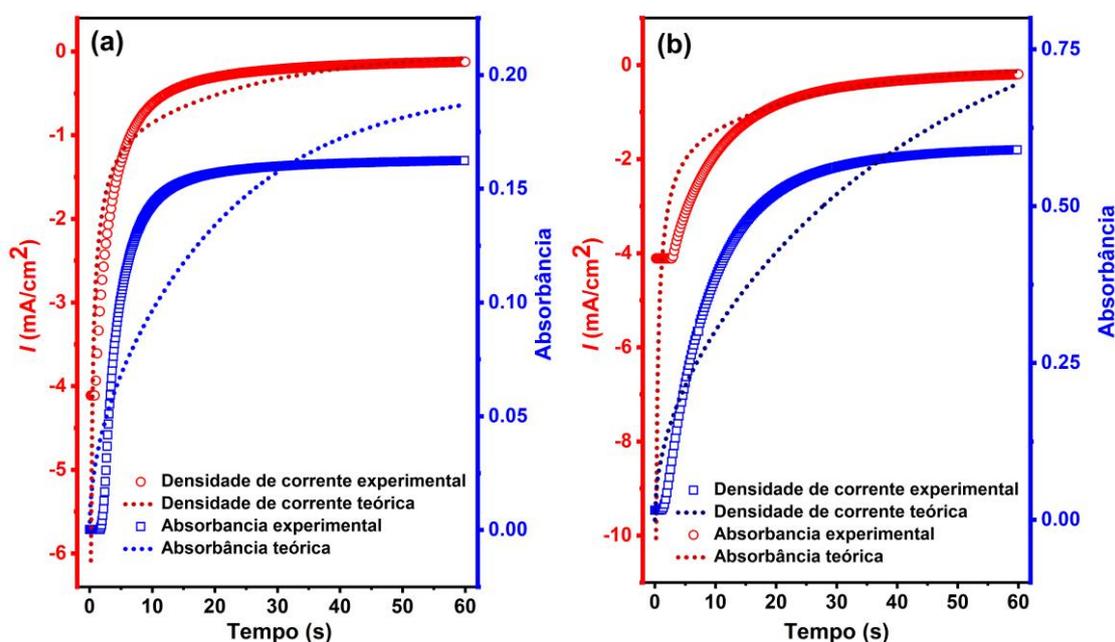


Figura 30. Perfis experimentais e teóricos de densidade de corrente e absorbância para filmes finos de WO_3 compostos por uma camada (a) e quatro camadas (b).

As curvas experimentais de densidade de corrente e absorbância apresentam um comportamento muito semelhante (Figura 30) em concordância

com a literatura (Kim, Choi e Kim, 2014). Isso ocorre porque a corrente está intrinsecamente ligada à difusão do par iônico que promove o efeito electrocrômico. No entanto, a análise da diferença entre as curvas teóricas e experimentais, revela que a curva teórica se ajusta melhor para a densidade de corrente experimental do que para os dados de absorbância. Assim sendo, pode-se assumir que o modelo I de ajuste de curvas proposto neste trabalho para o meio homogêneo é mais representativo para a densidade de corrente.

Os valores do perfil teórico de absorbância não demonstraram uma tendência a se estabilizar como os resultados experimentais; pelo contrário, tendem a divergir destes com o avanço do tempo. Isso significa que a reação electrocrômica ocorre mais rápido do que o previsto pelo modelo I. Adicionalmente, a Figura 30b mostra que o filme com quatro camadas apresentou valores de absorbância maiores quando comparado com o filme com uma camada (Figura 30a). Isso era esperado, pois as camadas extras geram um filme mais espesso, o que contribui não só para a difusão de cargas, mas também para sua intercalação e acúmulo (Wen-Cheun, *et al.*, 2019).

6.4.2 Voltametria Cíclica e Medições de Absorbância in situ

A Figura 31 apresenta os resultados da voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 0,02 V/s, realizada simultaneamente com as medidas de absorbância no comprimento de onda de 633 nm.

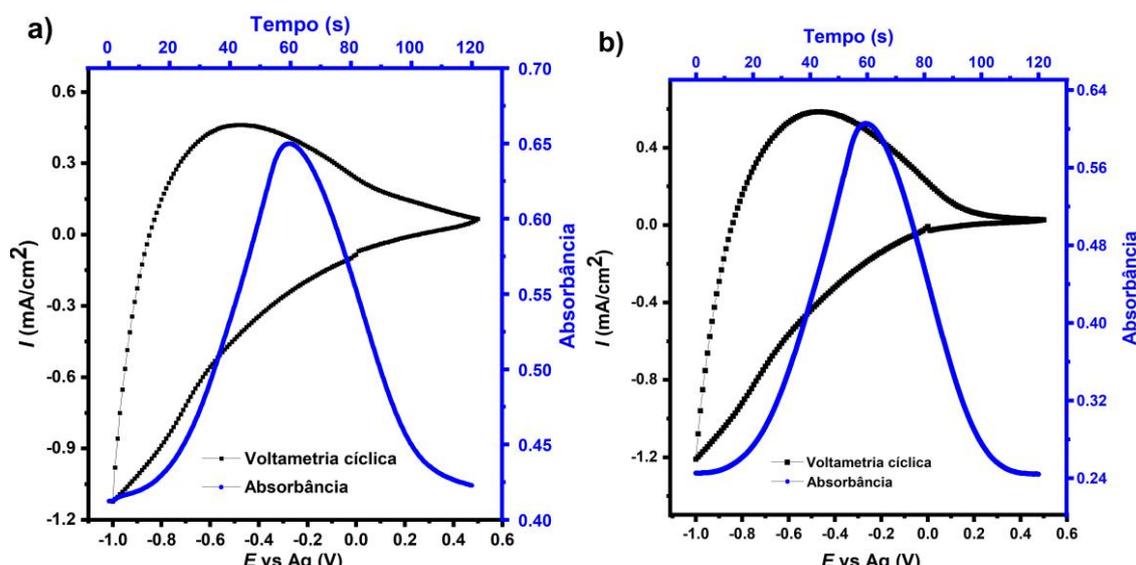


Figura 31. Voltametria cíclica e medidas de absorbância para filmes finos de WO_3 compostos por a) uma camada e b) duas camadas.

Os voltamogramas na Figura 31 têm a forma esperada para filmes finos de WO_3 (Meenakshi *et al.*, 2018; Andrade *et al.*, 2014). Os valores de absorvância começam em seu mínimo, quando o filme é despolarizado, e aumentam durante a redução de WO_3 , porque a polarização causa a difusão dos pares de íons. Aos 60 s, quando o filme está totalmente polarizado, a absorvância atinge seu valor máximo. A partir desse ponto, durante a fase de oxidação, os valores de absorvância diminuem até atingir um valor final próximo ao seu valor inicial. Este comportamento atesta a reversibilidade eletroquímica e eletrocromática dos filmes. Além disso, durante o ciclo de 120 s, a duração dos processos de coloração e descoloração foi de 60 s cada. Este comportamento não foi observado nas análises cronoamperométricas, onde a descoloração do filme foi consideravelmente mais rápida do que sua coloração.

6.5 Análise de parâmetros eletrocromáticos: espectro de transmitância e eficiência eletrocromática.

6.5.1 Espectroscopia UV-Vis.

Espectros de transmitância UV-Vis foram utilizados para investigar os parâmetros de eficiência óptica dos filmes obtidos neste trabalho. A Figura 32 apresenta os perfis desses espectros.

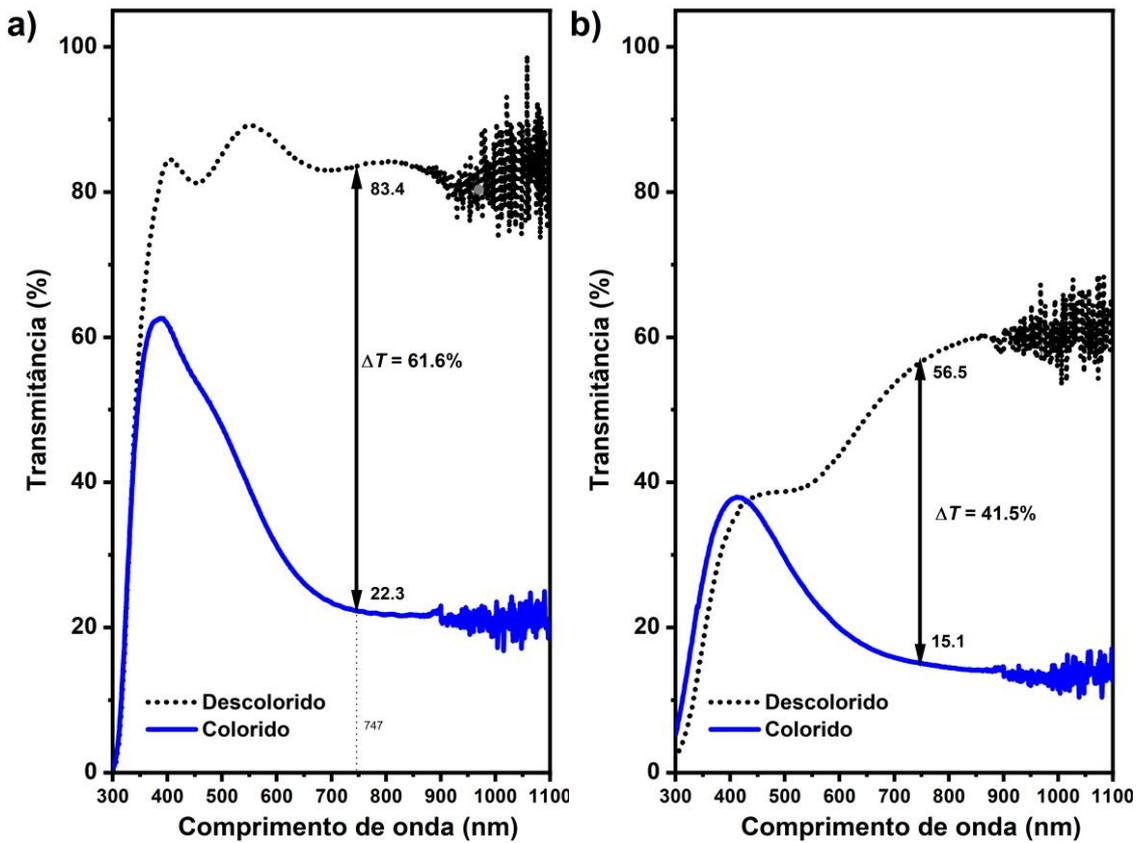


Figura 32. Transmitância de filmes finos de WO_3 compostos por uma camada (a) e 4 camadas (b).

