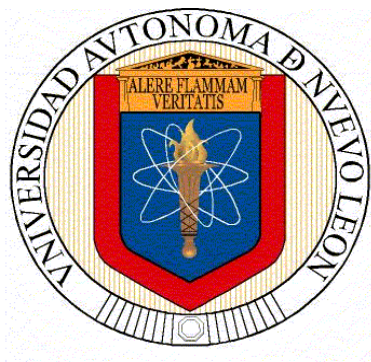


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS  
DE NiO Y WO<sub>3</sub> MEDIANTE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA  
PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.**

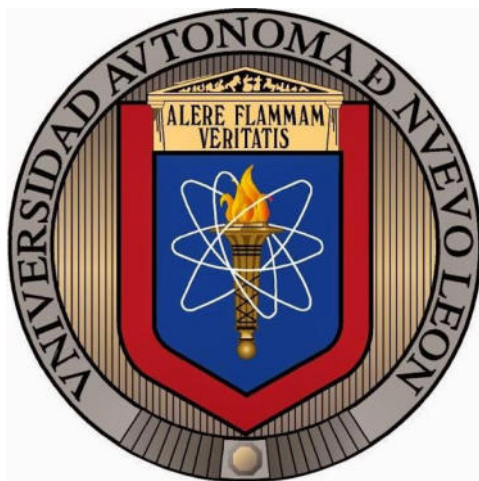
**PRESENTADA POR:  
ÁNGEL ISRAEL NAVARRO AGUILAR**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**2022**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Diseño de recubrimientos nanoestructurados de NiO y  
WO<sub>3</sub> mediante deposición electroforética para su  
aplicación en dispositivos electrocrómicos.**

**No. de Folio: 03-96536-QMT-18-044**

**Por:**

**M.C. Ángel Israel Navarro Aguilar**

**San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Abril de 2022**

# RESUMEN

Angel Israel Navarro Aguilar

Fecha de graduación: Julio, 2021

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título:** Diseño de recubrimientos nanoestructurados de NiO y WO<sub>3</sub> mediante deposición electroforética para su aplicación en dispositivos electrocrómicos.

**Número de páginas:** XXX Candidato para el grado de Doctor en Ciencias  
con Orientación en Química de los Materiales.

**Campo de estudios:** Ciencia de los materiales

**Propósito y método de estudio:** En el presente trabajo de investigación se sintetizó NiO y WO<sub>3</sub>, materiales destacados por su actividad electrocrómica, se caracterizaron bajo diversas técnicas y se obtuvieron recubrimientos sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO bajo la técnica de deposición electroforética. Este método de deposición destaca por sus bajos tiempos de formación de depósitos, requiere de aparatos de bajo costo económico y puede ser adaptado para producción en masa. En esta investigación, se realizaron variaciones en diversos parámetros que intervienen en el proceso de deposición, como el tiempo de deposición o la concentración de aditivo utilizado, con la finalidad de obtener diferentes diseños de depósito y así evaluar su desempeño electrocrómico de los materiales.

**Contribución y conclusión:** Al realizar la deposición electroforética tanto del NiO como del WO<sub>3</sub>, se pudo apreciar notorias diferencias entre las condiciones establecidas para la deposición, como es el cambio de tiempo de deposición o la concentración del aditivo agregado. Se observaron variaciones en el diseño de los depósitos obtenidos, pudiendo esto contribuir a una diferencia del desempeño electrocrómico de los diferentes depósitos los materiales.

Firma del director: \_\_\_\_\_

# ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- MATERIALES CROMOGÉNICOS	2
1.1.1.- Materiales termocrómicos	3
1.1.2.- Materiales fotocromicos	4
1.1.3.- Materiales gasocrómicos	5
1.1.4.- Materiales electrocrómicos	6
1.2.- ELECTROCROMISMO	6
1.2.1.- Materiales Viológenos	7
1.2.2.- Polímeros conductores	8
1.2.3.- Oxidos de metales de transición	9
1.3.- ÓXIDO DE TUNGSTENO	12
1.4.- ÓXIDO DE NÍQUEL	14
1.5.- DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS	15
1.6.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA	19
1.6.1.- Factores que influyen en la EPD	21
2.- ANTECEDENTES	35
2.1.- ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA	43
2.2.- APORTACIÓN CIENTÍFICA	44
2.3.- HIPÓTESIS	45
2.4.- OBJETIVOS	45
	V

2.4.1.- Objetivo general	45
2.4.2.- Objetivos específicos	45
2.5.- METAS	46
2.5.1.- Metas científicas	46
2.5.2.- Metas académicas	46
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	48
3.1.- MATERIALES Y EQUIPO A UTILIZAR	48
3.2.- PARTE EXPERIMENTAL	49
3.2.1.- Síntesis de nanopartículas de NiO	49
3.2.2.- Síntesis de nanopartículas de WO <sub>3</sub>	49
3.3.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE LOS MATERIALES	50
3.4.- EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS	51
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1.- NANOPARTÍCULAS DE NiO	53
4.1.1.- Difracción de rayos x en polvo (XRD) NiO NP	53
4.1.2.- Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR)	55
4.1.3.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) DE NP NiO en polvo	57
4.1.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) polvo	59
4.1.5.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	59
4.1.6.- Dispersión dinámica de la luz (DLS)	60
4.1.7.- Deposición electroforética de nanopartículas de NiO	63
4.1.8.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) DE LOS DEPÓSITOS DE NP NiO	68
4.2.- NANOPARTÍCULAS DE WO <sub>3</sub>	71
4.2.1.- Difracción de rayos X NP WO <sub>3</sub>	71
4.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) polvo	73
4.2.3.- Deposición electroforética de nanopartículas de WO <sub>3</sub>	74
4.3.- EVALUACIÓN electroquímica y ELECTROCRÓMICA DE LOS MATERIALES	78
4.3.1.- Voltametría cíclica	78
4.3.2.- ESPECTROS DE TRANSMITANCIA	82
5.- CONCLUSIONES	87



# ÍNDICE DE FIGURAS

Tabla 1.- Materiales electrocrómicos catódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.	11
Tabla 2.- Materiales electrocrómicos anódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.	12
Figura 1.- Arreglo básico de un dispositivo electrocrómico: A y E capas conductoras, B película electrocrómica, D película almacenadora de iones y C conductor iónico.	16
Tabla 3.- Trabajos reportados en la literatura sobre desempeño electrocrómico de NiO y WO <sub>3</sub> .	37
Tabla 4.- Trabajos reportados en la literatura sobre deposición de NiO y WO <sub>3</sub> por medio de EPD.	43
Figura 2.- Esquema del método de síntesis de nanopartículas de NiO.	49
Figura 3.- Esquema del método de síntesis de nanopartículas de WO <sub>3</sub> .	50
Figura 4.- Difractograma de hidróxido de níquel (Ni(OH) <sub>2</sub> ) y de óxido de níquel (NiO).	54
Tabla 5.- Parámetros estructurales de las nanopartículas de Ni(OH) <sub>2</sub> y NiO.	55
Figura 5.- Espectro FTIR de óxido de níquel (NiO) y de hidróxido de níquel (Ni(OH) <sub>2</sub> ).	56
Figura 6.- Espectro XPS de NiO en polvo, a) espectro general y b) espectro Ni 2p.	58
Figura 7.- Espectro XPS del NiO en polvo en la región O 1s.	58
Figura 8.- Micrografías SEM de nanopartículas de a) hidróxido de níquel y b) óxido de níquel y TEM de c) hidróxido de níquel y d) óxido de níquel.	60
Figura 9.- a) Tamaño medio de partícula así como su potencial zeta. Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras de NiO dispersas en isopropanol a concentraciones de b) 0.0 mM, c) 0.5 mM y d) 1.0 mM de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> empleado como aditivo.	63
Figura 10.- Micrografías de los depósitos de NiO sobre sustratos de aluminio a) 0.0 mM, b) 0.5 mM y c) 1.0 mM de concentración de nitrato de níquel el cual fue empleado como aditivo de carga.	65

Figura 11.- Micrografías de los depósitos de NiO sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO con a) 0.5 mM y b) 1.5 mM de concentración de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> como aditivo.	68
Figura 12.- Espectro XPS de los recubrimientos de NiO, a) espectro general y b) espectro Ni 2p.	70
Figura 13.- Espectro XPS de los recubrimientos de NiO en la región O 1s.	71
Figura 14.- Difractograma de a) W0.5NP, W1.0NP y W1.5NP, y b) W0NP	72
Tabla 6.- Parámetros estructurales de las muestras de WO <sub>3</sub> .	73
Figura 15.- Micrografías SEM de a) W1.5NP, b) W1.0NP, c) W0.5NP y d) W0NP.	73
Figura 16.- Depósitos obtenidos por medio de EPD sobre sustratos de vidrio a) sin aditivo por 15 min, y con 0.5 mM de aditivo por b) 5 min, c) 10 min y d) 15 min.	76
Figura 17.- Depósitos obtenidos por medio de EPD sobre sustratos de vidrio con 1.0 mM de aditivo por a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min.	76
Figura 16.- Micrografías de los depósitos de WO <sub>3</sub> sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO con a) 0.0 mM y b) 1.0 mM de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> como aditivo.	77
Figura 17.- Voltamogramas cíclicos de los recubrimientos de NiO (0.5 y 1.5 mM de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> como aditivo) a una velocidad de barrido de a) 20 mVs <sup>-1</sup> y b) 50 mVs <sup>-1</sup> en LiClO <sub>4</sub> -PC a 1M.	80
Figura 18.- Voltamogramas cíclicos de los recubrimientos de WO <sub>3</sub> (0.0 y 1.0 mM de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> como aditivo) a una velocidad de barrido de 20 mVs <sup>-1</sup> en LiClO <sub>4</sub> -PC a 1M.	82
Figura 19.- Transmitancia de los depósitos de NiO a 0.5 y 1.5 mM de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> empleado como aditivo.	83
Figura 20.- Transmitancia de los depósitos de WO <sub>3</sub> a 0.0 y 1.0 mM de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> empleado como aditivo.	86

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Materiales electrocrómicos catódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.	11
Tabla 2.- Materiales electrocrómicos anódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.	12
Tabla 3.- Trabajos reportados en la literatura sobre desempeño electrocrómico de NiO y WO <sub>3</sub> .	37
Tabla 4.- Trabajos reportados en la literatura sobre deposición de NiO y WO <sub>3</sub> por medio de EPD.	42
Tabla 5.- Parámetros estructurales de las nanopartículas de Ni(OH) <sub>2</sub> y NiO.	55
Tabla 6.- Parámetros estructurales de las muestras de WO <sub>3</sub> .	73

# 1.- INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda de energía eléctrica ha tenido un ascenso notorio en el mundo hasta llegar a una situación energética insostenible. Esto, debido principalmente al uso poco racional de este servicio, además es importante destacar que la población mundial está creciendo y se estima que haya aumentado hasta un 50% de la actual para el año 2100 [1]. De este modo, la estrecha relación que existe entre el uso de energía y la creciente población mundial demanda la necesidad no sólo de producir energía sostenible, renovable y libre de emisiones de CO<sub>2</sub>, sino también de hacer un uso eficiente de la misma pues de no desarrollarse estrategias que contribuyan a salir de la actual crisis energética, nos llevará a caer en un completo desabasto en un futuro cercano.

Actualmente el funcionamiento de todo tipo de construcciones para uso comercial o habitacional es responsable del 30-40% del uso global de la energía primaria [2]. En los últimos años se ha tomado amplia importancia en emplear el uso eficiente de la energía en las edificaciones como una buena estrategia para remediar los severos problemas ambientales además de tratar de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. El uso de amplias ventanas generalmente permite la entrada y salida de grandes flujos de energía al interior de un lugar, lo que ocasiona que el costo económico para mantener a una temperatura deseada dentro de la construcción sea grande. Los acristalados con uso energético eficiente se perfilan como una posibilidad interesante para obtener construcciones con menos gasto económico y a su vez, no sacrificar el confort en su interior.

El ahorro de energía se puede alcanzar con sistemas de ventanas que permitan modular su transmitancia y así obstruir o permitir flujos de energía solar. Es importante destacar que obtener una eficiencia energética en ventanales implica aprovechar la energía que proporciona la edificación para alcanzar un menor consumo y, al mismo tiempo, proveer comodidad al usuario. A las ventanas que tienen la capacidad de modular sus propiedades ópticas comúnmente se le conoce como “ventanas inteligentes”, las cuales se construyen a base de materiales electrocrómicos, que son un tipo de materiales cromogénicos [3].

## **1.1.- MATERIALES CROMOGÉNICOS**

Existen diferentes clases de materiales inteligentes, los cuales están siendo usados para cubrir una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Un grupo de materiales inteligentes es conocido como materiales cromogénicos, los cuales se caracterizan por permitir variaciones de la transmitancia de luz visible y la energía solar bajo la acción de un estímulo externo. Los materiales cromogénicos pueden ser utilizados, entre otras aplicaciones, para pantallas electrónicas, para acristalamientos de grandes áreas en los edificios, para automóviles y aviones.

Los materiales cromogénicos a su vez, pueden ser divididos en diversos subgrupos de acuerdo con el estímulo externo que propicia el cambio en sus propiedades ópticas. De esta forma, si quien ocasiona los cambios es la temperatura [4], la luz UV [5], efectos de un gas [6] o electricidad [7], estos se

llaman termocrómicos, fotocrómicos, gasocrómicos o electrocrómicos, respectivamente.

### **1.1.1.- MATERIALES TERMOCRÓMICOS**

Los materiales termocrómicos son un tipo de materiales cromogénicos, los cuales sufren cambio de coloración como resultado de una transición de fase provocada por un cambio de temperatura [8,9]. Los materiales termocrómicos se caracterizan por tener memoria a la temperatura, es decir, pueden persistir sus cambios de color por determinado tiempo. Estas características le brindan aplicaciones potenciales en los campos de construcción, tecnologías antifalsificación, así como en el área militar y aeroespacial.

Los materiales termocrómicos pueden ser divididos en tres diversos tipos: inorgánicos, orgánicos y cristal líquido. Los materiales termocrómicos inorgánicos incluyen principalmente yoduro metálico, sal doble, compuestos de metales de transición, aleaciones metálicas, cloruro metálico entre otros, los cuales tienen ventajas de buena resistencia a la temperatura, durabilidad, resistencia a la luz y procesabilidad [10,11,12].

Los materiales termocrómicos orgánicos que ocupan la mayoría de las cantidades y especies contienen espiropiranos, fluoranteno, triarilmetano, etileno con sustituyentes y complejos orgánicos, con ventajas de colores opcionales y ajustables, baja temperatura de decoloración, alta sensibilidad a la decoloración y bajo costo [13,14,15]. Por lo tanto, los materiales termocrómicos orgánicos muestran ventajas significativas en comparación con otros tipos de materiales termocrómicos, que han recibido mucha más atención.

El cristal líquido se puede dividir en tipos: esmécticos, nemáticos y colestéricos según la disposición molecular, lo que tiene las ventajas de una buena estabilidad y una alta sensibilidad térmica, pero su aplicación es limitada debido a su sensibilidad química y alto costo [16,17,18].