Os valores da reflectância e da absorbância podem ser visualizados na figura 33, em formato ternário.

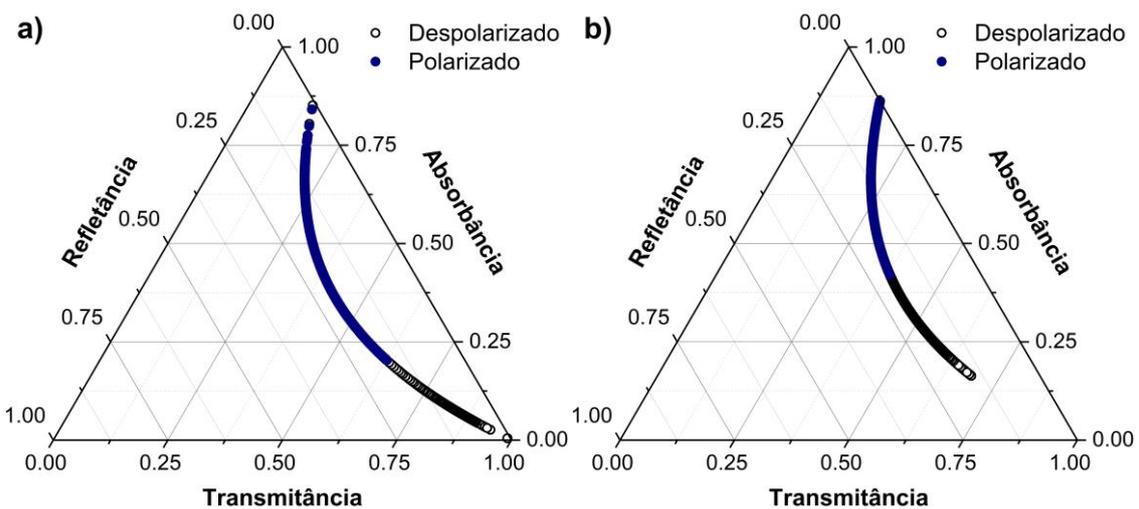


Figura 33. Parâmetros ópticos para um comprimento de onda de 633 nm de filmes finos de WO_3 compostos por uma camada (a) e 4 camadas (b).

A Figura 32a mostra os espectros de uma película de WO_3 composta por uma camada e a Figura 32b ilustra os espectros de uma película composta por quatro camadas. O filme composto por uma camada apresentou maiores valores

de transmitância em ambos estados, despolarizado e polarizado, conforme registrado em toda a faixa de medição, de 300 a 1100 nm, em comparação ao filme composto por quatro camadas. Isso significa que o filme de uma camada é mais transparente quando despolarizado. Mais importante, este filme provavelmente demonstra maior eficiência eletrocromica, já que proporcionou maior diferença de transmitância, $\Delta T = 61,6\%$, entre os estados descolorido e colorido.

Por outro lado, o filme composto por quatro camadas apresentou valores de transmitância mais baixos nos estados branqueado e colorido para todos os comprimentos de onda. Portanto, este filme é mais capaz de absorver e/ou refletir luz em todo o espectro analisado. Além disso, a cor obtida no estado polarizado deste filme foi significativamente mais intensa, o que pode ser vantajoso para aplicações em dispositivos eletrocromicos.

Resultados semelhantes já foram obtidos por Kim *et al.* (2014), que relataram uma diminuição na transmitância no estado branqueado para filmes de WO_3 com espessura acima de 500 nm. Os autores explicaram esse efeito como sendo causado pelo acúmulo de íons e elétrons na massa do filme. Wen *et al.* (2019) observaram esse comportamento em filmes de WO_3 com espessura acima de 456 nm. Para espessuras maiores, os autores obtiveram 60% de transmitância no estado branqueado. Eles propuseram que a diminuição na transmitância óptica foi causada por ganhos na densidade de contorno, resultando em maior volume de seção transversal e espalhamento, o que resultou em maiores absorções.

Para avaliar a espessura dos filmes, utilizou-se o método de envelopes na curva do filme de 1 camada despolarizado, por apresentar franjas de interferência mais distintas.

O envelope abrangendo as franjas de interferência pode ser visto na figura 34.

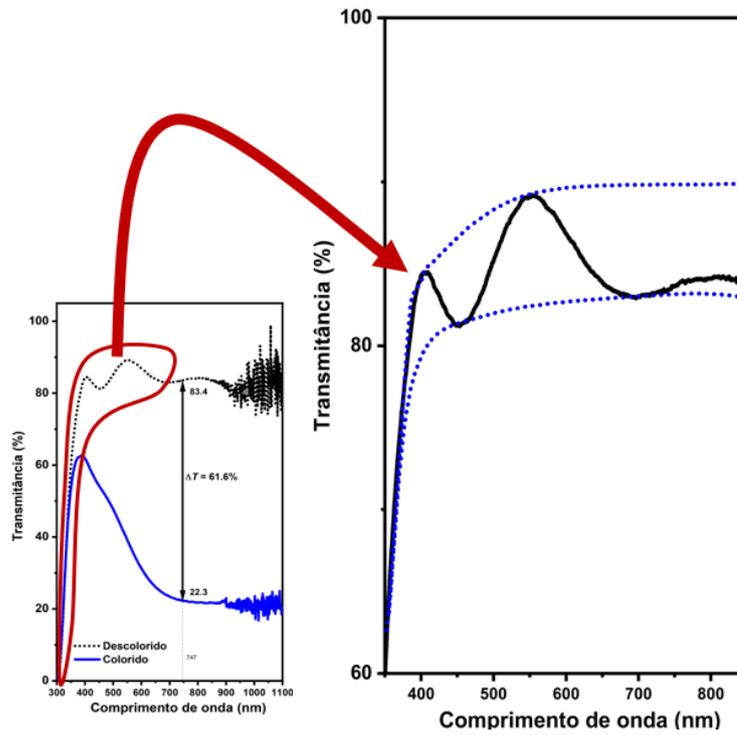


Figura 34. Esquema do método de envelope.

O cálculo da espessura foi realizado segundo as expressões

$$n = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (141)$$

onde n é o índice de refração, s é o índice que corresponde ao vidro e o número N é dado por

$$N = \left(\frac{1+n_s^2}{2} \right) + \left(\frac{2n_s(T_{max} - T_{min})}{T_{max} \times T_{min}} \right) \quad (142)$$

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (143)$$

$$L = \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{2(\lambda_1 n_{e2} - \lambda_2 n_{e1})} \quad (144)$$

onde, para dois máximos ou mínimos adjacentes n_{e1} e n_{e2} , λ_1 e λ_2 são os comprimentos de onda correspondentes.

Obteve-se, por este método, um valor de 317 nm para o filme com 1 camada da figura 34.

6.5.2 Análise da densidade ótica, eficiência eletrocromica e espessura

Portanto, neste trabalho para investigar a eficiência eletrocromica dos filmes de WO_3 foi assumido que o filme se comporta como uma solução homogênea e a lei de Lambert-Beer (Pan *et al.*, 2019) foi aplicada

$$OD = -\log(T_c - T_b), \quad (145)$$

onde OD é a densidade ótica, T_c é a transmitância para o colorido e T_b é a transmitância para o filme branqueado.

O valor da eficiência eletrocromica foi, então, obtido usando a Eq. 146 (Pan *et al.*, 2019).

$$\eta = \frac{\Delta OD}{\Delta Q} \quad (146)$$

Conseqüentemente, pode-se obter da Figura 17a e Figura 23a, para o filme de WO_3 composto por uma camada $\Delta Q = 25.3 \text{ mC/cm}^2$, e a eficiência eletrocromica $\eta = 22.66 \text{ cm}^2/\text{C}$. Para o filme composto por quatro camadas (Figura 17b e Figura 23b) $\Delta Q = 81.78 \text{ mC/cm}^2$ e $\eta = 7.01 \text{ cm}^2/\text{C}$. Considerando que a quantidade de carga inserida é proporcional à espessura do filme, que por sua vez está relacionada ao número de camadas, foi realizada uma análise das características do filme que apresentou maior eficiência eletrocromica (η). A Figura 24 foi plotada, fornecendo os valores de absorbância em função da carga inserida para filmes produzidos com uma, duas e quatro camadas.

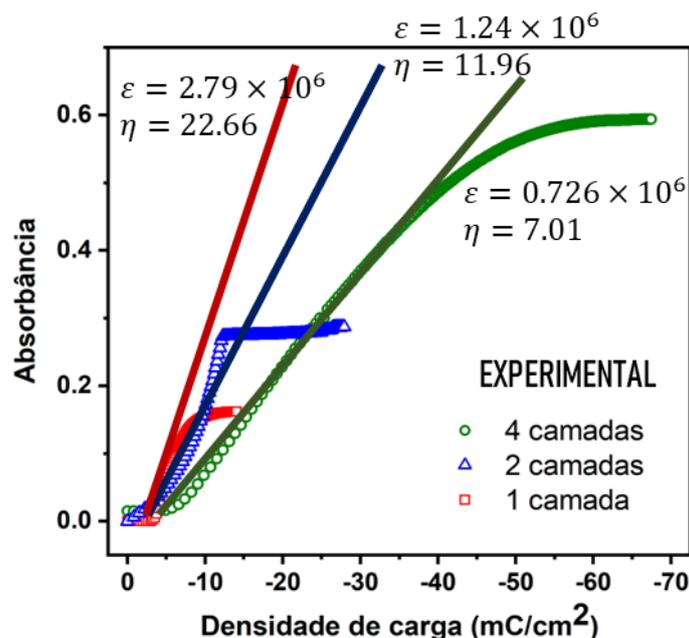


Figura 35. Resultados experimentais para absorbância versus densidade de carga para filmes finos de WO_3 .

A região linear das curvas da Figura 35 corresponde aos intervalos em que ocorrem os processos de intercalação (Torresi Gorenstein e Torresi, 1991). O desvio do comportamento linear ocorreu nas fases inicial e final do processo de oxirredução. Voltando aos resultados mostrados nas Figs. 16, 30 e 31, pode-se observar que a taxa de variação de carga e absorbância são ambas mais rápidas no início do processo. No entanto, a taxa de variação da absorbância, mostrada na Figura 35, começa a aumentar muito suavemente e só adquire valores máximos quando a carga atinge um determinado valor. Este comportamento implica que a absorbância varia mais lentamente que a carga em relação ao tempo. Assim, propõe-se que o processo de intercalação não ocorra imediatamente, mas somente após um determinado intervalo de tempo. Tal observação é razoável sob o aspecto de que a intercalação só pode ocorrer após os pares iônicos terem penetrado e se espalhado pela matriz do filme fino.

Deve-se notar ainda que a taxa de variação de absorbância em relação à carga aproxima-se da estabilidade em valores elevados de densidade de carga. Este comportamento também foi observado por outros autores (Pan *et al.*, 2019; Rakibuddin, 2020). O seu significado físico é de que o processo de intercalação não está mais ocorrendo. Isso acontece porque a matriz do filme já atingiu a saturação, não sendo, portanto, capaz de acomodar mais cargas.

Ainda pode-se analisar as inclinações das retas, que estão relacionadas aos valores de eficiência eletrocromica (Torresi Gorenstein e Torresi, 1991, Wei *et al.*, (2013). Fundamentando-se neste aspecto, pode-se concluir que os filmes com menos camadas apresentaram, respectivamente, valores mais altos de eficiência eletrocromica.

Esse comportamento surge quando a espessura do filme é maior do que um certo limite, o qual alguns autores observaram se encontrar em torno de 500 nm (Kim, Choi e Kim, 2014); Wen-Cheun *et al.*, 2019). Os valores experimentais obtidos na Figura 35 foram de $\eta = 29.98$, 18.96 e $12.95 \text{ cm}^2/\text{C}$ para filmes com uma, duas e quatro camadas, respectivamente. Isso acontece porque apesar de obter alta modulação óptica (como $\Delta T = 61,6\%$), os filmes com maiores números de camadas apresentaram uma capacidade de armazenar cargas mais elevada, o que limitou consideravelmente os valores de eficiência eletrocromica.

Além disso, de acordo com a Eq. (75) e considerando $z = 1$, os valores para o coeficiente de absorção molar foram $\varepsilon = 2.79 \times 10^6$; 1.24×10^6 e $0.726 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$, para filmes com uma, duas e quatro camadas, respectivamente. Os valores de η e ε estão em conformidade com aqueles os obtidos na literatura.

Uma vez obtidos os coeficientes de absorção molar, pôde-se calcular os valores de espessura conforme a relação de Tauc, dada por

$$d = \frac{2.3025 A}{\varepsilon} \quad (147)$$

onde A é uma constante praticamente independente da composição química do material.

Com base nesta equação, os valores de espessura para os filmes de 1, 2 e 4 camadas foram respectivamente de 330, 742 e 1268 nm. Estes valores ratificam as discussões prévias que relacionam os parâmetros ópticos e eletroquímicos com a espessura dos filmes.

No entanto, é importante notar que os resultados para filmes finos de WO_3 preparados pela via sol-gel podem variar significativamente entre diferentes autores. Neste sentido, observa-se que Andrade *et al.* (2014) obtiveram $\Delta T = 61\%$ e $\eta = 11.6 \text{ cm}^2/\text{C}$ com filmes finos de WO_3 produzidos via deposição

eletrogalvanostática sol-gel. Mas, também utilizando a técnica sol-gel, Leitzke *et al.* (2019) relataram $T = 42.6\%$ e $\eta = 14.91 \text{ cm}^2/\text{C}$ para filmes finos de WO_3 em substrato de óxido de índio e estanho/poli(tereftalato de etileno). Já Wen *et al.* (2019), estudando o impacto da espessura em filmes de WO_3 obtidos pela técnica sol-gel, observaram um máximo $\Delta T = 54.4\%$ e $\eta = 34.8 \text{ cm}^2/\text{C}$. E a rota de Wei *et al.* (2013) produziu filmes com $\Delta T = 30.5\%$ e $\eta = 48.3 \text{ cm}^2/\text{C}$.

Com relação à outras técnicas de fabricação de filmes finos de WO_3 , observa-se que a técnica de sputtering para a maioria dos trabalhos resultou em maiores valores de η . Che *et al.* (2018) obtiveram $\Delta T = 42\%$ e $\eta = 24.3 \text{ cm}^2/\text{C}$ em um dispositivo baseado em filme $\text{WO}_3:\text{H}$ produzido via sputtering com corrente direta através de um magnetron. Kim *et al.* (2014) produziram filmes de WO_3 via sputtering reativo e obtiveram valores mais elevados para os parâmetros óticos, alcançando $\Delta T = 52.24\%$ e $\eta = 37.3 \text{ cm}^2/\text{C}$. Valores extremamente elevados para a eficiência ótica foram obtidos por Meenakshi *et al.* (2020), que observaram $\Delta T = 40\%$ e $\eta = 75.63 \text{ cm}^2/\text{C}$ para WO_3 dopado com V_2O_5 obtido por sputtering. Com relação à valores excepcionais de densidade ótica, se destaca o trabalho de Chananonawathorna *et al.* (2012), onde foi atingido $\Delta T \sim 80\%$ por sputtering de magnetron reativo com corrente direta. Neste trabalho, para alcançar esse resultado, foram empregadas várias taxas de fluxo de O_2 . Finalmente, Wei *et al.* (2017) encontraram $\Delta T = 27.9\%$ com LiClO_4 como eletrólito e $\Delta T = 36.7\%$ utilizando LiPF_6 com filmes obtidos via sputtering.

Como visto, entre métodos distintos de preparação as variações de resultados são ainda mais significativas. Cabe, então, salientar-se os resultados mais célebres no âmbito de produção de filmes finos eletrocromicos de WO_3 . Nesta esfera, encontra-se o trabalho de Patel *et al.* (2017), que atingiram um máximo de $\Delta T = 72\%$ e $\eta = 90.9 \text{ cm}^2/\text{C}$ com filmes de WO_3 obtidos por evaporação térmica. Yuan, *et al.* (2018) usaram um método de química analítica para produzir filmes finos de WO_3 com nanobastões. Apesar das modulações eletrocromicas de transmitância obtidas neste trabalho variarem somente em torno de $22\% \sim 49\%$, os desenvolvimentos gerados na perspectiva da fabricação foram celebráveis. Já Poongodi *et al.* (2017) oferecem resultados inegavelmente proeminentes para os parâmetros de eficiência, uma vez que alcançaram $\Delta T =$

68.89% e $\eta = 154.93 \text{ cm}^2/\text{C}$ com filmes finos nanoestruturados de WO_3 por eletrodeposição. Alta eficiência de coloração de $\eta = 84.87 \text{ cm}^2/\text{C}$ e uma modulação ótica de $\Delta T = 51.4\%$ foram alcançadas também por Jian *et al.* (2018), que estudou o dispositivo eletrocromico baseado em $\text{WO}_3/\text{PEDOT:PSS}$ (PH1000). Todavia, o resultado mais elevado que pôde-se encontrar na literatura de filmes finos de WO_3 , foi obtido por Eren *et al.* (2018). Os autores desenvolveram um dispositivo eletrocromico flexível WO_3/PMANI por um processo de hibridização de plasma de polímero. Obtiveram um contraste óptico de 49% e uma eficiência de coloração extraordinária, de $\eta = 361 \text{ cm}^2/\text{C}$.

Sintetiza-se à comparação dos valores dos parâmetros de eficiência ótica obtidos neste trabalho com à literatura, concluindo-se que, quanto a este aspecto, os filmes produzidos apresentaram um alto desempenho em comparação aos estudos que também empregaram a técnica sol-gel. Contudo, esse desempenho não pode ser considerado excepcional quando contraposto àquele de filmes produzidos por outras técnicas avançadas, como os baseadas nos métodos de sputtering e eletrodeposição. Não obstante, salienta-se que, mesmo perante essa comparação, os filmes deste trabalho alcançaram valores satisfatórios. Finalmente, ante esse panorama, observa-se através do estudo da literatura, que os autores que aliaram a seus sistemas para dopagem e produção de filmes, à elementos e técnicas pertencentes à área de nanotecnologia, foram capazes de produzir resultados notórios.

Afinal, encerrando à apresentação dos resultados para os parâmetros óticos, a Figura 36 apresenta o perfil teórico de absorbância em função da densidade de carga.

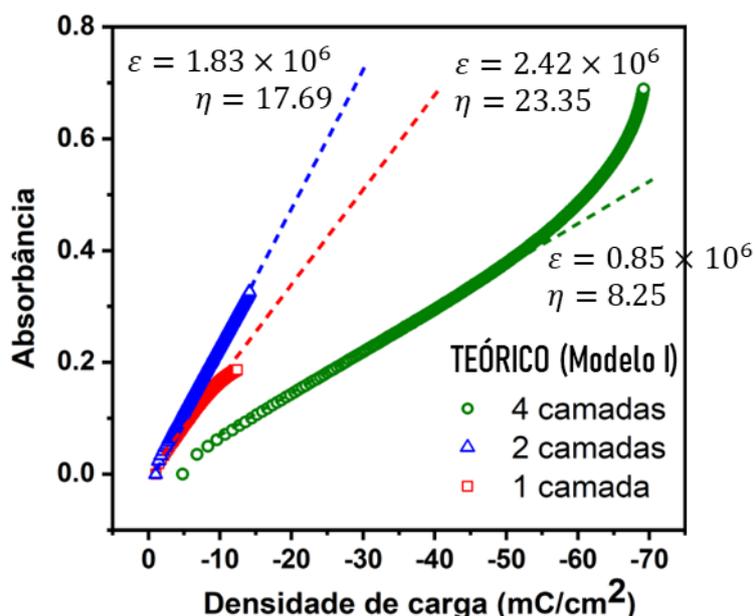


Figura 36. Perfil teórico de absorbância vs densidade de carga para filmes finos de WO_3 compostos por uma, duas e quatro camadas.