### **1.1.2.- MATERIALES FOTOCRÓMICOS**

El fotocromismo se refiere a la transformación persistente y reversible que se lleva a cabo entre diferentes estados existentes los cuales exhiben diferentes propiedades ópticas por irradiación con luz desde ultravioleta hasta luz visible o la radiación solar [19]. La conversión reversible entre uno y otro estado químico usualmente se acompaña de cambios en sus propiedades físicas como lo es el índice de refracción, constante dieléctrica, viscosidad, solubilidad y humectabilidad superficial.

Los materiales fotocromicos han sido ampliamente investigados en los últimos años y se pueden dividir en dos grupos principales: materiales orgánicos e inorgánicos. Los materiales orgánicos dentro del fotocromismo han sido poco estudiados respecto a los materiales fotocromicos inorgánicos, debido a que éstos últimos presentan mejor estabilidad, así como buena rentabilidad. Dentro de los compuestos orgánicos que se han reportado en la literatura con fines fotocromicos se encuentran las osazonas, semicarbazonas, espiropiranos y estilbeno [20,21,22].

Dentro del grupo de los compuestos fotocromicos inorgánicos, los materiales que han sido mayormente estudiados son los óxidos de metales de transición entre los que se encuentran el óxido de tungsteno, óxido de molibdeno,

óxido de titanio, óxido de vanadio, óxido de niobio y óxido de zinc. Tras irradiar al material fotocromico con luz UV, luz blanca o solar, se pueden generar pares de electrones y huecos. Dependiendo del comportamiento de estos electrones y huecos recién fotogenerados, la absorción óptica de estos óxidos de metales de transición puede cambiar después de la fotoexcitación, lo que lleva a cambios de color. Esto hace, a los materiales fotocromicos inorgánicos, prometedores para una variedad de aplicaciones en sistemas de ventanas inteligentes, medios de almacenamiento óptico, procesamiento de señales ópticas y sensores químicos [23,24,25].

### **1.1.3.- MATERIALES GASOCRÓMICOS**

El gasocromismo se refiere a todo cambio persistente y reversible en las propiedades ópticas cuando un material es expuesto a un gas [26]. Los materiales gasocromicos actualmente se presentan como una excelente alternativa para ser usados como sensores de gas. El óxido de tungsteno, el cual cuenta con un color amarillo claro, es actualmente el material gasocromico más reportado en la literatura. Cuando se expone ante el hidrógeno, el  $WO_3$  se torna de un color azul oscuro. Además del  $WO_3$ , otros materiales que se han reportado con fines gasocromicos son el  $V_2O_5$ ,  $VO_x$ ,  $MO_x$ ,  $MoO_3$ ,  $Ni(OH)_2$  y metales como el Y. Entre los diversos materiales gasocromicos actualmente investigados, el más importante es el  $WO_3$  y el  $MoO_x$ . Sin embargo, debido a que su cambio de coloración no es tan notorio, el óxido de molibdeno ha recibido menos atención en estudios gasocromicos [27,28].

#### **1.1.4.- MATERIALES ELECTROCRÓMICOS**

Los materiales electrocrómicos son un tipo de compuestos químicos denominados inteligentes los cuales pertenecen a los materiales cromogénicos. Como se expondrá en la siguiente sección, existen diversos tipos de materiales electrocrómicos los cuales poseen sus propias características, mecanismos y propiedades, así como sus ventajas y desventajas unos respecto a los otros [29,30,31].

#### **1.2.- ELECTROCROMISMO**

Por definición, un material electrocrómico es capaz de cambiar sus propiedades ópticas de forma reversible y persistente bajo un campo eléctrico aplicado [32]. Así, se les llama materiales electrocrómicos a todos aquellos compuestos químicos que pueden cambiar su coloración por medio de un proceso electroquímico. Los materiales electrocrómicos llamaron la atención de diversos investigadores hace unos 30 años después del informe sobre el electrocromismo del óxido de tungsteno de Deb. [33] Hasta ahora se han desarrollado diferentes aplicaciones de dispositivos electrocrómicos, pero para algunos de ellos, por ejemplo, para pantallas de información, no se ha comercializado.

El desarrollo fue más exitoso en el caso de los espejos retrovisores con atenuación automática electrocrómica, que ahora están disponibles para automóviles y camiones y para ventanas inteligentes [34]. Las ventanas inteligentes permiten un control dinámico del rendimiento de la luz y la energía solar [35], y pueden usarse como protección solar eficiente contra el

sobrecalentamiento durante el tiempo en que una habitación está desocupada y el dispositivo cambia a un estado coloreado. Cuando la habitación está en uso, las ventanas inteligentes en su estado oscurecido, blanqueado o intermedio aseguran niveles adecuados de iluminación y contacto óptico con el entorno exterior del edificio. El ahorro de energía implícito en una ventana inteligente es el mismo que la energía eléctrica generada por un módulo de células solares del mismo tamaño colocado en la misma posición [36]. Recientemente, algunas ventanas inteligentes electrocrómicas a gran escala están siendo sometidas a pruebas prácticas en edificios [37].

Para aplicaciones anteriormente mencionadas, en la actualidad se encuentran ampliamente reportados diversos materiales electrocrómicos. Estos materiales pueden ser clasificados en diferentes grupos, dentro de los que destacan tres: los materiales viológenos, los polímeros conductores y los óxidos de metales de transición.

### **1.2.1.- MATERIALES VIOLÓGENOS**

Los viológenos son formados por la dicuaternización de una 4,4'bipiridina lo cual produce la sal 1,1'-disustituida-4,4'bipiridol [38]. Estos materiales deben su nombre a Michaelis quien observó el color violeta formado en la reducción monoelectrónica del 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo [39]. Los viológenos han sido reportados múltiples veces para diversas aplicaciones como son la preparación de electrodos modificados químicamente, así como para electrocromismo, esto debido a que posee tres estados de oxidación, además sus reacciones de transferencia de electrones sean reversibles [40,41].

Esta propiedad de reversibilidad en los viológenos se lleva a cabo empleando casi cualquier disolvente lo que propicia que dichos materiales puedan ser sometidos a consecutivos ciclos de reducción y oxidación entre los dos estados sin que las especies eléctricamente activas se degraden o se descompongan.

De los tres estados de oxidación de los viológenos, el dicatión bipyridilo es el más estable además de que es incoloro cuando es puro, a no ser que se lleve a cabo una transferencia de carga con el contraanión, de esta forma se presenta una coloración. El electrocromismo ocurre en viológenos debido a que, a diferencia del estado reducido dicatión, los cationes radicales tienen una carga positiva deslocalizada y coloración que surge de una transición electrónica intramolecular [42,43].

### **1.2.2.- POLÍMEROS CONDUCTORES**

La oxidación química o electroquímica de múltiples moléculas aromáticas heterocíclicas como el pirrol, tiofeno, anilina, furano, carbazol y azuleno producen polímeros conductores [44,45,46]. Todos los polímeros conductores cuentan con propiedades electrocrómicas cuando se depositan sobre sustratos para formar películas delgadas, la conmutación redox da lugar a nuevas bandas de absorción óptica junto con la transferencia de electrones/contraaniones [47,48,49]. Una de las principales ventajas de utilizar polímeros conductores para aplicaciones electrocrómicas reside en el hecho de que una modificación sutil del monómero puede alterar significativamente las propiedades del material electrocrómico [50,51].

### **1.2.3.- OXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

Los óxidos de metales de transición son materiales conductores mixtos, esto es, son conductores electrónicos e iónicos. En ellos se pueden insertar iones de forma rápida y reversible. Cada vez que se extrae un anión/catión o se inserta un catión/anión, también se inserta/extrae un electrón con la finalidad de mantener la neutralidad de la carga. Estos procesos de inserción/extracción de iones y electrones causan cambios en sus propiedades ópticas, reflejándose visiblemente en cambios de coloración.

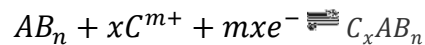
El comportamiento electrocrómico en los óxidos de metales de transición fue reportado por vez primera por Deb en 1969 [52] empleando óxido de tungsteno como material electrocrómicamente activo. Este material sigue siendo uno de los óxidos más prometedores para la aplicación en gran escala a diferentes dispositivos electrocrómicos.

Los óxidos de metales de transición como materiales electrocrómicos presentan diversas ventajas respecto a los materiales electrocrómicos viológenos. Los materiales viológenos tienen el inconveniente de presentar solubilidad reducida en la mayoría de los solventes, lo cual reduce su procesabilidad [53]. También, se ha reportado que los materiales viológenos presentan inestabilidad al ser incorporados en dispositivos electrocrómicos debido a la electrodeposición por procesos de envejecimiento, dimerización y cambio de proporción, así como tiempos de coloración lentos [54].

Las aplicaciones prácticas de los dispositivos electrocrómicos basados en polímeros conductores han sido limitadas debido a sus tiempos de vida cortos.

El principal obstáculo para la comercialización de los dispositivos electrocrómicos basados en polímeros conductores es su baja estabilidad, la cual se atribuye principalmente a sus mecanismos de degradación tan severos. La presencia de agua o humedad en los electrolitos empleados en los dispositivos electrocrómicos basados en polímeros conductores representa un problema debido a que reduce el desempeño y la vida útil de éstos [55].

Una forma generalizada del mecanismo electrocrómico de inserción de iones es como sigue:



En donde  $AB_n$  y  $C_xAB_n$  tienen diferente parte imaginaria que corresponde a su índice de refracción,  $m$  es un número entero positivo o negativo,  $x$  es un número decimal usualmente  $0 < x < 1$  y  $n$  frecuentemente es cercano a un número entero. Dentro de los materiales inorgánicos hay dos tipos diferentes de procesos de coloración. Los óxidos de metales de transición con coloración catódica tienen estados de color reducidos, mientras que los materiales con coloración anódica son aquellos con un estado de color oxidado.

### 1.2.3.1.- MATERIALES CATÓDICOS

El electrocromismo con coloración catódica ha sido reportado para los estados de oxidación más altos de tungsteno, titanio, niobio, vanadio y molibdeno. El  $WO_3$  es el material que ha recibido la más amplia atención dentro de los materiales electrocrómicos catódicos. Estos materiales se depositan sobre sustratos transparentes mediante diversas técnicas de deposición, y para llevar

a cabo la actividad electrocrómica se utilizan diferentes electrolitos, algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.

*Tabla 1.- Materiales electrocrómicos catódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.*

Óxido	Método deposición	electrolito	Ref.
W	Deposición por pulso de laser	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	[56]
W	Evaporación al vacío	LiClO <sub>4</sub> /PC	[57]
W	Sputtering magnetrón	HCl/H <sub>2</sub> O	[58]
W	Deposición química de vapor	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	[59]
Ti	Sputtering magnetrón	LiClO <sub>4</sub> /PC	[60]
Nb	Recubrimiento por inmersión	LiClO <sub>4</sub> /PC	[61]
V	Sputtering R.F.	LiClO <sub>4</sub> /PC	[62]
Mo	Recubrimiento por centrifugado	LiClO <sub>4</sub> /PC	[63]

### 1.2.3.2.- MATERIALES ANÓDICOS

Los óxidos de metales de transición con actividad electrocrómica tipo anódica obtienen sus estados coloreados al remover tanto electrones como iones positivos. Al igual que en el caso de los materiales electrocrómicos catódicos, éstos se depositan bajo diversas técnicas sobre sustratos transparentes con el fin de obtener películas delgadas y posteriormente obtienen su coloración mediante el uso de diversos electrolitos. Los materiales más reportados para la coloración anódica son los óxidos basados en Ir y Ni, aunque también se ha reportado los óxidos de V, Fe, Co, y Mn. (Tabla 2)

Tabla 2.- Materiales electrocrómicos anódicos depositados sobre sustratos bajo diversos métodos de deposición.

Óxido	Método deposición	electrolito	Ref.
Ni	Sputtering magnetrón	KOH	[64]
Ni	Deposición electroquímica	BK <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[65]
Ir	Recubrimiento por spray	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[66]
Ir	Sol-gel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /EG	[67]
V	Sputtering magnetrón	LiClO <sub>4</sub>	[68]
Fe	Recubrimiento por spray	LiClO <sub>4</sub> /PC	[69]
Co	Deposición química de vapor	KOH	[70]
Mn	Deposición electroquímica	Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[71]

El óxido de níquel está siendo más frecuentemente utilizado en comparación con el óxido de iridio debido a que éste último no es tan abundante como el níquel y tiene costos significativamente más elevados.

### 1.3.- ÓXIDO DE TUNGSTENO

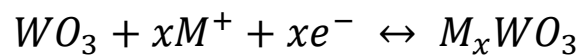
En el siglo XVIII el tungsteno fue reconocido por primera vez por Peter Woulfe y lo llamó wolframio, lo que explica la elección de la “W” como el símbolo del elemento. Para el año 1841, Robert Oxland dio a conocer el primer método para la obtención de WO<sub>3</sub>. Observó que el trióxido de tungsteno es un óxido metálico que posee una amplia energía de banda prohibida además de contar con buenas propiedades de tipo semiconductor lo que le daba amplias posibilidades para diversas aplicaciones. Entre estas aplicaciones se encuentra la fotocatalisis, el sensado de gas y el electrocromismo. La primera vez que se

publicó un estudio sobre electrocromismo usando el  $\text{WO}_3$  como material activo fue en 1969 [72]. Como se ha descrito con anterioridad, unas de las aplicaciones más prometedoras para los recubrimientos electrocrómicos son los acristalamientos inteligentes, pantallas de información, así como la industria militar.

El óxido de tungsteno tiene una estructura cúbica tipo perovskita. La red cristalina resulta de la disposición alterna de los planos O y  $\text{WO}_2$  dispuestos normalmente en cada dirección cristalográfica principal. La simetría de  $\text{WO}_3$  se reduce de la estructura ideal de  $\text{ReO}_3$  por dos distorsiones: inclinación del octaedro  $\text{WO}_6$  y desplazamiento del tungsteno desde el centro de su octaedro. La estructura cristalina del óxido de tungsteno es, en gran medida, dependiente a la temperatura: es tetragonal a temperaturas superiores a  $740\text{ }^\circ\text{C}$ , ortorrómbica en el rango de  $330$  a  $740\text{ }^\circ\text{C}$ , monoclinica de  $17$  a  $330\text{ }^\circ\text{C}$  y triclinica de  $-50$  a  $17\text{ }^\circ\text{C}$ . La estructura común de  $\text{WO}_3$  es monoclinica. Se observa que las películas delgadas de  $\text{WO}_3$  tanto amorfas como cristalinas exhiben la propiedad de coloración electrocrómica debido a la inserción iónica [73]. En el caso de  $\text{WO}_3$  amorfo, la modulación de absorbancia durante la inserción de iones y electrones se produce en las regiones visible e infrarroja cercana del espectro. La designación "amorfo" implica que la difracción de rayos X no muestra características claras y, por lo tanto, el orden local, si lo hay, persiste solo en escalas de longitud de menos de unos pocos nm. En el  $\text{WO}_3$  cristalino, los electrones inyectados están deslocalizados en gran medida y se comportan como electrones libres. El comportamiento similar al de los electrones libres da como

resultado una modulación óptica reflectante que puede describirse mediante un modelo de Drude modificado. En general, se cree que el cambio de color en las películas está relacionado con la inyección y extracción de electrones y cationes metálicos [74].