Primeiramente, é importante apontar que resultados teóricos fornecidos na Figura 36 foram obtidos com o modelo matemático do problema homogêneo para absorbância e densidade de carga através das Eq. 71 e 76.

Visualiza-se, na Figura 36, que curvas teóricas não se desviam do comportamento linear com tanta intensidade quanto as curvas experimentais apresentadas na Figura 35. Através do modelo matemático utilizado, a absorbância e a densidade de carga variam na mesma taxa durante a maior parte do tempo de coloração. Isso indica que o modelo prevê que o processo de intercalação deve ocorrer na maior parte do tempo de reação. Como evidenciado anteriormente, isso não acontece.

Ademais, os platôs que estão presentes no início e no final das curvas experimentais apresentadas na Figura 35 não podem ser encontrados na Figura 36. Isso sugere que, segundo o modelo matemático, o processo de intercalação se inicia quase imediatamente e não atinge o característico ponto de saturação.

Além disso, na Figura 36 a curva para o filme de duas camadas apresentou uma inclinação maior do que àquela do filme de uma camada, provavelmente devido à soma dos erros causados por todas as hipóteses de simplificação utilizadas na modelagem matemática do problema difusivo. Os valores teóricos foram de $\eta = 17.69, 23.35$ e $8.25 \text{ cm}^2/\text{C}$ para filmes com uma, duas e quatro camadas, respectivamente. Em geral, esses valores são inferiores aos experimentais.

Portanto, em virtude de todas as diferenças entre as Fig, 35 e 36 que foram discutidas, é coerente assumir que o modelo homogêneo é demasiadamente simplificado para compreender todos os aspectos fenomenológicos que atuam sobre o processo difusivo dos íons.

Somente a constante de tempo para o processo de intercalação $\frac{L^2}{D}$ não apresentou alterações significativas, permanecendo ao redor de 52 seg em todos os filmes estudados.

Para facilitar a análise dos resultados, apresenta-se um resumo ilustrado dos resultados das caracterizações, concebido como a Figura 37.

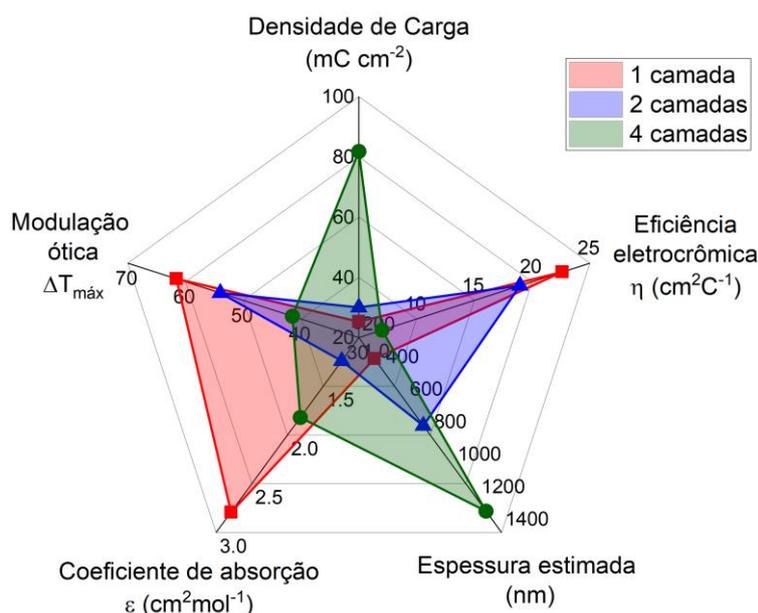


Figura 37. Resultados compilados para os filmes de WO₃.

Contempla-se nesta figura os maiores valores de coeficiente de absorção molar, modulação ótica e eficiência eletrocromica para o filme de 1 camada, em contraposição a sua menor espessura. Este conjunto de propriedades implica que os melhores resultados podem ser adquiridos justamente através do filme com menor custo de produção. O filme com 1 camada é produzido com menores gastos porque requisita de somente um ciclo de deposição, e, já que possui uma espessura significativamente menor, consome menores quantidades da solução de WO₃ no processo de dip-coating para formar a película de filme eletrocromico.

6.6 Análise colorimétrica dos filmes de WO₃

Técnicas colorimétricas, fundamentadas no modelo matemático apresentado seção 5.6, foram empregadas para obter medidas quantitativas das cores das amostras através dos valores de transmitância apresentados anteriormente.

Os valores dos parâmetros colorimétricos mais significativos para os diferentes espaços de cor são apresentados na Figura 38, que fornece uma representação visual das cores dos filmes finos nos estados polarizado e despolarizado.

		Cor do filme			
ESPAÇO	Parâmetro	1 camada		4 camada	
		Descolorido	Colorido	Descolorido	Colorido
CIE XYZ	X	81.6885	35.2880	40.1078	21.5920
	Y	87.0991	39.1912	40.9686	23.9172
	Z	88.2642	58.0040	40.7519	37.7899
CIE Lab	f(X)	0.9515	0.7193	0.7506	0.6106
	f(Y)	0.9550	0.7318	0.7427	0.6207
	f(Z)	0.9367	0.8144	0.7240	0.7060
	L	94.7803	68.8896	70.1540	56.0048
	a	-1.7471	-6.2606	3.9699	-5.0420
	b	3.6525	-16.5208	3.7408	-17.0575
CIE LCH	L	94.7803	68.8896	70.1540	56.0048
	C	4.0489	17.6673	5.4547	17.7871
	H	115.5634	249.2458	43.2979	253.5329
	RV	0.8682	0.2519	0.4668	0.1436
RGB	GV	0.8790	0.4173	0.3968	0.2551
	BV	0.8008	0.5528	0.3695	0.3627
	R	240	137	182	106
	G	241	173	169	138
	B	231	196	164	162
	HEX CODE	#eff0e7	#89acc4	#b5a9a3	#698aa2

Figura 38. Cores e parâmetros colorimétricos dos filmes de WO₃ com 1 camada e 4 camadas nos estados polarizado e despolarizado.

Estes resultados podem ser contemplados no espaço CIE XYZ, por intermédio da Figura 38. Essa apresenta os estímulos de cor como uma representação bidimensional de acordo com o diagrama CIE de 1931 para um

observador de 2° grau e iluminante padrão D65, destinado a representar a luz solar média ao meio-dia.

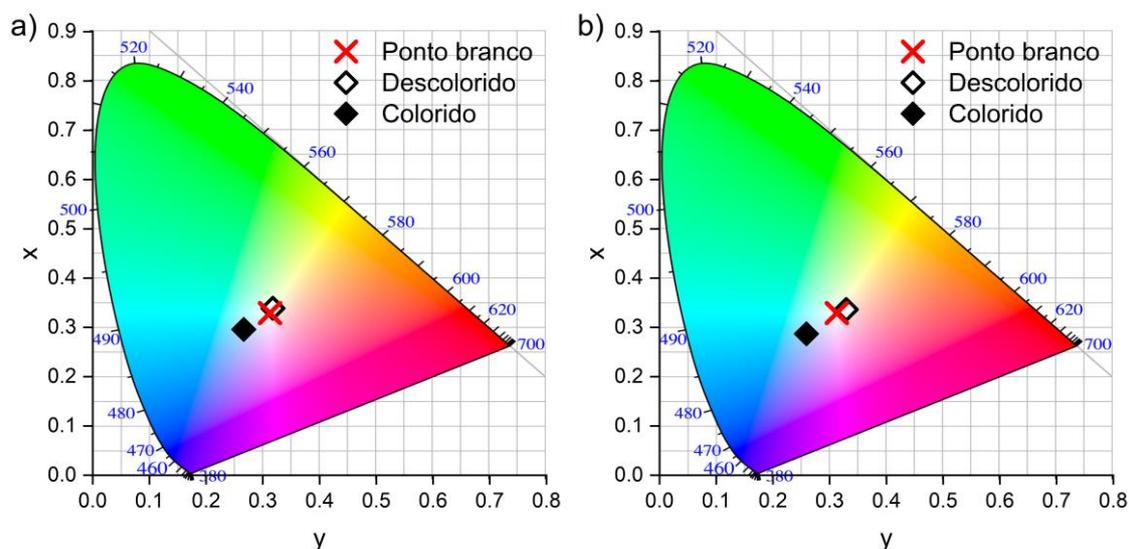


Figura 39. Diagramas CIE de cromaticidade para os filmes com a) 1 camada e b) 4 camadas nos estados polarizado e despolarizado.

Nos gráficos CIE apresentados na Figura 39, os estímulos de cor são limitados à região (gama) delimitada por bordas que correspondem às capacidades e funções do olho humano, chamadas de locus espectral. Neste âmbito, a linha roxa corresponde ao menor comprimento de onda detectável com o olho (azul) ao maior comprimento de onda observável (vermelho).

Pode-se notar que as coordenadas dos filmes despolarizados (i.e. descoloridos) se encontram mais próximas do ponto branco, enquanto os estados polarizados (i.e. coloridos) localizam-se na região azul do diagrama CIE de 1931. Além disso, em concordância com os resultados do espectro de transmitância, é possível notar que os filmes finos de uma camada se encontram mais próximos para do ponto branco em comparação aos do filme de quatro camadas, para ambos os estados.

6.7 Caracterização estrutural por difração de raios X.

Para investigar se as diferenças entre as propriedades eletrocromicas do filme para 1, 2 e 4 camadas foram causadas por mudanças nas propriedades estruturais, foram realizadas medidas de difratometria de raios X. Os difractogramas obtidos para os filmes de WO_3 são mostrados na Figura 40.