El fenómeno electrocrómico general de  $WO_3$  se debe a la formación de bronce de tungsteno ( $M_xWO_3$ ) según la siguiente ecuación:



donde  $M = H, Li, etc.$  En  $x$  bajo, las películas tienen un color azul intenso causado por la transferencia de carga de intervalencia entre los sitios adyacentes  $W^{5+}$  y  $W^{6+}$ . A mayor valor de  $x$ , se forma el “bronce” metálico que es de color rojo o dorado. Mediante un proceso de polarización catódica tiene lugar la inserción de iones y la inyección de electrones [75]. Los iones que se insertan expandirán la red del óxido huésped mientras que los electrones modifican su estructura electrónica y, a su vez, cambian sus propiedades ópticas.

#### **1.4.- ÓXIDO DE NÍQUEL**

El óxido de níquel es uno de los materiales electrocrómicos más populares que muestran una coloración anódica, cuenta con un intervalo amplio en la densidad óptica entre los estados completamente blanqueado y completamente coloreado. El NiO tiene, además, ventajas particulares debido a su alta reversibilidad cíclica, durabilidad y coloración café, que son útiles para la tecnología de ventanas inteligentes, espejos de reflectancia variable [3] y pantallas de información no emisivas [4]. A diferencia del electrocromismo claro

en los polímeros conjugados, el mecanismo electrocrómico (es decir, el proceso de coloración) en los óxidos metálicos inorgánicos, especialmente la capa del electrodo anódico, no se comprende completamente, pero se supone que está relacionado con el proceso redox reversible de  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ .

La coloración de las muestras de NiO se generaliza de la siguiente forma:



Este material se puede acoplar fácilmente al  $WO_3$  y a los electrolitos de polímeros conductores sólidos, para obtener dispositivos electrocrómicos complementarios eficientes. Existen varios métodos para preparar películas de óxido de níquel, que incluyen la pulverización catódica, pirólisis por pulverización, la deposición química en fase vapor, la deposición no electrolítica y la deposición sol-gel [76,77,78,79].

## 1.5.- DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

Los materiales electrocrómicos han llamado fuertemente la atención debido a su potencial aplicación, además, en dispositivos como *displays* electrónicos, espejos electrocrómicos, así como en la industria militar [80,81]. Los dispositivos electrocrómicos (ECD por sus siglas en inglés) tienen la capacidad de cambiar reversiblemente sus propiedades ópticas debido a un estímulo eléctrico en su exterior. El arreglo básico de un ECD (Figura 1) consiste en cinco capas totalmente funcionales, la parte central consiste en un conductor iónico (letra C), a un costado se encuentra una película delgada electrocrómica (letra B) y al otro, una película con capacidad de almacenar iones (letra D). Estas tres

partes se encuentran localizadas entre dos sustratos transparentes que son conductores eléctricos (letras A y E).

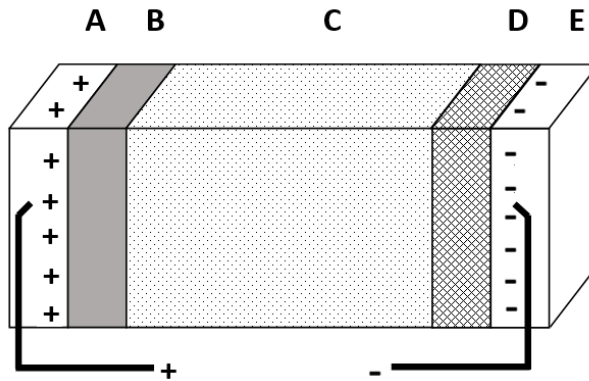


Figura 1.- Arreglo básico de un dispositivo electrocrómico: A y E capas conductoras, B película electrocrómica, D película almacenadora de iones y C conductor iónico.

La parte central en un ECD tiene la capacidad tanto de ser conductor de iones como de ser aislante para electrones. Ésta puede ser una capa de electrolito polimérico o una película delgada transparente. El conductor iónico está en contacto con la película delgada electrocrómica la cual tiene la capacidad de conducción tanto de electrones como de iones. Del otro lado del conductor iónico se encuentra la película almacenadora de iones, la cual, al igual que la película delgada electrocrómica, tiene características conductoras. Estudios previos recomiendan que esta última película tenga propiedades electrocrómicas complementarias a la película que se encuentra en el lado opuesto del conductor iónico. Los sustratos que se encuentran a los extremos de la película delgada electrocrómica y la almacenadora de iones pueden ser de diferentes tipos como películas delgadas de semiconductores, capas de nanotubos de carbono o grafeno, capas de compuestos orgánicos o híbridos de algunos de los anteriores.

Cuando se aplica un voltaje entre los conductores transparentes, los iones se insertarán o extraerán de la película electrocrómica cuyas propiedades ópticas cambian. Los ECD tienen numerosas aplicaciones potenciales en tecnología. Por lo tanto, la posibilidad de modular la reflectancia difusa se presta a dispositivos de visualización no emisivos de diferentes tamaños. De hecho, los dispositivos de visualización se han discutido desde el descubrimiento del efecto electrocrómico, pero la penetración en el mercado ha sido limitada a pesar del hecho de que el color y las propiedades de visualización de los ECD pueden ser mucho mejores que los de las pantallas convencionales de cristal líquido.

La modulación de la reflectancia especular abre posibilidades para espejos retrovisores antideslumbrantes para automóviles, otros usos pueden ser en arquitectura innovadora. Los automóviles de pasajeros con espejos retrovisores con compartimentos basados en electrocromismo han estado disponibles en el mercado durante algunos años. La modulación de la transmitancia luminosa se puede utilizar en edificios para una mejor iluminación natural y, por lo tanto, buenas condiciones de trabajo, con un mínimo de iluminación eléctrica.

Se pueden encontrar otras aplicaciones para lentes de sol y también para ventanas en automóviles, camiones, trenes, barcos, etc. La modulación de la transmitancia de energía solar ofrece posibilidades en una arquitectura de eficiencia energética con una menor necesidad de aire acondicionado.

Existen diversos parámetros para evaluar el desempeño de los materiales electrocrómicos depositados en diversos sustratos. Un parámetro importante que distingue entre materiales electrocrómicos es la eficiencia de coloración

dependiente de la longitud de onda (CE, por sus siglas en inglés), expresada en  $\text{cm}^2/\text{C}$  y dada por la siguiente expresión:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta DO(\lambda)}{\Delta Q} = \frac{\log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{\Delta Q} \quad 1.1$$

donde  $\Delta OD(\lambda)$  es el cambio en la densidad óptica, la transmitancia  $T_b(\lambda)$  en el estado de blanqueamiento y  $T_c(\lambda)$  la transmitancia en el estado coloreado.  $\Delta Q$  corresponde a la carga insertada / extraída dada como una función por unidad de área. Un valor alto de CE significa que se requiere una pequeña cantidad de carga eléctrica para el proceso de cambio de color.

El tiempo de cambio para la coloración y el blanqueo se define como el tiempo que tarda el dispositivo electrocrómico en alcanzar el 90%, respectivamente, de su nivel de transmitancia máxima y mínima. El tiempo requerido para colorear es típicamente más largo que el requerido para blanquear.

Los experimentos que involucran diferentes formas de onda de potencial de conmutación sugieren que el trapezoidal es el más adecuado para evitar tensiones eléctricas en los dispositivos durante la conmutación entre estados estables. También se sugiere un tiempo de pausa entre ciclos para preservar la estabilidad a largo plazo del dispositivo. En aplicaciones de construcción, son deseables velocidades de conmutación rápidas tanto para la eficiencia energética como para la comodidad visual.

Cuanto mayor sea la velocidad de conmutación del dispositivo, mayor será la cantidad de tiempo en que la transmitancia no se optimiza frente a las entradas

climáticas externas. Por lo tanto, se debe esperar de manera realista un aumento en el consumo de energía del edificio cuando la velocidad de conmutación disminuye.

## **1.6.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA**

La deposición electroforética (EPD) es uno de los procesos coloidales en la producción de cerámica y tiene ventajas de tiempo de formación corto, necesita un aparato simple, poca restricción de la forma del sustrato, ningún requisito para el desgaste del aglutinante ya que el recubrimiento verde contiene pocos o ningún material orgánico. En comparación con otras técnicas avanzadas de modelado, el proceso EPD es muy versátil ya que puede modificarse fácilmente para una aplicación específica. Por ejemplo, la deposición puede hacerse sobre sustrato plano, cilíndrico o de cualquier otra forma con solo un cambio menor en el diseño y posicionamiento del electrodo.

En particular, a pesar de ser un proceso húmedo, la EPD ofrece un control sencillo del grosor y la morfología de una película depositada mediante un simple ajuste del tiempo de deposición y el potencial aplicado. En EPD, las partículas de polvo cargadas, dispersas o suspendidas en un medio líquido son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta al aplicar un campo eléctrico de corriente continua. El término "electrodeposición" a menudo se usa de manera algo ambigua para referirse a la galvanoplastia o al depósito electroforético, aunque generalmente se refiere al primero.

La diferencia básica entre un proceso de deposición electroforética (EPD) y un proceso de deposición electrolítica (ELD) es que el primero se basa en la

suspensión de partículas en un disolvente, mientras que el segundo se basa en la solución de sales, es decir, especies iónicas [82]. Puede haber dos tipos de deposición electroforética dependiendo de qué electrodo se produce la deposición. Cuando las partículas tienen carga positiva, la deposición ocurre en el cátodo y el proceso se denomina deposición electroforética catódica. La deposición de partículas cargadas negativamente en el electrodo positivo (ánodo) se denomina deposición electroforética anódica. Mediante la modificación adecuada de la carga superficial en las partículas, es posible cualquiera de los dos modos de deposición.

Con respecto a la aplicación tecnológica, los científicos y tecnólogos reconocen cada vez más el potencial de la deposición electroforética (EPD) como técnica de procesamiento de materiales. Además de sus aplicaciones convencionales en la fabricación de recubrimientos cerámicos resistentes al desgaste y antioxidantes, la fabricación de películas funcionales para dispositivos microelectrónicos avanzados y celdas de combustible de óxido sólido, así como en el desarrollo de nuevos compuestos o recubrimientos bioactivos para implantes médicos, Mayor interés por su aplicación en el ensamblaje a nanoescala para materiales funcionales avanzados [83].

La deposición electroforética también ofrece importantes ventajas en la deposición de compuestos complejos y laminados cerámicos. El grado de estequiometría en el depósito electroforético está controlado por el grado de estequiometría en el polvo utilizado. Según Sarkar y Nicholson [84], las reacciones de partículas / electrodos no están involucradas en la EPD, y las

partículas cerámicas no pierden su carga al depositarse, lo que se puede demostrar por la observación de que la inversión del campo eléctrico se despojará de la capa depositada [85]. Por lo tanto, es importante utilizar partículas cargadas de manera similar, así como sistemas similares de solvente-aglutinante-dispersante para obtener un mejor control del espesor de la capa.

La principal fuerza impulsora para la deposición electroforética (EPD) es la carga sobre la partícula y la movilidad electroforética de las partículas en el solvente bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. La técnica EPD se ha utilizado con éxito para la obtención de películas de sílice [86], membrana de zeolita de tamaño nanométrico [87], recubrimiento de hidroxiapatita sobre sustrato metálico para aplicaciones biomédicas [88], materiales luminiscentes [89], películas superconductoras de alta  $T_c$  [90], electrodos y sensores de difusión de gas [91], compuestos multicapa [92], compuestos de matriz de vidrio y cerámica por infiltración de partículas cerámicas en tejidos de fibra [93], películas de nanotubos de carbono [94], etc.

### **1.6.1.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA EPD**

El mecanismo de EPD involucra partículas cargadas en una suspensión que se deposita en un electrodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Dos grupos de parámetros determinan las características de este proceso; (i) los relacionados con la suspensión, y (ii) los relacionados con el proceso, incluidos los parámetros físicos como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (relación voltaje / intensidad, tiempo de deposición, etc.).

Para la EPD de las partículas, parte de la corriente debe ser transportada no solo por las partículas cargadas sino también por los iones libres que coexisten en la suspensión. Por lo tanto, la cantidad de partículas depositadas no está simplemente relacionada con la corriente. Sin embargo, la corriente transportada por los iones libres podría ignorarse cuando la cantidad de iones libres es insignificante. De hecho, la cantidad de iones libres es generalmente pequeña en suspensiones orgánicas como las cetonas. Por otro lado, se cree que la acumulación de carga aniónica y catiónica en los electrodos durante la electroforesis suprime la tasa de deposición posterior. Sin embargo, el efecto de los iones acumulados es insignificante en el período inicial.

Hamaker [95] y Avgustnik et al. Describieron el primer intento de correlacionar la cantidad de partículas depositadas durante la EPD con diferentes parámetros de influencia [96]. La ley de Hamaker relaciona el rendimiento del depósito ( $w$ ) con la intensidad del campo eléctrico ( $E$ ), la movilidad electroforética ( $l$ ), el área de superficie del electrodo ( $A$ ) y la concentración de masa de partículas en la suspensión ( $C$ ) a través de la siguiente ecuación:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu E A C dt \quad 1.2$$

La ley de Avgustinik se basa en electrodos cilíndricos, coaxiales, y la movilidad electroforética se ha expandido y se representa en términos de permitividad ( $\epsilon$ ), el potencial zeta ( $\zeta$ ) y la viscosidad de la suspensión ( $\eta$ ).

$$w = \frac{lE\epsilon\zeta Ct}{3\ln\left(\frac{a}{b}\right)\eta} \quad 1.3$$

donde  $l$  y  $a$  son la longitud y el radio del electrodo de deposición, respectivamente,  $b$  es el radio del contraelectrodo coaxial ( $b > a$ ). Por lo tanto, la masa de las partículas depositadas, es decir, el grosor de las películas puede controlarse fácilmente mediante la concentración de la suspensión, el potencial aplicado y el tiempo de deposición en el método EPD.

#### 1.6.1.1.- PARÁMETROS RELACIONADOS A LA SUSPENSIÓN

En cuanto a las propiedades de suspensión, se deben considerar muchos parámetros, como la naturaleza fisicoquímica de las partículas suspendidas y el medio líquido, las propiedades superficiales del polvo y la influencia del tipo y concentración de los aditivos, principalmente dispersantes.

##### 1.6.1.1.1.- TAMAÑO DE PARTÍCULA

Aunque no existe una regla general para especificar los tamaños de partícula adecuados para la deposición electroforética, se ha registrado que hay una buena deposición para una variedad de sistemas de cerámicos y arcilla en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$  [97]. Pero esto no significa necesariamente que la deposición de partículas fuera de este rango de tamaño no sea factible. Recientemente, con un impulso creciente en los materiales nanoestructurados, la técnica EPD se está viendo con más interés para el ensamblaje de nanopartículas. Es importante que las partículas permanezcan completamente dispersas y estables para una deposición homogénea. Para partículas más grandes, el problema principal es que tienden a asentarse debido a la gravedad.

Idealmente, la movilidad de las partículas debido a la electroforesis debe ser mayor que la debida a la gravedad. Es difícil obtener una deposición uniforme de la suspensión sedimentaria de partículas grandes. La deposición electroforética de una suspensión con sedimentación conducirá a un gradiente en la deposición, es decir, un depósito más delgado por encima y más grueso en la parte inferior cuando el electrodo de deposición se coloca vertical. Además, para que se produzca una deposición electroforética con partículas más grandes, se debe obtener una carga superficial muy fuerte o la región de doble capa eléctrica debe aumentar de tamaño. También se ha encontrado que el tamaño de partícula tiene una influencia prominente en el control del agrietamiento del depósito durante el secado.

#### 1.6.1.1.2.- CONSTANTE DIELECTRICA DEL LÍQUIDO

Powers [98] investigó las suspensiones de beta-alúmina en numerosos medios orgánicos y determinó la incidencia de la deposición en función de la constante dieléctrica del líquido y la conductividad de la suspensión. Se observó un fuerte aumento en la conductividad con constante dieléctrica que aparentemente se refiere al líquido en su estado puro. También se debe tener en cuenta que las impurezas, en particular el agua, afectan la conductividad. Powers obtuvo depósitos solo con líquido para el cual la constante dieléctrica estaba en el rango de 12-25. Con una constante dieléctrica demasiado baja, la deposición falla debido a un poder disociativo insuficiente, mientras que con una constante dieléctrica alta, la alta concentración iónica en el líquido reduce el tamaño de la región de doble capa y en consecuencia la movilidad electroforética. En

consecuencia, la concentración iónica en el líquido debe permanecer baja, una condición favorecida en líquidos de baja constante dieléctrica. La constante dieléctrica es generalmente el producto de la constante dieléctrica relativa y la constante dieléctrica en vacío.

#### 1.6.1.1.3.- CONDUCTIVIDAD DE LA SUSPENSIÓN

Ferrari y Moreno [99], después de un estudio cuidadoso, propusieron que la conductividad de la suspensión es un factor clave y debe tenerse en cuenta en los experimentos de EPD. Se ha señalado que, si la suspensión es demasiado conductora, el movimiento de las partículas es muy bajo, y si la suspensión es demasiado resistente, las partículas se cargan electrónicamente y se pierde la estabilidad. Observaron un aumento en la conductividad de la suspensión tanto con la temperatura como con la concentración de polielectrolitos (dispersante); pero no todos los valores de conductividad se encontraron útiles para la deposición electroforética.

Descubrieron la existencia de una banda estrecha de rango de conductividad a dosis y temperatura de dispersante variables, en las cuales se forma el depósito. La conductividad fuera de esta región no es adecuada para EPD, lo que limita las posibilidades de formación. Sin embargo, se espera que esta región de conductividad adecuada sea diferente para diferentes sistemas. El margen de la región de conductividad adecuado para EPD puede ser aumentado por la corriente aplicada asegurando el éxito del proceso de EPD [100].

#### 1.6.1.1.4.- VISCOSIDAD DE LA SUSPENSIÓN

En el proceso de EPD, la carga de sólidos es muy baja y la viscosidad no se puede utilizar para evaluar el estado de dispersión. Pero las propiedades deseadas en el medio de suspensión son baja viscosidad, alta constante dieléctrica y baja conductividad.

#### 1.6.1.1.5.- POTENCIAL ZETA

El potencial zeta de las partículas es un factor clave en el proceso de deposición electroforética. Es imperativo lograr una carga superficial alta y uniforme de las partículas suspendidas. El potencial zeta desempeña un papel fundamental en: (i) la estabilización de la suspensión determinando la intensidad de la interacción repulsiva entre partículas, (ii) determinando la dirección y la velocidad de migración de la partícula durante la EPD, (iii) determinando la densidad del depósito.

La estabilidad general de un sistema depende de la interacción entre partículas individuales en la suspensión. Dos mecanismos afectan esta interacción, que se deben a las fuerzas electrostáticas y de van der Waals. La probabilidad de coagulación de un sistema disperso depende de la energía de interacción resultante de estas fuerzas.

Se requiere una alta repulsión electrostática debido a la alta carga de partículas para evitar la aglomeración de partículas. La carga de partículas también afecta la densidad del depósito. Durante la formación del depósito, las partículas se acercan entre sí y con una fuerza de atracción creciente. Si la carga

de partículas es baja, las partículas se coagularían incluso para distancias relativamente grandes entre partículas, lo que daría lugar a depósitos porosos como esponjas.

Por el contrario, si las partículas tienen una alta carga superficial durante la deposición, se repelerán entre sí, ocupando posiciones que conducirán a una alta densidad de empaquetamiento de partículas [101]. Por lo tanto, es muy importante controlar la carga de sólidos y la concentración de solventes y aditivos en la suspensión de EPD para alcanzar la mayor densidad posible del depósito. El potencial zeta puede controlarse mediante una variedad de agentes de carga, como ácidos, bases e iones adsorbidos específicamente o polielectrolitos, a la suspensión [102]. Por lo tanto, existe una variedad de aditivos que afectan la magnitud de la carga y su polaridad. Estos aditivos actúan por diferentes mecanismos. Los criterios principales para la selección de un agente de carga son la polaridad preferida y la velocidad de deposición de las partículas.

#### 1.6.1.1.6.- ESTABILIDAD DE LA SUSPENSIÓN

La electroforesis es el fenómeno del movimiento de partículas en una solución o suspensión coloidal en un campo eléctrico. Las partículas se moverán en relación con la fase líquida cuando se aplica el campo eléctrico. Las partículas coloidales que tienen 1  $\mu\text{m}$  o menos de diámetro, tienden a permanecer en suspensión durante largos períodos debido al movimiento browniano. Las partículas mayores de 1  $\mu\text{m}$  requieren agitación hidrodinámica continua para permanecer en suspensión. La estabilidad de la suspensión se caracteriza por la velocidad de sedimentación y la tendencia a sufrir o evitar la floculación.

Las suspensiones estables no muestran tendencia a flocular, asentarse lentamente y formar depósitos densos y fuertemente adheridos en el fondo del recipiente. Las suspensiones de floculación se depositan rápidamente y forman depósitos de baja densidad que se adhieren débilmente. Si la suspensión es demasiado estable, las fuerzas repulsivas entre las partículas no serán superadas por el campo eléctrico y no se producirá la deposición. Según algunos modelos de deposición electroforética, la suspensión debe ser inestable en las proximidades de los electrodos [18]. Esta inestabilidad local podría ser causada por la formación de iones a partir de la electrólisis o la descarga de las partículas; Estos iones causan floculación cerca de la superficie del electrodo.

Es deseable encontrar parámetros físicos / químicos adecuados que caractericen una suspensión lo suficiente como para poder predecir su capacidad de depósito. La mayoría de los investigadores usan el potencial zeta o la movilidad electroforética, pero estos no determinan de manera única la capacidad de depósito de una suspensión. Por ejemplo, en la suspensión de aluminio en alcohol, la adición de electrolito no causa cambios significativos en el potencial zeta, pero los depósitos solo se pueden obtener en presencia del electrolito [103]. La estabilidad de la suspensión es evidentemente su propiedad más significativa, pero esta es una propiedad algo empírica que no está estrechamente relacionada con los parámetros fundamentales.

#### 1.6.1.2.- PARÁMETROS RELACIONADOS AL PROCESO

##### 1.6.1.2.1.- EFECTO DEL TIEMPO DE DEPOSICIÓN

Basu y colaboradores [104] encontraron que la tasa de deposición para un campo fijo aplicado disminuye con el tiempo de deposición aumentado o prolongado. Observaciones similares fueron hechas por Chen y Liu [105]. Establecieron una comparativa entre las características típicas de deposición del revestimiento de ZnO sobre el electrodo de cobre a diferentes potenciales aplicados, con un tiempo de deposición creciente [106]. Destacan que la deposición es lineal durante el tiempo inicial de deposición. Pero a medida que se aumenta tiempo, la tasa de deposición disminuye y alcanza una meseta en tiempos de deposición muy altos.

En una EPD de voltaje constante, esto se espera porque: mientras la diferencia de potencial entre los electrodos se mantiene constante, el campo eléctrico que influye en la electroforesis disminuye con el tiempo de deposición debido a la formación de una capa aislante de partículas cerámicas en la superficie del electrodo [107]. Pero durante el período inicial de EPD, generalmente hay una relación lineal entre la masa de deposición y el tiempo.

#### 1.6.1.2.2.- VOLTAJE APLICADO

Normalmente, la cantidad de depósito aumenta con el aumento del potencial aplicado. Aunque los polvos se pueden depositar más rápidamente si se utilizan campos aplicados mayores, la calidad del depósito puede verse afectada. Basu y colaboradores [38] encontraron que se depositan películas más uniformes en campos aplicados moderados (25–100 V/cm), mientras que la calidad de la película se deteriora si se utilizan campos aplicados relativamente más altos (> 100 V/cm).

Debido a que la formación de película en partículas en el electrodo es un fenómeno cinético, la velocidad de acumulación de las partículas influye en su comportamiento de empaquetamiento en el recubrimiento. Para un campo aplicado más alto, que puede causar turbulencia en la suspensión, el revestimiento puede verse afectado por los flujos en el medio circundante, incluso durante su deposición. Además, las partículas pueden moverse tan rápido que no pueden encontrar el tiempo suficiente para sentarse en sus mejores posiciones para formar una estructura compacta.

Finalmente, en situaciones de campo alto, el movimiento lateral de las partículas una vez depositadas, también está restringido en la superficie de la capa ya depositada, ya que un mayor potencial aplicado ejerce más presión sobre el flujo y el movimiento de las partículas, el campo aplicado afecta la tasa de deposición y la estructura del depósito

#### 1.6.1.2.3.- CONCENTRACIÓN DE SÓLIDO EN LA SUSPENSIÓN

La fracción de volumen de sólido en la suspensión juega un papel importante, particularmente para la EPD multicomponente. En algunos casos, aunque cada una de las especies de partículas tiene el mismo signo de carga superficial, podrían depositarse a diferentes velocidades dependiendo de la fracción de volumen de sólidos en la suspensión. Si la fracción de volumen de sólidos es alta, los polvos se depositan a una velocidad igual. Sin embargo, si la fracción de volumen de sólidos es baja, las partículas pueden depositarse a tasas proporcionales a su movilidad electroforética individual.

#### 1.6.1.2.4.- CONDUCTIVIDAD DEL SUSTRATO

La uniformidad y conductividad del sustrato usado como electrodo es un parámetro importante crítico para la calidad de la deposición de películas delgadas por EPD. Peng y Liu [108] observaron que la baja conductividad del sustrato  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LSM) conduce a una película no uniforme y a una deposición lenta. Chen y Liu [109] notaron que cuando se usaban gránulos compuestos de LSM o LSM-YSZ como sustrato para EPD, la tasa de deposición de YSZ era lenta y la película obtenida no era uniforme. Esto se atribuyó a la alta resistencia de los sustratos resultantes del aglutinante agregado. Cuando se calcinaron a  $700^\circ\text{C}$  durante 0.5 h para eliminar el aglutinante, la conductividad de los sustratos aumentó sustancialmente. En consecuencia, la película YSZ obtenida fue de alta calidad. Es bastante evidente a partir de la discusión anterior que la cinética de la deposición electroforética y la calidad del depósito formado dependen de una gran cantidad de parámetros. Se requiere tener un control cuidadoso de estos parámetros individuales durante la deposición electroforética. Sin embargo, muchos de los parámetros están relacionados entre sí. Cabe señalar que la calidad de la deposición electroforética depende en gran medida de las condiciones de suspensión. En general, una suspensión estable bien dispersada proporcionará una mejor deposición durante la EPD en comparación con una suspensión en polvo inestable o aglomerada.

El potencial Zeta es un parámetro importante que se relaciona con la estabilidad y la movilidad de la suspensión. Mide la diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el plano de la capa de corte formado por los iones

adsorbidos. Como el potencial zeta está estrechamente relacionado con el grosor de doble capa de la partícula, proporciona información sobre la aglomeración de las partículas en la suspensión. En general, cuanto mayor sea el valor absoluto del potencial zeta medido, mejor es la dispersión de las partículas en la suspensión.

Además de los criterios de estabilidad, también se observa que son los iones en la suspensión los que transportan la mayor parte de la corriente cuando se genera un campo eléctrico durante la EPD, como resultado, la conductividad eléctrica de la suspensión también juega un papel importante en el proceso.

Chen y colaboradores depositaron  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  usando la técnica de deposición electroforética. Realizaron un estudio comparativo del potencial zeta en función del pH con la finalidad de identificar las condiciones óptimas de suspensión para llevar a cabo la deposición [110]. Se puede ver que a medida que el valor del pH disminuye de 7.5 (punto isoeléctrico) a 4.5, el valor del potencial zeta aumenta. Esto se atribuye a la adsorción de los iones  $\text{H}^+$  en las superficies de las partículas, lo que aumenta la fuerza de repulsión electrostática. Sin embargo, a medida que se agregan más iones  $\text{H}^+$  a la suspensión, es decir, cuando el valor del pH disminuye de 4.5 a 2.0, la gran cantidad de iones positivos da como resultado la reducción del espesor de la doble capa y, por lo tanto, una disminución de la fuerza repulsiva entre las partículas. Esto promoverá la aglomeración de partículas y, por lo tanto, dará lugar a resultados de deposición más pobres.

En el rango alcalino, se observa un fenómeno similar, pero con la adsorción de iones OH en la suspensión. Sin embargo, se observa que, en el rango alcalino el potencial zeta medido parecía ser mucho menor en magnitud absoluta en comparación con el rango ácido. La concentración iónica no solo afecta al potencial zeta, sino que también está estrechamente relacionada con la conductividad eléctrica de la suspensión. Además, se puede apreciar que la conductividad eléctrica es baja cuando la concentración iónica en la suspensión es baja. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración iónica en la suspensión, la conductividad de la suspensión aumenta rápidamente.

Se ha encontrado que, a altas concentraciones iónicas, no solo la velocidad de aglomeración aumentará y formará aglomerados más grandes que tienen menor movilidad, sino también la gran cantidad de iones libres en la suspensión puede convertirse en el principal portador de corriente y, por lo tanto, reducir la movilidad electroforética de las partículas. La conductividad de la suspensión también está directamente relacionada con la constante dieléctrica del medio de suspensión y aumenta con el aumento de la constante dieléctrica. Por lo tanto, la elección de los parámetros de suspensión debe hacerse juiciosamente para la preparación de una suspensión de EPD adecuada.

Una vez que los parámetros relacionados con la suspensión son fijos, los parámetros del proceso pueden modificarse convenientemente para lograr la deposición deseada. Los parámetros más dominantes que influyen en la deposición electroforética son los parámetros del proceso, como el voltaje aplicado, el tiempo de deposición y la concentración de partículas en la

suspensión. Invariablemente, el alto potencial aplicado conduce a una mayor tasa de deposición, pero se debe tener cuidado para garantizar una densidad de corriente estable para obtener un depósito uniforme. Del mismo modo, se espera una mayor tasa de deposición con el aumento de la concentración de partículas y el tiempo de deposición.

## 2.- ANTECEDENTES

Desde que en 1984 Lampert [111] propuso los materiales electrocrómicos para la modulación de la transmitancia en sistemas de ventanas, se han investigado diversos compuestos con la finalidad de lograr mayor eficiencia en el ahorro de energía en las construcciones. En su trabajo, Lampert detalla las propiedades de los óxidos de metales de transición tales como  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Ir_2O_3$ ,  $NiO$  y  $WO_3$ , de los cuales, éstos dos últimos destacan por su eficiencia de coloración [112,113] así como por su tiempo de respuesta bajo un voltaje determinado [114,115].