O pó de ácido peroxotúngstico (PTA) também foi analisado, pois suas características e conteúdo, principalmente peróxido de hidrogênio e água, são fatores determinantes nas propriedades electrocrômicas dos filmes finos de WO_3 . Os resultados para o pó de PTA são divulgados na Figura 40.

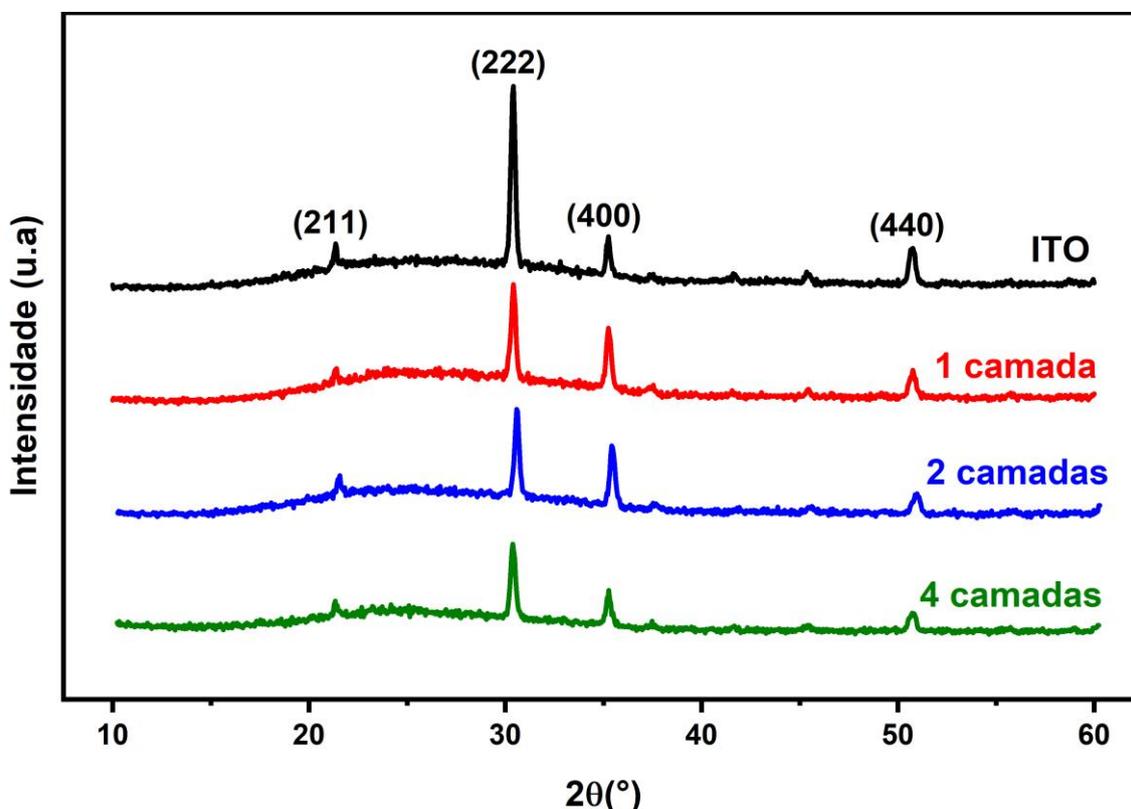


Figura 40. Difratomogramas de raios X do (a) substrato de ITO/vidro e filmes finos de WO_3 .

Os espectros de raios-X na Figura 40 exibem quatro picos agudos semelhantes em 21, 30, 35 e 51°. Esses picos correspondem à estrutura cristalina do substrato de ITO/vidro, nas respectivas orientações cristalinas nos planos de reflexão (211), (222), (400) e (440).

A Figura 40 também mostra que a intensidade dos picos do substrato diminuiu progressivamente com o acréscimo das camadas do filme. Isso era esperado, em decorrência do recobrimento do substrato. Conseqüentemente, os filmes de WO_3 mais espessos são mais responsáveis pelas reflexões nos planos cristalinos, gerando uma contribuição maior aos espectros.

Nota-se que, embora a morfologia do filme seja dependente da espessura, a deposição sucessiva de camadas não causou o aparecimento de novos picos, evidenciando o caráter amorfo dos filmes (Kim, Choi e Kim, 2014).

Além disso, o ombro largo centrado em $2\theta = 25^\circ$, é característico de filmes amorfos de WO_3 no início da cristalização.

É importante notar que as propriedades estruturais do WO_3 dependem de vários outros fatores, incluindo a rota da síntese do filme e as condições de hibridização.

Entre os filmes de WO_3 produzidos por sol-gel e depositados via *dip-coating*, diferentes estruturas cristalinas têm sido relatadas. Bica *et al.* (2009) apresentaram WO_3 monoclinica após tratamento térmico a 350°C . Leitzke *et al.* (2019) mostraram o caráter amorfo de filmes tratados termicamente a 100°C . Após recozimento a 250°C e 200°C , respectivamente, Muresan *et al.* (2008) e Park *et al.* (2015) também obtiveram filmes amorfos. Sharbatdaran, Abdoljavad e Hassan (2006), produziram filmes amorfos até 400°C e, a 500°C , filmes com estrutura triclinica. Cronin *et al.* (1993) descreveram filmes amorfos de WO_3 tratados termicamente a 250°C , cuja estrutura se transformou para uma estrutura triclinica à 350°C . Os filmes de WO_3 tratados por 2 h à 100°C por Wei *et al.* (2013) exibiram estrutura amorfa, mas o tratamento posterior por mais 2 h à 200°C resultou em uma fase monoclinica.

Os trabalhos discutidos acima confirmam que filmes de WO_3 tratados termicamente abaixo de 250°C geralmente apresentam caráter amorfo. Quanto a esse aspecto, dá-se enfoque ao fato de que os filmes amorfos de WO_3 geralmente apresentam melhores propriedades eletrocrômicas em comparação com os filmes cristalinos de WO_3 . Salienta-se ainda que os resultados da Figura 40 demonstraram que as deposições sucessivas, e conseqüente espessamento, não afetaram significativamente a estrutura dos filmes produzidos neste trabalho, que permaneceu amorfa.

Kim *et al.* (2014) não encontraram nenhum impacto da espessura dos filmes na estrutura amorfa dos filmes produzidos pela técnica de sputtering. No entanto, Wen-Cheun Au *et al.* (2019) observaram que o aumento da espessura pode levar à recristalização. Em sua pesquisa, enquanto os filmes, manufaturados por *spin-coating*, com espessura abaixo de 150 nm se mantiveram amorfos, os filmes mais espessos exibiram estrutura policristalina. Além disso, contínuos espessamentos levaram a melhorias na cristalinidade. Isso foi atribuído ao

movimento dos átomos em direção a sítios estáveis e ao facilitamento do crescimento do cristal. Outros autores explicaram este fenômeno como consequência do alívio do estresse físico do acoplamento na interface filme/substrato.

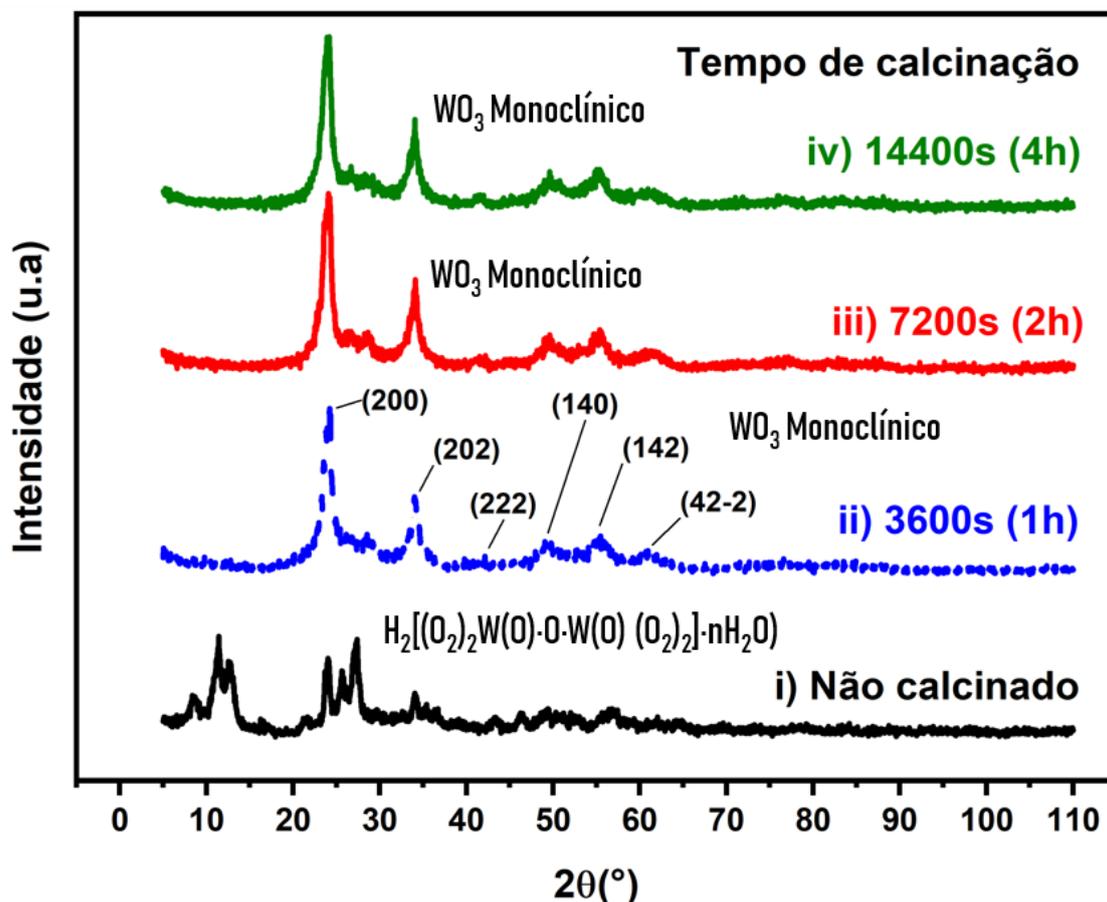


Figura 41. Difractogramas de raios X do pó de PTA com diferentes durações de tratamento térmico a 240°C.

Finalmente, os resultados para o pó de PTA, exibidos na Figura 41, revelaram suas fases estruturais antes e depois do tratamento térmico.

Antes do tratamento, os picos eram característicos da fase $H_2[(O_2)_2W(O)\cdot O\cdot W(O)(O_2)_2]\cdot nH_2O$ [38]. O pico em torno de $2\theta = 11^\circ$ pode ser devido ao processo sol-gel, derivado de flutuações das distribuições eletrônicas ocorridas no sol ácido coloidal (2004). Após tratamento térmico por 1 h, o difractograma revelou que o pó de PTA cristalizou em WO_3 monoclinico (PDF No. 96-210-6383 do Crystallography Open Database) (1969). Esta fase foi conservada durante a duração do tratamento térmico, até a duração máxima estudada de 4h.

6.8 Caracterização morfológica por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Para melhorar a caracterização dos filmes e obter um melhor entendimento da química de suas superfícies, foram realizadas medições de FTIR. Os espectros de infravermelho do pó de PTA, antes e depois do tratamento térmico à 240 °C, são mostrados na Figura 42.

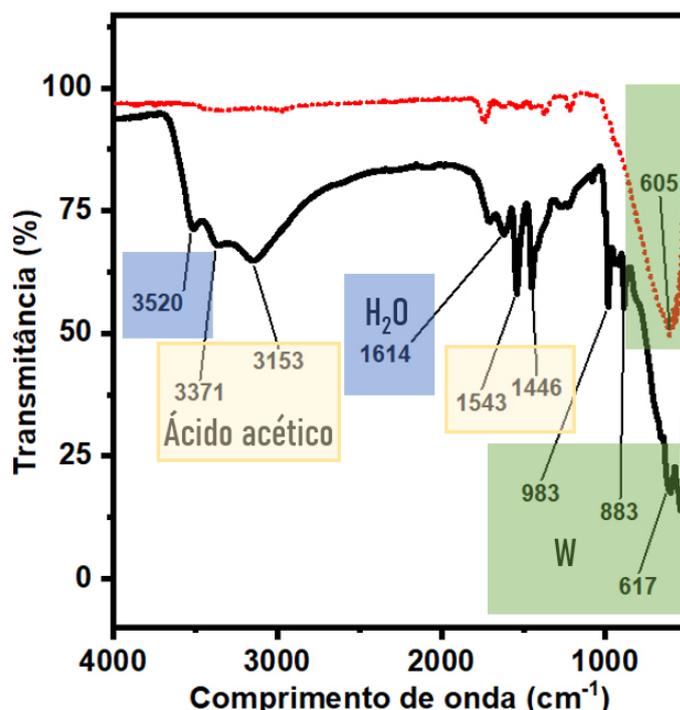


Figura 42. Resultados de FTIR para o pó de ácido peroxotungstico.

A análise dos picos nos dados de IR da Figura 42 permitiu algumas conclusões sobre as ligações químicas do pó de PTA.

De acordo com o espectro de IR antes do tratamento térmico, dois modos vibracionais distintos foram causados por funções ácidas remanescentes da síntese do ácido peroxotungstico e pela adsorção de água. Esses fatores levaram ao aparecimento de grupos hidroxila nas superfícies internas e de ligações de hidrogênio. O modo vibracional das moléculas de água causou o estiramento antisimétrico e simétrico e vibração de flexão no plano que pode ser identificada a partir da banda larga em torno de 3520 cm^{-1} [Pecquenard *et al.*, 1998; Deepa, Kar e Agnihotry, 2004]. Além disso, o desdobramento angular do tipo tesoura, que é evidente a partir do pico em torno de 1620 cm^{-1} , é atribuído aos grupos hidroxila adsorvidos (Leitzke *et al.*, 2019). Enquanto os picos em

torno de 3371 e 3353 cm^{-1} são derivados, respectivamente, do modo vibracional de flexão e alongamento da ligação C – H, originado do ácido acético (Coates, 2006; Socrates, 2001). As funções ácidas também levam ao dobramento vibracional evidente no pico de 1543 cm^{-1} e ao alongamento inferido pelo pico em 1446 cm^{-1} (Coates, 2006; Socrates, 2001)

Por outro lado, as interações moleculares na matriz tungstênio-oxigênio podem ser examinadas através do espectro em larguras de banda mais baixas. O estiramento da ligação terminal W = O é responsável pelo pico em 983 cm^{-1} , enquanto as bandas em 883 e 617 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ponte W – O – W (Loopstra e Rietveld, 1969; Deepa, Kar e Agnihotry, 2004).

Finalmente, o espectro do pó peroxotungstico tratado termicamente a 240°C revelou sua desidratação, pois os picos atribuídos às contribuições das moléculas de água desapareceram.

Além disso, as bandas características dos compostos orgânicos também estão ausentes. Como efeito, permaneceu apenas o pico largo em torno de 620 cm^{-1} , relacionado à ligação W – O.

Esta é uma observação importante, pois o efeito da água absorvida durante a síntese dos filmes pode influenciar fortemente as propriedades ópticas e eletrocromáticas dos filmes finos, sendo uma questão preocupante especialmente para dispositivos de estado sólido baseados em Li_yWO_3 (Zhang *et al.* 1993). Em contrapartida, para pequenas concentrações de lítio, Zhang *et al.* (1993) explicaram que prótons podem ser produzidos a partir da troca de íons entre lítio e água, contribuindo para a geração de grandes coeficientes de difusão.

Já os espectros de FTIR dos filmes finos de WO_3 são exibidos na Figura 43.

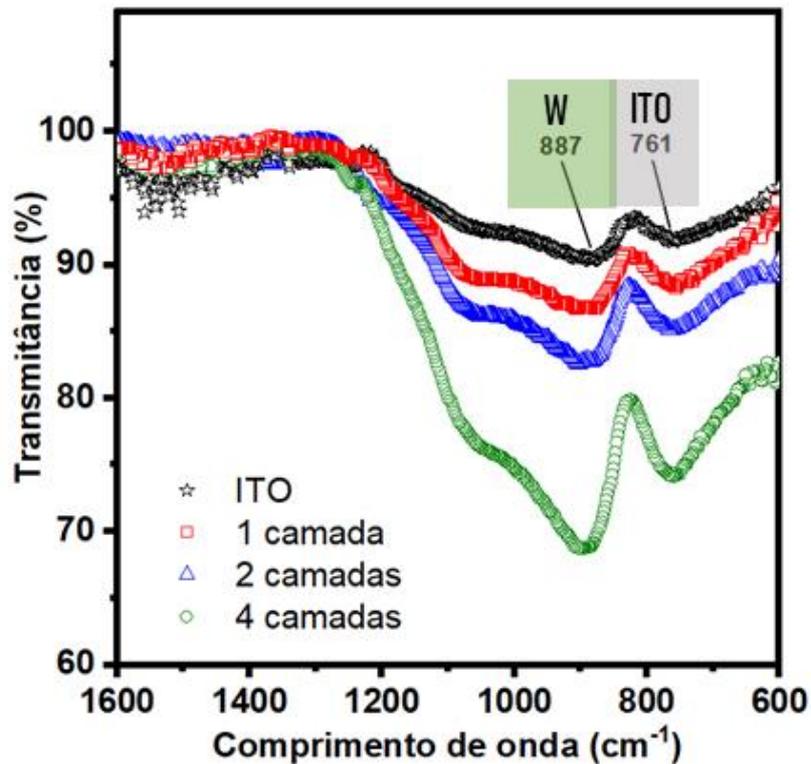


Figura 43. Resultados de FTIR para os filmes finos de ITO/vidro/ WO_3 .

Os espectros de FTIR de ITO/vidro e os filmes finos de WO_3 com 1, 2 e 4 camadas ilustrados na Figura 43 também podem fornecer algumas conclusões. Os espectros são indicativos de filmes amorfos de WO_3 , pois os únicos picos significativos são encontrados em 887 e 761 cm^{-1} , são característicos do substrato condutor ITO/vidro (Yingpeng, Tao e Bjørn, 2018; Habazaki, 2002). Acompanhando o acréscimo de camadas, também é possível notar o alargamento e deslocamento das bandas para números de onda maiores. Comportamento semelhante também foi observado por Yingpeng, Tao e Bjørn. (2018) e Habazaki (2002).

As informações derivadas dos picos na Figura 42-43 estão resumidas na Tabela 3

Tabela 3. Grupos funcionais deduzidos dos dados do espectro FTIR.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)			Grupos funcionais
Figura 42		Figura 43	
Não calcinado	Calcinado		
3520	-	-	$\nu(\text{O-H})$
3371	-	-	$\delta(\text{C-H})$
3153	-	-	$\nu(\text{C-H})$
1614	-	-	$\delta(\text{O-H})$ $\delta(\text{H-O-H})$
1543	-	-	$\delta(\text{C-H})$
1446	-	-	$\nu(\text{C-H})$
983	-	-	$\nu(\text{C-O})$ $\nu(\text{W=O})$
-	-	887	ITO
883	-	-	$\nu(\text{O-O})$ $\nu(\text{W-O}_{\text{inter}}-\text{W})$ $\nu(\text{W-O})$
-	-	761	ITO
617	620	-	$\nu(\text{W-O}_{\text{inter}}-\text{W})$

6.9 Caracterização topológica por microscopia de força atômica.

Por fim, com o objetivo de analisar as topografias, a microscopia de força atômica foi empregada para caracterizar tanto o substrato de ITO/vidro quanto os filmes finos de WO₃. A área estudada foi um quadrado de 10 μm \times 10 μm . As imagens AFM obtidas são mostradas na Figura 44.