Respecto al  $NiO$ , en el año 2011, Huang *et al.* [116] depositaron dicho material por medio de baño químico en sustratos recubiertos con ITO (Óxido de indio y óxido de estaño) y lo emplearon con fines electrocrómicos. Las micrografías de SEM mostraron que la morfología obtenida fueron nanoescamas interconectadas, con un espesor de  $\sim 20$  nm. Las películas delgadas presentaron una modulación de transmitancia de 38.6% a 550 nm y al usarse como contra electrodo en un dispositivo electrocrómico, se obtuvo una modulación óptica de 83.7% así como un tiempo de coloración y blanqueamiento de 1.76 y 1.54 s, respectivamente. Por otra parte, en el año 2017, Zhou *et al.* [117] obtuvieron nanopartículas de  $NiO$  depositadas en sustratos recubiertos con ITO por medio de un método de sol-gel. Las nanopartículas se depositaron uniformemente sobre el sustrato recubierto con ITO y mostraron una modulación óptica de 50.7% a 550 nm, una reversibilidad de 92.3%, una eficiencia de coloración de  $71.4 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  y estabilidad a más de 3,000 ciclos.

En cuanto al  $\text{WO}_3$ , Poongodi *et al.*, en el año 2015 [118] obtuvieron, por medio de electrodeposición, películas delgadas con morfologías de nanobarras, nanoplacas y nanoflores de  $\text{WO}_3$ . Entre ellas, destaca la estructura en forma de nanoflores, compuestas por nanohojas alineadas verticalmente. Esta muestra presentó un excelente contraste óptico (79.90% a longitud de onda de 550 nm) y un tiempo de respuesta de 5.05 s. de coloración y 3.82 s. de blanqueamiento. Asimismo, en el año 2018, Wang *et al.* [119] obtuvieron películas delgadas de  $\text{WO}_3$  en fase amorfa por medio del método de *dip coating* usando vidrio con recubrimiento de FTO (Óxido de estaño dopado con flúor) como sustrato. Las micrografías mostraron morfologías de material granular fino. El  $\text{WO}_3$  nanogranulado presentó una transmitancia alta en su punto máximo de blanqueamiento de 99.5% a una longitud de onda de 633 nm, mientras que al aplicarle un voltaje de -0.6V el color de la película se tornó azul oscuro y la transmitancia óptica decayó a 23.9% para la misma longitud de onda. El tiempo de coloración fue de 2.4 s. mientras que el de blanqueamiento fue de 1.2 s. Se observó una estabilidad a más de 1,000 ciclos de actividad.

En los últimos años, el papel que desempeñan los materiales depositados como películas delgadas haciendo frente a los nuevos desafíos de energía sostenible y renovable es cada vez más importante [120,121,122,123]. Los resultados de los trabajos anteriormente mencionados y los mostrados en la tabla 3 demuestran que, tanto el NiO como el  $\text{WO}_3$ , exhiben muy variado desempeño electrocrómico dependiendo tanto del método de preparación del material

nanoestructurado como de los parámetros empleados al momento de llevar a cabo la deposición.

Tabla 3.- Trabajos reportados en la literatura sobre desempeño electrocrómico de NiO y WO<sub>3</sub>.

Material	Morfología	Fase	Método deposición	Propiedad electrocrómica		Ref.
				Modulación óptica	coloración/ decoloración (s)	
NiO	agregados	amorfo	<i>dip coating</i>	82% a 500 nm	3.5/1.3	[124]
NiO	partículas	cúbica	<i>dip coating</i>	69% a 550 nm	1.2/0.8	[125]
NiO	partículas	cúbica	electroquímica	30% a 550 nm	0.18/0.07	[126]
NiO	escamas	cúbica	baño químico	83% a 550 nm	1.76/1.54	[22]
NiO	partículas	amorfo	sol-gel	50% a 550 nm	-	[23]
WO <sub>3</sub>	nanoflores	monoclínica	electrodeposición	79% a 550 nm	5.05/3.08	[24]
WO <sub>3</sub>	granular	amorfo	<i>dip coating</i>	75% a 633 nm	2.4/1.2	[25]
WO <sub>3</sub>	arreglo cúbico	monoclínica	evaporación	49% a 633 nm	3.0/9.0	[127]
WO <sub>3</sub>	placas	hexagonal/ monoclínica	hidrotermal	86% a 463 nm	0.67/0.31	[128]
WO <sub>3</sub>	partículas	amorfo	<i>magnetron sputtering</i>	76% a 800 nm	7.8/10.4	[129]
WO <sub>3</sub>	esferas	amorfo	evaporación	35% a 550 nm	-	[18]

Recientemente, los materiales nanoestructurados para aplicaciones electrocrómicas han sido depositados sobre sustratos por diferentes métodos como *spin coating* [130], *dip coating* [131], deposición capa por capa [132] y métodos de evaporación [133,134,135]. En este proyecto de investigación, se

empleará el método de deposición electroforética (EPD). La deposición electroforética es un método el cual ha atraído gran interés como una técnica de procesamiento de materiales [136,137].

Diba *et al.* [138] han desarrollado un trabajo de revisión basado en la EPD de materiales relacionados con el grafeno, donde señalan los parámetros fundamentales de dicha técnica para modificar la morfología de los depósitos obtenidos. Como ejemplo se encuentra el reporte de Hasan *et al.* [139] en el cual se menciona que al usarse condiciones básicas (pH=11.5), las placas de óxido de grafeno se depositaron sobre el sustrato en forma paralela, aunque parcialmente arrugadas. Por otra parte, cuando se usaron condiciones ácidas (pH = 2.8) las láminas de óxido de grafeno formaron multicapas apiladas cara a cara en la suspensión y se depositaron principalmente en el cátodo con una morfología de ladrillo.

La EPD se lleva a cabo por medio de dos electrodos y su mecanismo implica dos etapas principales. En la primera, dos electrodos se encuentran inmersos en una suspensión formada de un solvente y partículas suspendidas y cargadas eléctricamente, se aplica un campo eléctrico entre los electrodos y las partículas se mueven hacia el electrodo con carga opuesta a ellas. En la segunda etapa, las partículas acumuladas en el electrodo de deposición forman una película compacta y homogénea.

Se han reportado diversos trabajos sobre recubrimientos tanto de óxido de níquel como de óxido de tungsteno por medio de deposición electroforética para diferentes aplicaciones. Para el caso de  $WO_3$ , Salman *et al.* [140] utilizaron la

técnica de deposición electroforética para depositar nanopartículas de óxido de tungsteno sobre acero galvanizado a partir de una suspensión de etanol/óxido de tungsteno a varias concentraciones para aplicaciones de protección contra la corrosión. En su trabajo se estudió el efecto de la cantidad de nanopartículas de  $WO_3$  depositadas sobre la morfología y el comportamiento frente a la corrosión. Las observaciones de SEM mostraron que antes de las pruebas de corrosión, las superficies del acero galvanizado recubiertas con las nanopartículas de óxido de tungsteno eran completamente lisas y homogéneas por absorción de los agentes corrosivos y tenían acción como barrera contra el ambiente corrosivo.

Ayouchi *et al.* [141] sintetizaron nanoesferas de óxido de tungsteno con un diámetro de entre 10 nm y 500 nm mediante un sencillo proceso de oxidación térmica. Se aplicó deposición electroforética a las nanopartículas de óxido de tungsteno para depositarlas sobre sustratos de cuarzo recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) para la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Los autores destacan que, aunque la eficiencia de la celda obtenida sigue siendo un orden de magnitud menor que las DSSC mejor reportadas, un mayor refinamiento en la técnica de deposición podría conducir a un mejor rendimiento para la comercialización viable de DSSC a base de óxido de tungsteno

Oliveira *et al.* [142] obtuvieron exitosamente recubrimientos compuestos de quitosan-tungsteno (Chit-W) mediante un proceso de deposición electroforética. Las películas que se obtuvieron están formadas por una matriz de

chitosán impregnada con tungsteno y presentan diferentes características tanto morfológicas como estructurales en función de los valores de los parámetros, potencial y pH de la suspensión electrolítica utilizada en el proceso de deposición. Los resultados de resistencia a la corrosión mostraron que las películas de Chit-W se pueden aplicar como recubrimientos temporales para proteger el acero en medio corrosivo de NaCl.

Fang *et al.* [143] Depositaron nanofibras de  $WO_3$  mediante deposición electroforética con la finalidad de utilizarlos como fotoánodos que tuvieran morfologías controladas para la separación fotoelectroquímica del agua. Investigaron, por medio de modelos teóricos, las correlaciones entre los parámetros de deposición y los espesores de la película con el fin de controlar con precisión la morfología de la película delgada porosa nanoestructurada. Se investigó la influencia del espesor de la película en la eficiencia fotocatalítica de la división del agua, y se registró una eficiencia máxima de 0,924% con un espesor de película óptimo de 18 micrómetros.

Para el óxido de níquel, los recubrimientos por medio de EPD, sólo han sido reportados mediante la deposición por dicha técnica de hidróxido de níquel y su posterior tratamiento térmico. Tal es el caso de Kazazi *et al.* [144] quienes prepararon partículas de  $Ni(OH)_2$  para posteriormente depositarlas por medio del método de deposición electroforética. Por otra parte, prepararon películas delgadas de nanotubos de carbono/hidróxido de níquel utilizando trietanolamina como dispersante. Los depósitos finalmente se calcinaron a 300 °C durante 3 horas para obtener electrodos de óxido de níquel y óxido de níquel/nanotubos de

carbono. Estudiaron los efectos del aditivo, así como de los nanotubos de carbono sobre la conductividad eléctrica de las suspensiones, la densidad de corriente durante la electroforesis y la velocidad de deposición. También discutieron el mecanismo de deposición y la cinética de deposición. En comparación con el electrodo de NiO, el electrodo compuesto mostró un buen rendimiento pseudocapacitivo en una solución acuosa de KOH, mejor capacidad de velocidad y buena tasa de retención de capacitancia. Esto puede atribuirse a los nanotubos de carbono bien dispersos en el electrodo fabricado por medio de EPD, lo que facilita la difusión de iones de hidróxido y la transferencia de electrones al material activo de óxido de níquel. En general, se encuentra que la EPD muestra un potencial prometedor para la fabricación de electrodos sin aglutinantes para aplicaciones de supercondensadores y baterías.

Wu *et al.* [145] (2011) depositaron, por medio de la técnica de deposición electroforética, Ni(OH)<sub>2</sub> al cual le agregaron sales de metales de transición como níquel y cobalto. Se encontró que una partícula de hidróxido de níquel con una superficie débilmente cargada en una suspensión de isopropanol no era benéfica para el proceso de EPD. El añadir un aditivo de carga dio como resultado una superficie de partícula del hidróxido de níquel cargada más positivamente, esto benefició al proceso de EPD. Los iones adsorbidos por las partículas de hidróxido de níquel, una vez en el electrodo negativo, se redujeron electroquímicamente para así formar una capa metálica. Los recubrimientos de Ni(OH)<sub>2</sub> fueron calcinados para así formar depósitos de NiO. Determinaron también que una cantidad excesiva de aditivo en la suspensión era perjudicial para el potencial zeta debido al aumento de la fuerza iónica.

Wu *et al.* [146] (2009) prepararon películas delgadas de NiO partiendo de depósitos de Ni(OH)<sub>2</sub> llevados a cabo mediante deposición electroforética y su posterior calcinación. Utilizaron agua y yodo como aditivos de modo que los iones de hidrógeno se generaran por la reacción entre el yodo y el agua para así, los iones poder ser adsorbidos en el hidróxido de níquel, dando como resultado hidróxido de níquel cargado positivamente, característica positiva para la EDP y para la dispersión. El electrodo preparado por EPD también muestra una excelente estabilidad debido a que hay muy poca degradación de la capacitancia específica después de 5000 ciclos de prueba.

En cuanto a la deposición electroforética de óxido de níquel y óxido de tungsteno con aplicaciones electrocrómicas, diversos autores han reportado la actividad de depósitos obtenidos bajo esta técnica de deposición con muy variados resultados en cuanto al contraste de transmitancia.

En la tabla 4 se presentan antecedentes reportados usando EPD como método de deposición con fines electrocrómicos. A excepción de Wu y colaboradores [147], en los trabajos que se encuentran en la literatura donde se obtienen depósitos finales de NiO, se ha llevado a cabo el proceso de deposición electroforética para depositar hidróxido de níquel, el cual, una vez depositado, es calcinado para obtener un recubrimiento de óxido de níquel.

Si bien Wu y colaboradores han depositado de forma directa NiO mediante deposición electroforética con fines electrocrómicos, ellos no han hecho uso de aditivos para la modificación del depósito.

Tabla 4.- Trabajos reportados en la literatura sobre deposición de NiO y WO<sub>3</sub> por medio de EPD.

Material	Morfología	Solvente	Sustrato	Separación electrodos	Voltaje (V)	Tiempo (min)	Ref.
WO <sub>3</sub>	barras	agua/IPA*	FTO	0.5	300	60	[148]
WO <sub>3</sub>	partículas	IPA*	AISI	1.5	30	1	[149]
WO <sub>3</sub>	barras	agua	ITO	1	8	10	[150]
Ni(OH) <sub>2</sub>	partículas	IPA*	SS*	1	10	0.5	[145]
Ni(OH) <sub>2</sub>	partículas	Yodo	SS*	1.5	50	0.5	[151]

\*IPA: alcohol isopropílico, \*SS: acero inoxidable.

En este trabajo de investigación se sintetizarán nanopartículas de NiO y WO<sub>3</sub> y se depositarán por medio de deposición electroforética haciendo variaciones en cuanto al tiempo de deposición, voltaje aplicado y concentración de aditivo con la finalidad de obtener variaciones en su diseño de depósito. Estas variaciones en el diseño del depósito pueden impactar en su desempeño electrocrómico.

## 2.1.- ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

Los reportes en la literatura indican que el NiO y el WO<sub>3</sub> son los materiales con mejor desempeño electrocrómico. Los métodos de deposición de películas delgadas de NiO y WO<sub>3</sub> más extensamente reportados son *dip coating* y *spin coating*.

Diversos trabajos han reportado el uso de la deposición electroforética tanto del óxido de tungsteno como del óxido de níquel con el fin de utilizarlos para diferentes aplicaciones. El método de deposición electroforética permite, mediante un proceso simple, obtener recubrimientos uniformes.

Para la obtención de recubrimientos de NiO por medio de deposición electroforética, se ha reportado que se obtienen depósitos de hidróxido de níquel y posteriormente la aplicación de un tratamiento térmico, sin embargo, no se ha reportado la deposición directa del óxido de níquel.

Dentro de los parámetros que influyen en el diseño final de los depósitos obtenidos por medio de deposición electroforética destaca el voltaje aplicado, el tiempo de deposición y el uso de aditivos.

No se ha reportado la evaluación el desempeño electrocrómico ante una modificación del diseño por medio del cambio del tiempo de deposición, de la concentración de aditivo empleada y modificación del voltaje empleado.