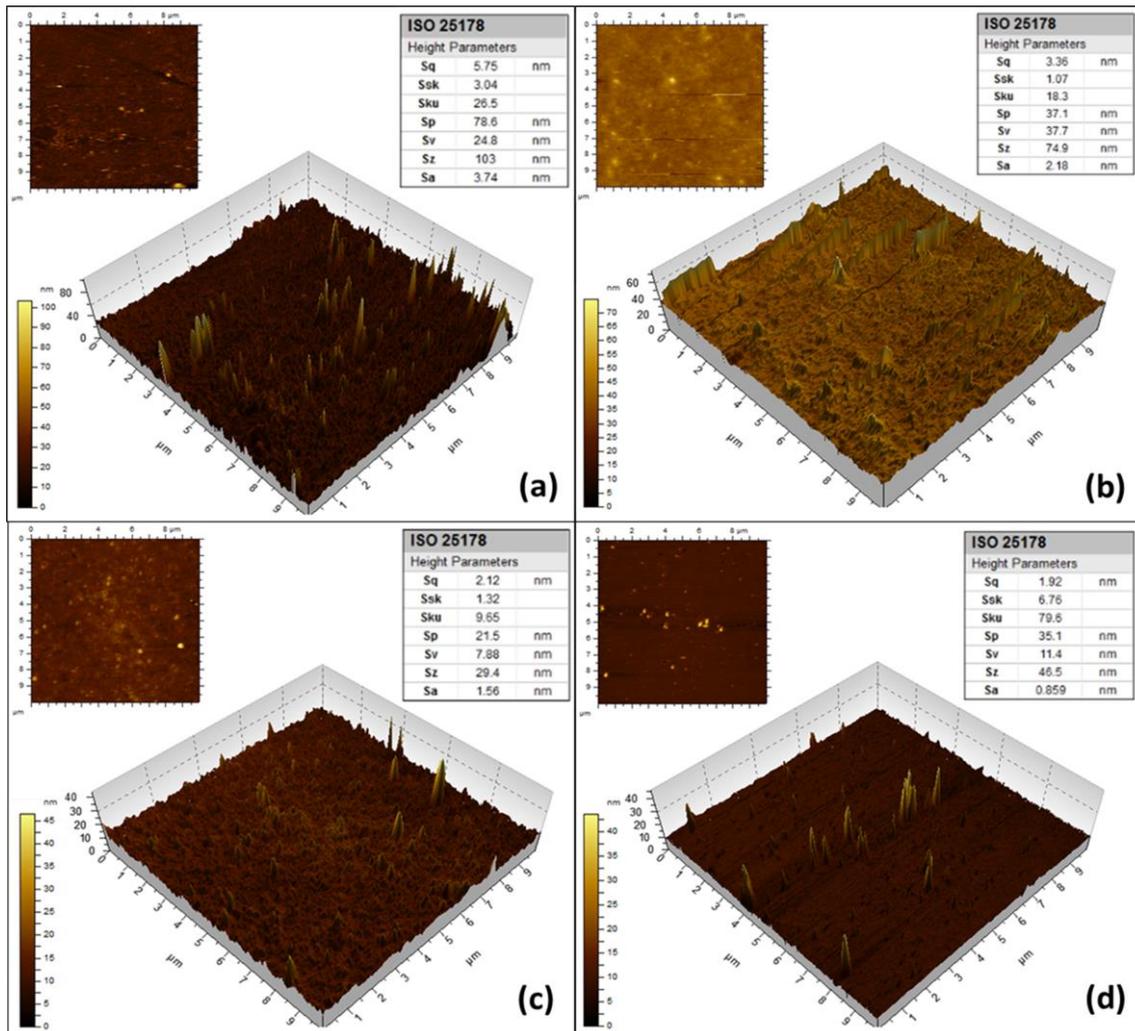


Figura 44. Resultados AFM para ITO/substrato de vidro (a) e filmes de WO₃ com 1 (b), 2 (c) e 4 (d) camadas.

As imagens mostradas na Figura 44 demonstram que filmes com menos camadas apresentaram texturas mais enrugadas, contendo mais irregularidades e porosidade menos uniforme. A rugosidade quadrática média foi, respectivamente, 5,75; 3,36; 2,12 e 1,92 nm para os filmes finos de ITO/vidro e WO₃ com 1, 2 e 4 camadas. Isso significa que o acréscimo de camadas minimizou a rugosidade do filme, o que atesta a eficiência da técnica de *dip-coating*.

Como a rugosidade superficial favorece o espalhamento da luz incidente, esse alisamento pode melhorar as propriedades ópticas, levando a benefícios em aplicações de dispositivos eletrocromáticos (Leitzke *et al.*, 2019). Além disso, também foi demonstrado que a rugosidade do filme dificulta sua vida cíclica eletroquímica (Leitzke *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 1993).

7. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou um estudo das propriedades eletroquímicas do processo de difusão de íons de lítio e fenômenos eletrocromicos em filmes finos de WO_3 preparados pelo processo sol-gel e depositados pela técnica de dip-coating.

Foram apresentados os resultados experimentais de densidade de corrente, densidade de carga e absorbância em função do tempo. Além disso, foi desenvolvido um modelo matemático baseado na difusão de pares de íons (Li^+ , e^-). Os dois modelos matemáticos propostos para o coeficiente de difusão variando no espaço e no tempo se caracterizam como uma contribuição importante deste trabalho. Expressões analíticas das propriedades eletroquímicas mais importantes, para problemas com coeficiente de difusão dependente do tempo, foram apresentadas à literatura pela primeira vez neste trabalho. Seguindo a metodologia desenvolvida, foi possível traçar os perfis teóricos que melhor se ajustavam aos resultados experimentais das reações de oxirredução.

As medições in situ de absorbância e densidade de corrente permitiram analisar a mudança nas propriedades ópticas provocada pela introdução do potencial elétrico. Foi possível observar os intervalos em que ocorreu a intercalação de íons e elétrons e quando foi mais intensa. Também foi demonstrado que a eficiência eletrocromica do filme diminuiu com o número de camadas que o filme fino de WO_3 era composto. O maior valor da eficiência eletrocromica foi $Q = 29.98 \text{ cm}^2/\text{C}$, a modulação óptica foi $\Delta T = 61.6\%$ e a densidade de carga foi $Q = 81.78 \text{ mC}^2/\text{cm}^2$. A reversibilidade dos filmes ficou entre 75 e 90%. Os valores do coeficiente de absorção molar e da espessura dos filmes também foram apresentados.

Observou-se ainda que os valores teóricos para o modelo I se mostraram razoavelmente diferentes dos dados experimentais, o que era esperado devido às simplificações. Todavia, os modelos II e III, propostos pela primeira vez neste trabalho, forneceram resultados superiores, configurando-se como uma importante contribuição ao tópico do estudo da difusão. Considera-se ainda que as análises teóricas aliadas as técnicas numéricas e computacionais podem

fornecer importantes informações adicionais que pode ser úteis para aplicações práticas. Isso decorre das vantagens em termos de custo, facilidade e velocidade que a análise por simulação apresenta nos casos em que limitações de ordem prática dificultam a análise experimental.

A estrutura cristalina dos filmes foi revelada como amorfa por difratometria de raios X. As medições de FT-IR permitiram algumas conclusões sobre as ligações químicas dos filmes de WO_3 e o pó de ácido peroxotungstíco precursor. Por fim, as propriedades superficiais dos filmes, analisadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), revelaram que os filmes mais finos apresentaram texturas mais enrugadas, contendo mais irregularidades e porosidade menos uniforme. Resumindo, os resultados demonstraram a relação entre as reações eletroquímicas e o efeito eletrocromático, associando as variações ópticas com a difusão e intercalação dos pares de íons. Contribuições para a discussão da influência da espessura nas propriedades ópticas também foram realizadas. Além disso, foram obtidos bons valores para as propriedades do filme, e discutidos o alcance e as limitações dos modelos matemáticos.

8. REFERÊNCIAS

Andrade, J. I. Cesarino, R. Zhang, J. Kanicki and A. Pawlicka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2014) <https://doi.org/10.1080/15421406.2014.968030>.

Ashrit, P. (2017). *Transition metal oxide thin film-based chromogenics and devices*. (1 ed.). Amsterdam, Netherlands: Elsevier.

Assimakopoulos, M. N. (2007). Comparing the energy performance of an electrochromic window under various control strategies. *Building and Environment*, 42(8), 2829–2834.

Baldassarri, C., Shehabi, A., Asdrubali, F., & Masanet, E. (Novembro de 2016). Energy and emissions analysis of next generation electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 170-181. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.017>

Bard, A., & Faulkner, L. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Nova York: Wiley.

Bica, E. L. Muresan, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, I. Popescu, E. Popovici, *Stud. U. Babes-Bol. Che.* 3, 15-22 (2009).

Buch, V. A. Chawla and S. Rawal, *Mater. Today*. (2016) <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025>.

Cabanel, R., Barral, G., Diard, J., Le Gorrec, B., & Montella, C. (1993). Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy: application to the H/H x Nb₂O₅ system. *J. Appl. Electrochem.*, 23, pp. 93-97.

Cannavale, A. E. (2018.). Energy savings due to building integration of innovative solid-state electrochromic devices. *Applied Energy*, 225, 975–985.

Cannistraro, M., Castelluccio, M. E., & Germanò, D. (2018). New sol-gel deposition technique in the Smart-Windows – Computation of possible applications of Smart-Windows in buildings. *Journal of Building Engineering*, 19, 295–301.

Cantão, M., Lourenço, A., Gorenstein, A., Cordoba de Torresi, S., & Torresi, M. (1994). Inorganic oxide solid state electrochromic devices. *Materials Science and Engineering*, B26, 157-161.

Chananonwathorna, C. S. Pudwata, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan and K. Aiempanakit, *Procedia Eng.* (2012) <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.008>.

Che, X. Z. Wu, G. Dong, X. Diao, Y. Zhou, J. Guo, D. Dong and M. Wang, *Thin Solid Films*. (2018) <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.005>.

Coates. J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, eds Meyers R.A., and M.L. McKelvy (John Wiley & Sons, New York, 2006) <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.

Cossari, P. e. (2016). Room temperature processing for solid-state electrochromic devices on single substrate: From glass to flexible plastic. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155, 411–420.

Crandall, R., & Faughnan, B. (1975). Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO₃ films. *Applied Physics Letters*, 26(3), 120. doi:<https://doi.org/10.1063/1.88087>

Crank. *The Mathematics of Diffusion*. (London, Oxford Univ. Press, 1975), pp. 11-27.