## **2.2.- APORTACIÓN CIENTÍFICA**

El presente proyecto permitirá obtener conocimiento fundamental sobre los parámetros que intervienen en la deposición electroforética de NiO y WO<sub>3</sub> y las variaciones en desempeño que pudieran propiciar éstos en la actividad electrocrómica de los recubrimientos.

## **2.3.- HIPÓTESIS**

El control morfológico a través de la deposición electroforética de NiO y WO<sub>3</sub> permite modular las propiedades electrocrómicas de dichos recubrimientos nanoestructurados.

## **2.4.- OBJETIVOS**

### **2.4.1.- OBJETIVO GENERAL**

Diseñar recubrimientos nanoestructurados basados en los óxidos de níquel y tungsteno, mediante deposición electroforética, así como evaluar su aplicación en la construcción de dispositivos electrocrómicos.

### **2.4.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar nanopartículas de NiO mediante tratamiento térmico de Ni(OH)<sub>2</sub>.
- Caracterizar las nanopartículas de NiO mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Sintetizar nanopartículas de WO<sub>3</sub> mediante tratamiento térmico de paratungstato de amonio hidratado.
- Caracterizar las nanopartículas de WO<sub>3</sub> mediante difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, dispersión dinámica de luz, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

- Determinar las condiciones experimentales para llevar a cabo la deposición electroforética (EPD) por medio de deposición sobre sustratos de aluminio variando voltajes empleados, tiempos de deposición y concentración de aditivo empleado.
- Obtener recubrimientos de NiO y WO<sub>3</sub> mediante la técnica de deposición electroforética en sustratos con recubrimiento de ITO.
- Caracterizar los recubrimientos de WO<sub>3</sub> y NiO obtenidos mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de los recubrimientos de NiO y WO<sub>3</sub> en la construcción de dispositivos electrocrómicos.

## **2.5.- METAS**

### **2.5.1.- METAS CIENTÍFICAS**

Contribuir en el avance del conocimiento y aplicación de materiales electrocrómicos, así como de las propiedades ópticas de los materiales.

Generar dispositivos electrocrómicos capaces de modular la transmitancia con mayor eficiencia y en tiempos cada vez más reducidos.

### **2.5.2.- METAS ACADÉMICAS**

Obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Redactar y publicar al menos dos artículos científicos en revistas de prestigio internacional e indexadas al JCR.

Exponer los resultados del proyecto en al menos dos congresos internacionales relacionados con el área.

## 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1.- MATERIALES Y EQUIPO A UTILIZAR

Para el presente trabajo de investigación, los reactivos a utilizar son los siguientes:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, 99.999%),  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich, 98%),  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.99%),  $\text{HNO}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 90.0\%$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 93.00\%$ ), vidrio recubierto con ITO (Ossila, 20mm x 15mm,  $20 \Omega \cdot \square^{-1}$ ), alcohol isopropílico (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ),  $\text{LiClO}_4$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 95.0\%$ ),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.7%).

Los equipos que en esta investigación utilizados son los siguientes: Difractómetro de rayos X (XRD) ubicado en el laboratorio de Materiales II en la Unidad de Graduados, microscopio electrónico de barrido (SEM) ubicado en el laboratorio de microscopía electrónica de la FCQ, microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) FEI Tecnai F30 el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, un equipo de difracción dinámica de la luz (DLS) y un equipo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) ubicados en Cinvestav Mérida, fuente de poder regulada (Stereon, PRL-25) y microondas de uso doméstico ubicado en el laboratorio de nanomateriales optoelectronicos, CIBYN, FCQ.

## 3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1.- SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NiO

La síntesis de nanopartículas de NiO (óxido de níquel) se llevó a cabo de la siguiente forma (Fig. 2). En 50 mL de agua destilada se agregaron  $24.98 \times 10^{-3}$  mol (7.27g) de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de níquel hexahidratado) para obtener una solución a 0.5 M y se agitó vigorosamente durante 10 minutos. Se vertieron 5 mL de la solución a 45 mL de una solución de NaOH (hidróxido de sodio) pH  $\approx 13$  y posteriormente se sometió a radiación de microondas por un lapso de 10 min a 40% de potencia (1050 W de potencia nominal). Terminado el proceso de microondas, el producto resultante se mantuvo en condiciones de reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ). Se filtró y se lavó tres veces con agua destilada. El producto fue secado y homogenizado en mortero, obteniéndose hidróxido de níquel al ser calcinado a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

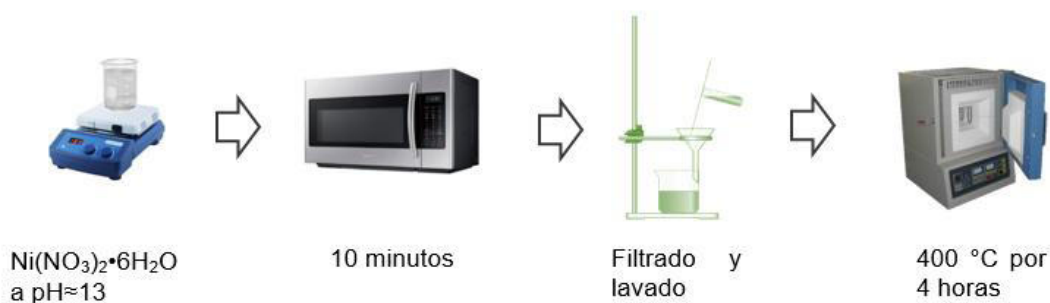


Figura 2.- Esquema del método de síntesis de nanopartículas de NiO.

### 3.2.2.- SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub>

La síntesis de las nanopartículas de WO<sub>3</sub> (óxido de tungsteno) se llevó a cabo de acuerdo al método reportado por Sánchez y colaboradores en el año 2013 [152]. Se empleó el 0, 50, 100 y 150% (0,  $1.34 \times 10^{-4}$ ,  $2.69 \times 10^{-4}$  y  $4.03 \times 10^{-4}$

mol) de la cantidad reportada de  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  (Citrato de sodio). Las muestras fueron identificadas como W0.5NP, W1.0NP y W1.5NP, respectivamente. A 5 mL de una solución acuosa de  $HNO_3$  al 32.6% se agregaron  $1.79 \times 10^{-4}$  mol (0.5478 g) de  $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O$  (paratungstato de amonio hidratado, PTA) y se sometió a agitación vigorosa a 80 °C de temperatura por un periodo de 2.5 horas. Transcurrido este tiempo, se agregó la cantidad correspondiente de  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  y se continuó la agitación durante dos horas. Pasado este tiempo se detuvo la agitación y se mantuvo la temperatura hasta lograr la evaporación total de la fase líquida. El producto obtenido fue lavado tres veces con agua destilada, secado durante 10 horas a 80 °C y posteriormente calcinado a 700 °C durante 2 horas (Fig. 3).



Figura 3.- Esquema del método de síntesis de nanopartículas de  $WO_3$ .

### 3.3.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE LOS MATERIALES

Los diversos materiales sintetizados fueron depositados mediante deposición electroforética en sustratos de aluminio como primera etapa con el fin de conocer las características del sistema y en sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO (óxido de indio y de estaño) para poder evaluar las

propiedades electrocrómicas. La deposición de las nanopartículas se realizó manteniendo fijo, a lo largo del proceso de deposición, el voltaje aplicado. La deposición electroforética sobre los sustratos se llevó a cabo de la siguiente forma: en 35 mL del solvente a emplear se agregó la cantidad correspondiente del material a depositar ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) y se sometió a irradiación de ultrasonido por un periodo de 15 minutos. Terminado el proceso de sonicado, se colocaron, dentro de la suspensión, tanto el electrodo de trabajo (aluminio o vidrio recubierto con ITO) como el contraelectrodo (aluminio) a una distancia de separación de 1 cm uno del otro. Se conectaron las pinzas caimán en los electrodos pudiendo así iniciar la deposición electroforética.

El tiempo de deposición fueron 30 minutos para el NiO y 15 minutos para el WO<sub>3</sub>. El solvente empleado para realizar la suspensión de las partículas fue alcohol isopropílico tanto para NiO como para WO<sub>3</sub>. Terminado el tiempo de deposición, los electrodos fueron extraídos de la suspensión y se mantuvieron conectados a la fuente de poder por 5 minutos adicionales. Finalmente, los vidrios ya recubiertos con el correspondiente material se sumergieron en alcohol isopropílico y se dejaron secar.

### **3.4.- EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS**

Para las mediciones electrocrómicas se procedió como sigue:

Una vez llevado a cabo el proceso de deposición electroforética de WO<sub>3</sub> y NiO sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO, se preparó una solución a 1M de LiClO<sub>4</sub> (perclorato de litio) en C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (carbonato de propileno).

Mediante el uso de una fuente de poder regulada se estableció una diferencia de potencial según lo reportado en la literatura para cada material (-0.30 a 1.30 V para NiO y -1.0 a 1.0 V para WO<sub>3</sub>). Los tiempos estimados en los que se mantuvo la diferencia de potencial fueron de aproximadamente 3 segundos para ambos materiales.

Una vez que se llevó a cabo el proceso de coloración/decoloración de cada uno de los vidrios recubiertos con el depósito deseado y haciendo uso de una luz LED y una fotoresistencia, se midió la resistencia de los recubrimientos en estado de coloración y blanqueamiento. Se registraron los resultados con ayuda de un multímetro.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1.- NANOPARTÍCULAS DE NiO

#### 4.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (XRD) NiO NP

La obtención de nanopartículas de NiO se llevó a cabo a partir del precursor Ni(OH)<sub>2</sub>. La estructura cristalina del hidróxido de níquel se investigó por medio de difracción de rayos X y se muestra en la figura 4. Todas las señales de difracción a ángulos mayores a  $2\theta > 30^\circ$  corresponden a una fase hexagonal  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> localizados a  $20.17^\circ$ ,  $33.06^\circ$ ,  $38.45^\circ$ ,  $52.07^\circ$  y  $59.15^\circ$ , los cuales pueden ser indexados a los planos (0 0 1), (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2) y (1 1 0), respectivamente (JCPDS No. 14-0117) [153]. Sin embargo, a ángulos  $2\theta < 25^\circ$ , se aprecia una serie de señales poco definidas en donde destacan dos de mayor intensidad correspondientes a una fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ubicadas a  $10.17^\circ$  y  $20.52^\circ$  los cuales pueden ser indexados a los planos (003) y (006), respectivamente (JCPDS No. 22-0444) [154].

La presencia de las dos fases de Ni(OH)<sub>2</sub> indica la existencia de una interstratificación [155] alfa en una matriz beta de acuerdo al trabajo publicado por Rajamathi *et al* [156,157]. Las intensidades de difracción en la muestra son anchos y bajos, lo cual refiere baja cristalinidad y tamaño pequeño de cristalito (2.77 nm) [6]. Después de aplicar tratamiento térmico de  $300^\circ\text{C}$  por 3 horas del Ni(OH)<sub>2</sub> se obtuvieron las señales de difracción correspondientes a un NiO (JCPDS No. 47-1049) el cual es isoestructural con el NaCl, [158,159,160]. No se observaron señales correspondientes al hidróxido de níquel lo cual indica una completa transformación a NiO. Las intensidades de las señales de difracción

correspondientes a NiO se ubicaron en  $2\theta=37.2^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,  $62.4^\circ$ ,  $75.2^\circ$  y  $78.9^\circ$  las cuales pueden ser indexadas a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente.

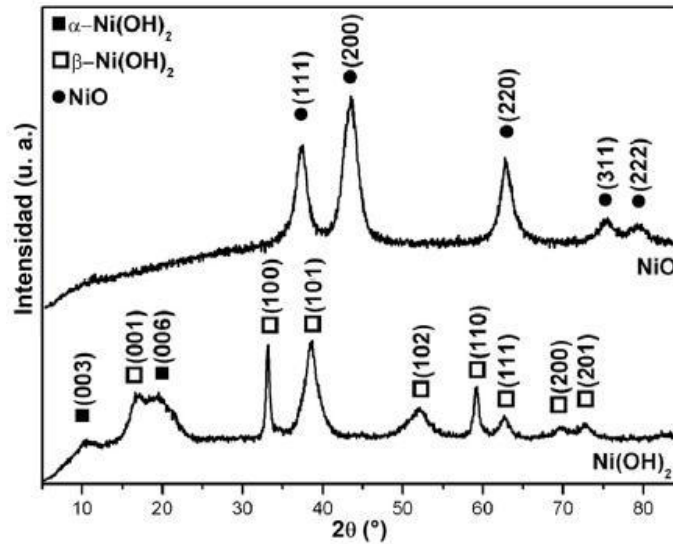


Figura 4.- Difractograma de hidróxido de níquel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) y de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ).

La tabla 5 muestra el tamaño de cristalito y la deformación de red tanto para el  $\text{Ni(OH)}_2$  como para el  $\text{NiO}$ . El tamaño de cristalito ( $D$ ) fue estimado mediante la ecuación 4.1 de Debye-Scherrer y usando las intensidades de difracción  $38.66^\circ$  y  $43.5^\circ$ , respectivamente:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 4.1$$

En donde  $k$ ,  $\lambda$  y  $\beta$  representan la constante de Scherrer, la longitud de onda de los rayos X incidentes sobre la muestra y la anchura a media altura (FWHM), respectivamente, y  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico.

Tabla 5.- Parámetros estructurales de las nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> y NiO.

Muestra	D (nm)	Deformación de red (%)
NP Ni(OH) <sub>2</sub>	2.77	2.16
NP NiO	2.79	1.91

La deformación de red fue determinada por la ecuación 4.2:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad 4.2$$

Donde  $\epsilon$  representa la deformación en la red, así como  $\beta$  y  $\theta$  representan la constante de Scherrer y es el ángulo de difracción del pico, respectivamente.

#### 4.1.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los materiales en polvo, tanto el Ni(OH)<sub>2</sub> como el NiO fueron también estudiados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para conocer los grupos funcionales en las muestras, los resultados se presentan en la figura 5. Para el espectro de las partículas de NiO, el modo de vibración de estiramiento Ni-O se asigna a la banda entre 600 y 700 cm<sup>-1</sup>, mientras que las bandas en 1042 y 1337 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con los modos de vibración de estiramiento de C-O y de O-C=O, respectivamente [161]. La banda a 1622 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración de flexión de H-O-H [162] y la banda ancha entre 2500 y 3600 cm<sup>-1</sup> se atribuye a los modos de vibración de estiramiento de O-H. Debido a la obtención de estos resultados,

se puede considerar que el NiO presenta una alta afinidad por la adsorción de moléculas tanto de H<sub>2</sub>O como de CO<sub>2</sub> [163,164,165].

Para el espectro de las partículas de Ni(OH)<sub>2</sub>, se observan las mismas bandas que el NiO así como algunas bandas adicionales ubicadas a 1000 y 1300 cm<sup>-1</sup> las cuales se atribuyen a iones nitrato intercalados [166], lo que puede estar relacionado con la naturaleza turbostrática del polimorfo α-Ni(OH)<sub>2</sub>, es decir, una orientación aleatoria de las capas de β-Ni(OH)<sub>2</sub> de tipo brucita [167]. También se puede observar una banda intensa a 3600 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada con la presencia de moléculas de agua en el polimorfo β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Algunos trabajos publicados relacionan esta banda con un desorden de apilamiento que puede ser una característica positiva para aplicaciones electroquímicas y fotocatalíticas [168].