Cronin, J., D. Tarico, L. Tonazzi, A. Agrawal, S. Kennedy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. (1993) [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(93\)90096-L](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90096-L).

de Andrade, J., Cesarino, I., Zhang, R., Kanick, J., & Pawlicka, A. (2014). Properties of Electrodeposited WO₃ Thin Films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 604(1), 71-83.

Deb, S. (1973). Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *The Philosophical Magazine*, 27(4), 801-822.

Deb, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2008) <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.026>.

Deepa, M. M. Kar and S. Agnihotry, *Thin Solid Films* (2004) <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.056>.

Dussault, J., & Gosselin, L. (2017). Office buildings with electrochromic windows: A sensitivity analysis of design parameters on energy performance, and thermal and visual comfort. *Energy and Buildings*, 153, 50–62.

El-Nahassa, M., Saadeldinb, M., Alia, H., & Zaghllolb, M. (2015). Electrochromic properties of amorphous and crystalline WO₃ thin films prepared by thermal evaporation technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29, 201-205. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.051>

Eren, E., C. Alver, G. Karaca, E. Uygun and A. Oksuz, *Synth. Met.* (2018) <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.12.003>.

Giroto E. and M. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.* (1999) <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000500010>.

Golestani, M., Alsawafta, M., Badilescu, S., Stancovski, V., & Truong, V.-V. (2014). Microstructure and Electrochromic Properties of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films Prepared by the Vacuum Filtration and Transfer. *J. Electrochem. Soc.*, 161(14), pp. 909-916. doi:[doi:10.1149/2.0471414jes](https://doi.org/10.1149/2.0471414jes)

Granqvist, C., Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, 1st edn. (Elsevier, Amsterdam, 1995).

Granqvist, C., Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2000)
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4).

Granqvist, C. E. Avendaño and A. Azens, Thin Solid Films (2013)
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00983-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00983-0).

Granqvist, C. (2014). Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. Thin Solid Films, 564, 1-38.

Granqvist, C. (2015). Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices. Em R. Mortimer, D. Rosseinsky, P. M. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, & P. M. Monk (Eds.), Electrochromic Materials and Devices (1 ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Granqvist, C., Arvizu, M., Pehlivan, B., Qu, H.-Y., R.-T., W., & Niklasson, G. (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. Electrochimical Acta, 259, pp. 1170-1182. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.169>

Gui, Y., & Blackwood, D. J. (2015). Honey-Comb Structured WO₃/TiO₂ Thin Films with Improved Electrochromic. J. Electrochem. Soc., 162(10), pp. 205-212. doi:[doi:10.1149/2.0031510jes](https://doi.org/10.1149/2.0031510jes)

Guo, J. M. Wang, X. Diao, Z. Zhang, G. Dong,, H. Yu, J. Liu. J. Phys. Chem. C (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05692>.

Habazaki, Electrochim. H. Acta (2002) [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00435-8](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00435-8).

Hashimoto, S., & Matsuoka, H. (1991). Mechanism of electrochromism for amorphous WO₃ thin films. Journal of Applied Physics, 69(2), 933. doi:<https://doi.org/10.1063/1.347335>

Hernandez-Martinez, A. M. Estevez, S. Vargas, F. Quintanilla and R. Rodriguez. J. Appl. Res. Technol. (2012) <https://doi.org/10.102201/icat.16656423.2012.10.1.419>

Jian, C-W. E-C. Cho, S-C. Yen, B-C. Ho, K-C. Lee, J-H. Huang and Y-S. Hsiao, Dyes Pigm. (2018) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.026>.

Jittiarporn, P., Badilescu, S., Al Sawafta, M. S., & Truong, V.-V. (Setembro de 2017). Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2(3), pp. 286-300. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.005>

Kim, M. H. Choi and K. Kim, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (2014)
<https://doi.org/10.1080/15421406.2014.933298>.

Kuroki, T., Matsushima, Y., & Unuma, H. (Dezembro de 2016). Electrochromic response of WO₃ and WO₃-TiO₂ thin films prepared from water-soluble precursors and a block copolymer template. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(4), pp. 367-370. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.07.003>

Lee, Y., Choi, H., Kim, T., Hwang, K., Yu, J., Nam, S., . . . Boo, J. (2017). Enhanced efficiency of the honeycomb-structured film WO₃ composed of nanorods for electrochromic properties. *Thin Solid Films*, 637, 14-20.

Leitzke, D. (2018). *Preparação e Caracterização de Filmes Finos de WO₃ em Substrato Flexível*. UFPEL - Pelotas: Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Leitzke, D.W. C.M. Cholang, D.M. Landarin, C.S. Lucio, L.U. Krüger, A. Gündel W.H. Flores, M.P. Rodrigues, Balboni, R.D.C. A. Pawlicka and C.O. Avellaneda, *Thin Solid Films*. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.018>.

Li, Y., Liu, Z., Liang, X., Ya, J., Cui, T., & Liu, Z. (2014). Synthesis and electrochromic properties of PEG doped WO₃ film. *Materials Technology*, 29(6), 341-349. doi:<https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000171>

Liu, Q., Dong, G., Chen, Q., Guo, J., Xiao, Y., Ogletree, M.-P., . . . Diao, X. (2018). Charge-transfer kinetics and cyclic properties of inorganic all-solid-state electrochromic device with remarkably improved optical memory. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 545-553. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.012>

Loopstra B. and H. Rietveld, *Acta Cryst. B* (1969). <https://doi.org/10.1107/S0567740869004146>.

M. Meenakshi, R. Sivakumar, A. Sivanantharaja and C. Sanjeeviraja, (Applis Publishers, *Adv. Biomater. Res.*, 2018), <http://applispublishers.com/wp-content/uploads/2017/08/Abr-01-000102.pdf>. Accessed 06 May 2020.

MOON, H. C. (2016). Multicolored, Low-Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9), 6252–6260.

Muresan, L. E. Popovici, A. Tomsa, L. Silaghi-Dumitrescu, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, J. Optoelectron. Adv. Mater. (2008) <https://doi.org/10.2261-2264>.

Pan, L. Q. Han, Z. Dong, M. Wan, H. Zhu, Y. Li, and Y. Mai, *Electrochim. Acta*. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135107>.

Park, J-H. K. Kang, In Y. Cha, J. Kim, K. Lee, Y-E. Sung, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2015) <https://doi.org/10.1002/bkcs.10424>.

Patel, K.J. G.G. Bhatt, S.S. Patel, R.R. Desai, J.R. Ray, C.J. Panchal, P. Suryavanshi, V.A. Kheraj and A.S. Opanasyuk, *J. Nano-Electron. Phys.* (2017) [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(3\).03040](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03040).

Pecquenard, B. S. Castro-Garcia, J. Livage, P. Zavalij, M. Whittingham and R. Thouvenot, *Chem. Mater* (1998) <https://doi.org/10.1021/cm980045n>.

Peng, M.-D., Zhang, Y.-Z., Song, L.-X., Wu, L.-N., Zhang, Y.-L., & Hu, X.-F. (2017). Electrochemical stability properties of titanium-doped WO₃ electrochromic thin films. *Surface Engineering*, 33(4).

Piccolo, A., & Simone, F. (2015). Performance requirements for electrochromic smart window. *Journal of Building Engineering*, 94–103.

Poongodi, S. P. Kumar, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, P. Meena and Y. Masuda Y and C. Lee, J. *Alloys Compd.* (2017) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.122>.

Rakibuddin, M., M.A. Shinde and H. Kim, *Ceram. Int.* (2020) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.096>.

Ran, L. L. Kerui, G. Wang, L. Li, Q. Zhang, J. Yan, Y. Chen, Q. Zhang, C. Hou, Y. Li and H. Wang, *ACS Nano* (2018) <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00974>.

Robinson, M. a. (1968). Mixed-Valence Chemistry A Survey and Classification. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 10, 247-422.

Schirmer, O., Wittwer, V., Baur, G., & Brandt, G. (1977). Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity. *J. Electrochem. Soc.*, 124(5), pp. 749-753. doi:doi:10.1149/1.2133399

Seman M., and C. Wolden, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2004) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617313178>.

Sharbatdaran, M. N. Abdoljavad and N. Hassan, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 25, 25-29 (2006).

Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd edn. (J. Wiley and Sons, Chichester, 2001) <https://doi.org/10.1021/ja0153520>.

Torresi, S. A. Gorenstein, R. Torresi and M. Vázquez, *J. Electroanal. Chem.* (1991) [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85299-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85299-5).

Vijayalakshmi, R. M. Jayachandran, D. Trivedi and C. Sanjeeviraja, *Ionics* (2004). <https://doi.org/10.1007/bf02410326>.

Wei, H., X. Yan, Q. Wang, S. Wu, Y. Mao and Z. Luo, *Energy Environ. Focus.* (2013) <https://doi.org/10.1166/eef.2013.1036>.

Wei, Y., Chen, M., Liu, W., Li, L., & Yan, Y. (2017). Electrochemical investigation of electrochromic devices based on NiO and WO₃ using different lithium salts electrolytes. *Electrochimical Acta*, 247, pp. 107-115. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.016

Wen-Cheun Au, B.A, K. Chan and D. Knipp, Opt. Mater. (2019)
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.051>.

Xiao, Y. E. (2018). The role of interface between LiPON solid electrolyte and electrode in inorganic monolithic electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 260, 254–263.

Yamanaka, K., H. Oakamoto, H. Kidou, T. Kudo, Jpn. J. Appl. Phys. (1986)
<https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1420>.

Yin, Y., Lan, C., Hu, S., & Li, C. (2018). Effect of Gd-doping on electrochromic properties of sputter deposited WO₃ films. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, pp. 623-631. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.290>

Yingpeng, Z., G., Tao and J. Bjørn. In 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) (2018), pp. 1-4
<https://doi.org/10.1109/NANO.2018.8626293>.

Yuan, G. C. Hua, S. Khan, S. Jiang, Z. Wu, Y. Liu, J. Wang, C. Song and G. Han, *Electrochim. Acta.* (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.193>.

Zhang, J. E. Tracy, D. Benson and S. Deb, *J. Mater. Res.* (1993)
<https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2649>.