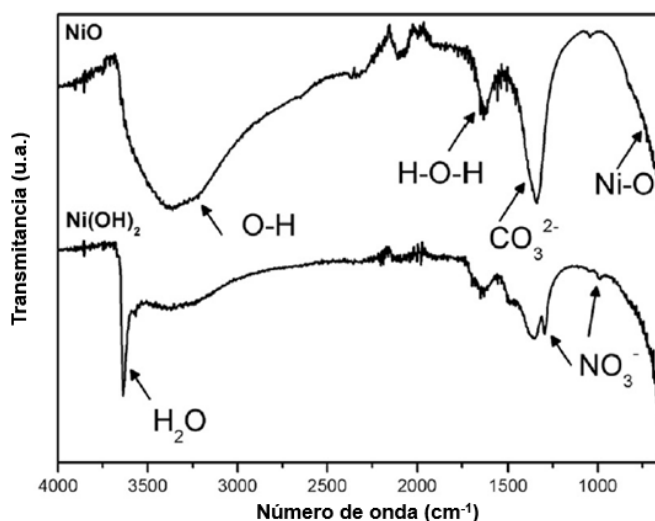


Figura 5.- Espectro FTIR de óxido de níquel (NiO) y de hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>).

#### **4.1.3.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) DE NP NIO EN POLVO**

Las nanopartículas de NiO también se estudiaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para conocer su composición química superficial. La figura 6-a muestra el espectro general donde se pueden observar varios picos relacionados con los elementos tanto níquel como oxígeno. El pico que se sitúa en 284.5 eV se asigna al carbono adventicio que se atribuye a las especies carbonáceas adsorbidas en la superficie de la muestra y se utiliza comúnmente como pico de referencia. El espectro XPS de alta resolución del nivel del núcleo de Ni 2p se muestra en la figura 6-b. Como se ve, el espectro se puede deconvolucionar usando una función de ajuste de pico de Voigt dentro del fondo de Shirley [169,170]. En este sentido, se observan dos divisiones de bordes por acoplamiento espín-orbital, los picos desconvolucionados a ~854 eV y sus picos satélites (~ 861 eV) atribuidos al nivel de Ni 2p<sub>3/2</sub> así como los picos a ~872 eV y los satélites (~879 eV) del nivel de Ni 2p<sub>1/2</sub> del NiO [171]. El pico desconvolucionado alrededor de 853.7 eV está relacionado con especies de Ni<sup>2+</sup> en una configuración de enlace octaédrico Ni-O en NiO cúbico de tipo NaCl, mientras que el pico situado en 855.5 eV se atribuye a especies Ni<sup>3+</sup> que forman Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [172,173]. Esta fase Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es amorfa y no detectable por medio de difracción de rayos X. En los últimos años se ha generado controversia relacionada a la asignación de los picos a las especies Ni<sup>3+</sup>. El color verde del NiO estequiométrico contrasta con el café oscuro obtenido mediante la síntesis llevada a cabo en este trabajo de investigación. Es posible concluir que la muestra de NiO contiene estados de oxidación de Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup>. De acuerdo con la

literatura, la composición de la superficie del óxido de níquel depende básicamente de la ruta de síntesis que se haya utilizado, además de los tratamientos térmicos aplicados [174,175, 176].

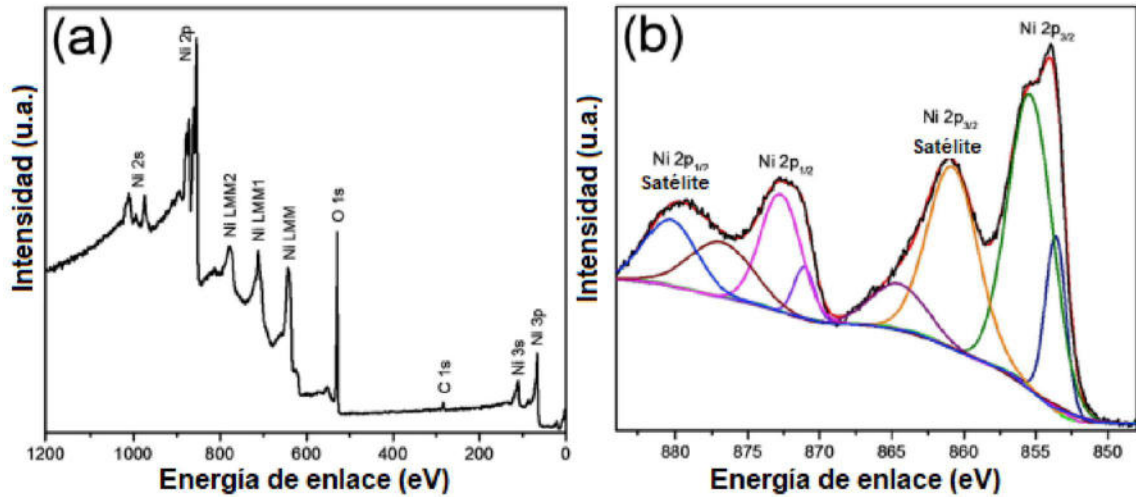


Figura 6.- Espectro XPS de NiO en polvo, a) espectro general y b) Espectro Ni 2p.

De la región de O 1s (Figura 6-c), dos picos desconvolucionados ubicados en 529.3 y 531.0 eV pueden asignarse al oxígeno de la red cristalina y al oxígeno adsorbido en la superficie como Ni-OH, respectivamente.

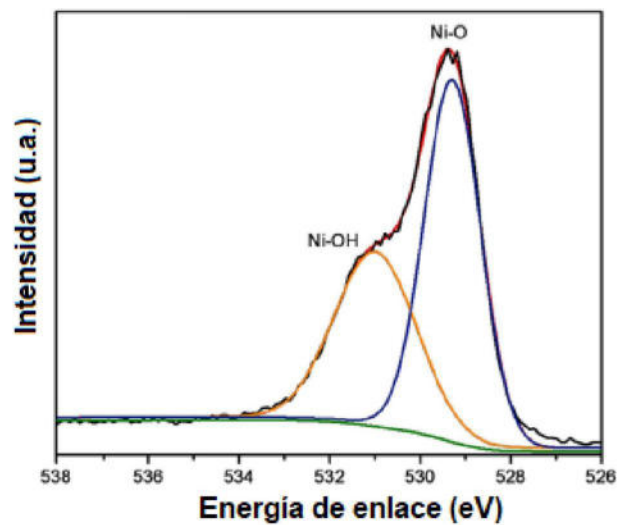


Figura 7.- Espectro XPS del NiO en polvo en la región O 1s.

#### **4.1.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) POLVO**

El análisis morfológico de las muestras por SEM se muestra en la figura 8-a y b. Es evidente la naturaleza nanométrica de ambos materiales. En la figura 8-a se muestra una imagen SEM representativa de la muestra de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , donde se aprecia un aglomerado de  $\sim 250$  nm compuesto por partículas más pequeñas con una morfología en capas. Estas placas concuerdan bien con la naturaleza cristalográfica en capas de los polimorfos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Además, la transformación en  $\text{NiO}$  produce aglomerados con características morfológicas similares a las del precursor de hidróxido, como se aprecia en la figura 8-b.

#### **4.1.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

El análisis TEM (figura 8-c y d) de alta resolución del hidróxido de níquel muestra una distancia interplanar de 0.27 nm correspondiente al plano cristalográfico (100) de  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , véase la figura 8-c. En el caso de la muestra de  $\text{NiO}$ , se estimó una distancia interplanar de 0.21 nm correspondiente al plano cristalográfico (200) de la estructura cristalina cúbica de  $\text{NiO}$ , como se puede observar en la figura 8-d. Además, comparando la figura 8-c y 8-d, parece que la transformación del hidróxido de níquel en óxido de níquel deriva en una transición topotáctica de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a  $\text{NiO}$  que da como resultado solo una ligera fragmentación de las placas de hidróxido en partículas de  $\text{NiO}$  más pequeñas.

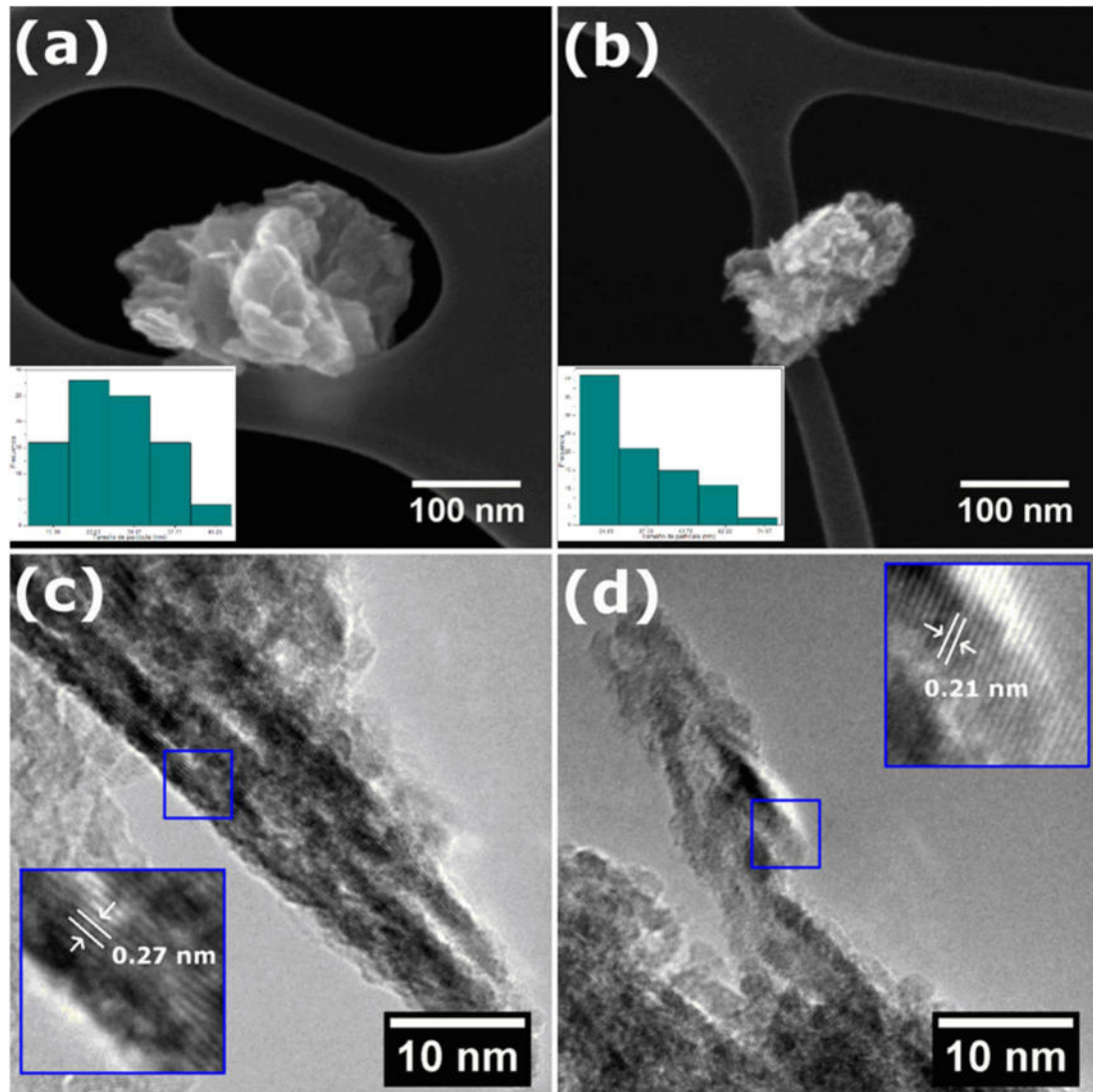


Figura 8.- Micrografías SEM de nanopartículas de a) hidróxido de níquel y b) óxido de níquel y TEM de c) hidróxido de níquel y d) óxido de níquel.

#### 4.1.6.- DISPERSIÓN DINÁMICA DE LA LUZ (DLS)

La técnica DLS se utiliza principalmente para estimar el tamaño de partícula en suspensiones coloidales en el rango nanométrico así como para obtener valores de su potencial zeta. Generalmente las partículas en las suspensiones coloidales tienen superficies cargadas eléctricamente debido a la adsorción de iones. El potencial zeta, el cual es indicativo de la carga superficial de las partículas, juega un papel muy importante en la determinación de las

propiedades generales del sistema coloidal. Dentro de estas propiedades se encuentra la intensidad de las fuerzas electrostáticas de las partículas, así como la dirección y la velocidad a la cual migran las partículas dentro del campo eléctrico generado [177]. Es posible variar el potencial zeta mediante la adición, de un agente de carga, a la suspensión coloidal. Estos agentes de carga, como se explicó en la sección 1.6.1.1.5 de este proyecto, pueden ser ácidos, bases e iones adsorbidos específicamente o polielectrolitos [102]. Un agente de carga permite modificar la velocidad electroforética, lo cual puede impactar en depósitos con mayor homogeneidad [178]. Las partículas de NiO obtenidas fueron dispersadas en isopropanol para estudiar sus características, previo al proceso de deposición electroforética. En la figura 9-a se observa el efecto que causa la concentración del aditivo empleado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) en el potencial zeta de las partículas de óxido de níquel.

El potencial zeta de la suspensión sin usar aditivo fue de 21.42 mV, lo cual indica una superficie fuertemente cargada en las partículas de óxido de níquel. Al dispersar el NiO en una solución de isopropanol con una concentración de 0.5 mM de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , el potencial zeta decrece a -4.88 mV. Una baja magnitud para el potencial zeta es perjudicial para el transporte de partículas bajo un campo eléctrico aplicado debido a la falta de una fuerza motriz para la electroforesis. Además, una suspensión de partículas de bajo potencial zeta es intrínsecamente inestable porque no hay una repulsión electrostática pronunciada entre las partículas de óxido de níquel para inhibir su aglomeración.

La distribución de tamaño de las partículas de las muestras se midió mediante esta técnica. Es indispensable tomar en cuenta que con el método de DLS medimos el tamaño hidrodinámico de las partículas, el cual incluye una capa eléctrica dipolar en su superficie. El tamaño hidrodinámico de las nanopartículas es mayor que su tamaño físico. Además, muchas partículas se miden por el método DLS al mismo tiempo y se observará la anisotropía como un tamaño mayor.

En la figura 9-b-d se presentan las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras de óxido de níquel dispersas en isopropanol con concentración de b) cuando no se le agrega aditivo y cuando se agrega una concentración de c) 0.5 y d) 1.0 mM de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  utilizado como aditivo. Los gráficos en la figura 9-b-d muestran que la suspensión sin usar aditivo tiene un tamaño medio de partícula de 156.24 nm. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de nitrato de níquel a 0.5 mM, el tamaño medio de partícula aumenta a 1,585 nm y disminuye a 1,235 nm cuando se agrega una concentración de 1.0 mM.

Estos resultados en tamaño medio de partícula de las suspensiones con y sin aditivo son consistentes con los presentados en la figura 9-a para potencial zeta. Cuando la suspensión tiene potencial zeta de 21.42 mV, (sin aditivo), el tamaño de partícula es de 156.24 nm. En presencia de una concentración de 0.5 y 1.0 mM de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , el potencial zeta decrece a -4.88 y -6.37 mV, respectivamente. Se observa que cuando el potencial zeta es más cercano a cero, (-4.88 mV) el tamaño medio de partícula aumenta a 1,585.2 nm y decrece a 1,235 nm cuando el potencial se aleja de cero (-6.37 mV). Este comportamiento

en el tamaño de partícula corresponde a que existen fuerzas electrostáticas de repulsión entre las partículas cuando el potencial zeta es lejano a cero. Al haber un potencial zeta cercano a cero, la suspensión se vuelve inestable debido a que disminuyen las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las partículas que eviten su aglomeración. Esto propicia el notorio aumento en el tamaño de partícula cuando el aditivo es agregado a la suspensión.

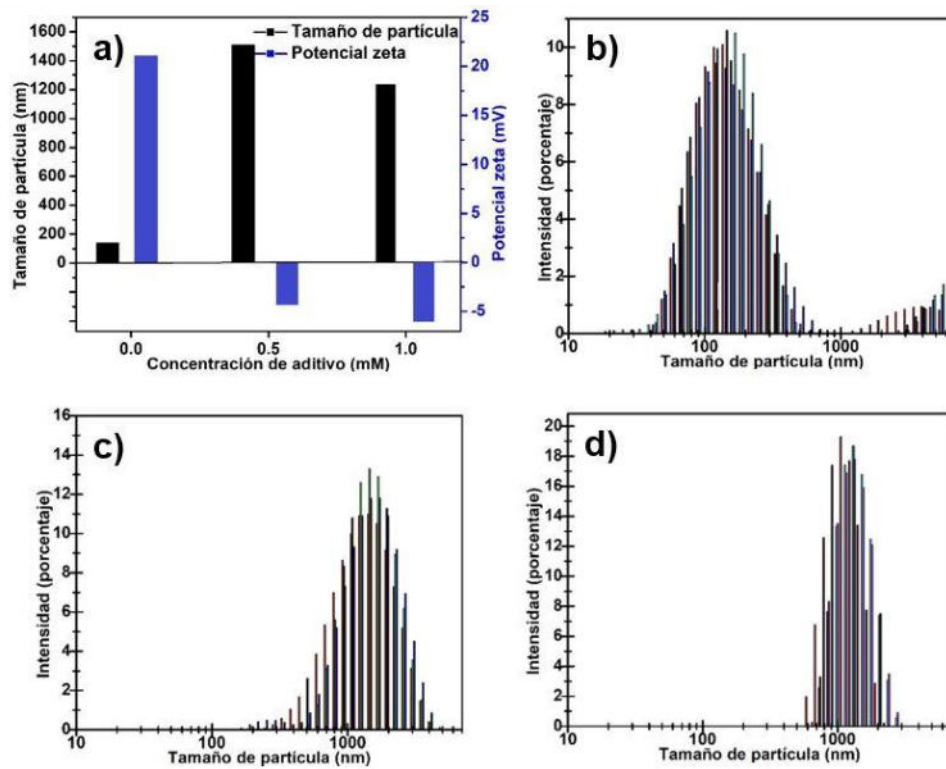


Figura 9.- a) Tamaño medio de partícula así como su potencial zeta. Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras de NiO dispersas en isopropanol a concentraciones de b) 0.0 mM, c) 0.5 mM y d) 1.0 mM de  $Ni(NO_3)_2$  empleado como aditivo.

#### 4.1.7.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE NIO

Los depósitos de NP NiO se llevaron a cabo mediante deposición electroforética. Esta técnica es un proceso de deposición de materiales la cual

tiene ventajas de tiempo de formación corto, necesita un aparato simple y tiene poca restricción de la forma del sustrato.

La EPD de nanopartículas de óxido de níquel en este proyecto fue llevada a cabo usando isopropanol (IPA) como medio dispersante y nitrato de níquel como aditivo de carga. Se realizaron depósitos con aditivo, así como sin la presencia de éste, siendo la metodología de la misma forma, excluyendo la adición de aditivo. En un primer paso, se agregó nitrato de níquel a concentración  $5 \times 10^{-4}$  M a 35 mL de IPA y se sometió a radiación de ultrasonido durante 15 minutos. Terminado este proceso, se procedió a agregar 17.5 mg de polvo de NiO NP a la solución obtenida y se dispersó en ultrasonido por 15 min adicionales con la finalidad de obtener una dispersión homogénea.

#### 4.1.7.1.- EPD SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO

Como pruebas exploratorias y con la finalidad de conocer el sistema, su comportamiento y sus características, en una primera etapa se usaron láminas de aluminio pulido como electrodo de trabajo y como contra-electrodo las cuales fueron inmersas en la solución previamente descrita. Los electrodos fueron dispuestos a 10 mm entre ellos en forma vertical. La EPD se realizó bajo un voltaje constante de 10, 12 y 14 V por 30 minutos en experimentaciones independientes. Debido a observación por microscopía óptica, se optó por trabajar con condición de voltaje de 10 V, siendo ésta la que presentó mayor homogeneidad en los depósitos.

##### 4.1.7.1.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO NiO SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO

Los depósitos de nanopartículas de NiO obtenidos por medio de deposición electroforética, sobre sustratos de aluminio y al aplicársele una diferencia de potencial de 10 V por un tiempo de 30 minutos fueron analizados por medio de microscopía electrónica de barrido y los resultados se muestran en la figura 10.

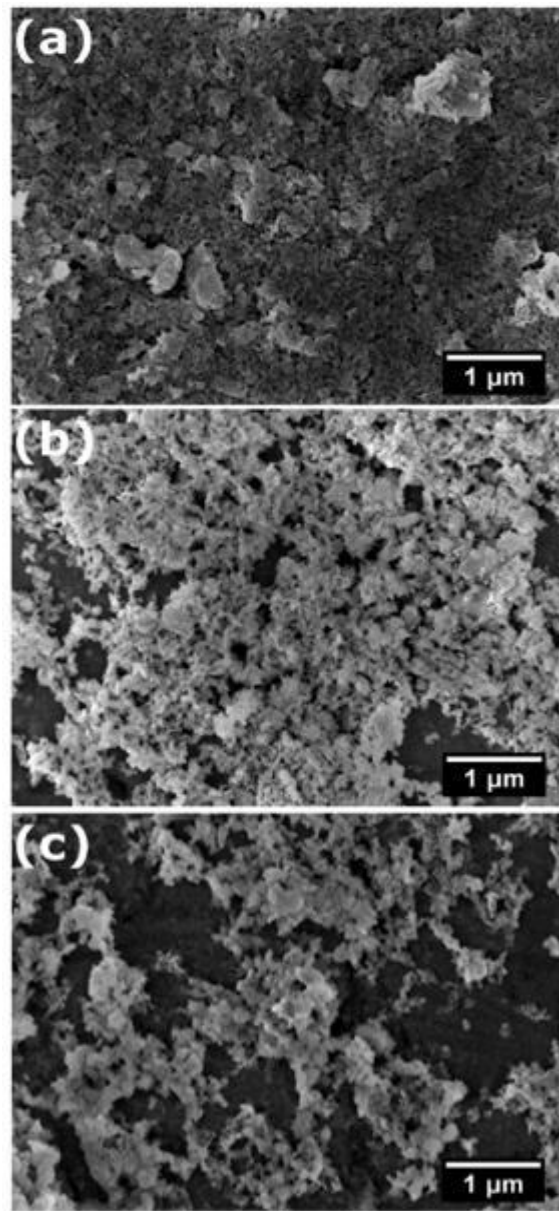


Figura 10.- Micrografías de los depósitos de NiO sobre sustratos de aluminio a) 0.0 mM, b) 0.5 mM y c) 1.0 mM de concentración de nitrato de níquel el cual fue empleado como aditivo de carga.

La micrografía en la figura 10-a nos muestra que, cuando no se agrega aditivo, el depósito de NP NiO es compacto y homogéneo, presentándose depósito de partículas aglomeradas sobre este depósito compacto. En la micrografía donde se agregó una concentración de 0.5 mM de aditivo (Fig. 10-b), se observa que el depósito presenta fisuras, es menos uniforme comparado con el depósito que no tiene aditivo en la suspensión, así como la morfología de la superficie presenta características topográficas más pronunciadas. Al agregar una concentración de 1.0 mM (Fig. 10-c), se puede apreciar que el material se ha depositado parcialmente sobre el sustrato, así como la formación de múltiples cavidades en éste. Un material cuando no forma un recubrimiento definido puede afectar el desempeño electrocrómico debido a la baja interacción que se tendría entre el material que forma el recubrimiento y el electrolito. Por otra parte, se sabe que recubrimientos de materiales con fisuras, como los mostrados en las figuras 10-c-d) pueden conllevar a la obtención de mejores desempeños en diversas aplicaciones, tal es el caso del trabajo reportado por Vázquez y colaboradores en 2016 [179].

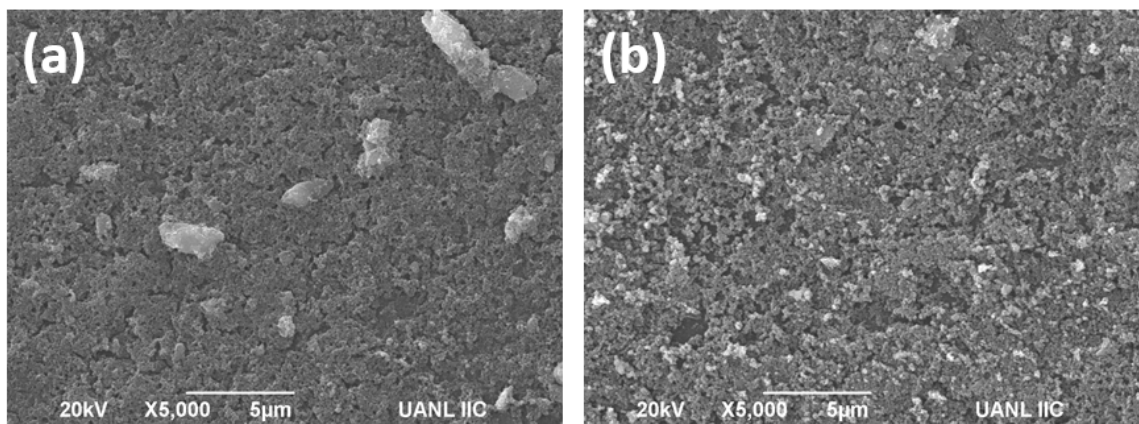
#### 4.1.7.2.- EPD SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO RECUBIERTO CON ITO

Terminada la etapa de deposición sobre sustratos de aluminio, se procedió a depositar el óxido de níquel sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO para su posterior evaluación electrocrómica. El voltaje empleado fue de 10 V y la concentración del aditivo de carga varió a 0, 0.5, 1.0 y 1.5 mM.

#### 4.1.7.2.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS DE NiO SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO.

La morfología de los recubrimientos de NiO depositados sobre sustratos de vidrio recubiertos de ITO (óxido de indio-estaño, por sus siglas en inglés) fue estudiada a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Debido a problemas derivados del manejo y resguardo de muestras durante la situación de la pandemia, sólo se lograron caracterizar por esta técnica las muestras con 0.5 y 1.5 mM de aditivo. La figura 11 muestra las imágenes SEM representativas obtenidas para los recubrimientos de NiO preparados por deposición electroforética donde la concentración molar del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  añadido como aditivo de carga. Como puede observarse (figura 11-a), a una baja concentración de aditivo como lo es 0.5 mM, el recubrimiento de NiO depositado sobre el sustrato de vidrio se lleva a cabo de forma compacta, siendo el sustrato cubierto en totalidad por el óxido de níquel, conteniendo las partículas una distribución de tamaños que oscilan entre 0.5 y 5  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, cuando la suspensión utilizada presenta una concentración de 1.5 mM de nitrato de níquel en el proceso de deposición electroforética, el recubrimiento formado exhibió zonas sin partículas depositadas, incluso siendo posible observar parcialmente la superficie del sustrato, como puede observarse en la figura 11-b. Basado en estos resultados, es posible afirmar que el aditivo utilizado ayudó a incrementar la deposición de las nanopartículas de NiO, donde una baja concentración como 0.5 mM favoreció la formación de un depósito uniforme de partículas conllevando a la obtención de un recubrimiento compacto. Por otro lado, una alta

concentración de aditivo como 1.5 mM favorece la deposición a través de un proceso subsecuente de nanopartículas lo que da como resultado un recubrimiento heterogéneo con incluso zonas sin partículas depositadas. Es importante mencionar que la preparación de un depósito no uniforme con evidente porosidad entre partículas podría ser útil en determinadas aplicaciones como adsorción de moléculas o procesos fotocatalíticos, donde un incremento en el área de superficie expuesta favorece la interacción del recubrimiento con las especies a adsorber o mediante una mejor captación de fotones en procesos fotoactivos.



*Figura 11.- Micrografías de los depósitos de NiO sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO con a) 0.5 mM y b) 1.5 mM de concentración de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como aditivo.*

#### **4.1.8.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) DE LOS DEPÓSITOS DE NP NIO**

Los recubrimientos de NiO se estudiaron mediante análisis XPS. La figura 12-a muestra los espectros de estudio de las nanopartículas depositadas

utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , el cual fue utilizado como aditivo durante el proceso de deposición electroforética. Tal y como se esperaba, solo se pueden observar picos relacionados con los elementos Ni, O y C. La figura 12-b muestra los espectros a nivel de núcleo de Ni 2p de los depósitos, donde los picos a 853.8 eV y 855.6 eV se atribuyen a las especies  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$ , respectivamente.

Cabe señalar la presencia de un pico adicional situado a 852.4 eV que puede atribuirse al níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) en todas las muestras. En su publicación, Wu *et al.* depositaron, por medio de deposición electroforética, partículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  como aditivo, asumiendo que la formación de  $\text{Ni}^0$  puede ser causada por la reducción de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  que se encuentran adsorbidos en la superficie de las partículas previo al proceso de deposición [145]. Sin embargo, la formación de  $\text{Ni}^0$  ocurre incluso en los recubrimientos que han sido preparados sin la presencia de aditivo, dicha observación no se ha reportado antes en los procesos de EPD de partículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ni de  $\text{NiO}$ . La formación de  $\text{Ni}^0$  puede ser causada por la reducción de níquel en la superficie de las nanopartículas en contacto con el electrodo. Además, el pico XPS relacionado con  $\text{Ni}^0$  formado en los recubrimientos preparados con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a una concentración de 0.5 mM es evidentemente más alto que el mismo pico en el recubrimiento sin aditivo, probablemente debido a la presencia de iones  $\text{Ni}^{2+}$  adicionales. Además, se forma un recubrimiento menos compacto con poros y cavidades, probablemente causado por la alteración del potencial zeta. En el caso del recubrimiento preparado con 1.0 mM de aditivo, la intensidad del pico

XPS relacionado con  $\text{Ni}^0$  disminuye debido al pobre proceso de deposición, lo que prueba que el níquel metálico es causado principalmente por la reducción de los iones adsorbidos en la superficie de las partículas y no por la presencia de iones en la solución, y por tanto se forma una interfaz  $\text{NiO}/\text{Ni}^0$ . La formación de  $\text{Ni}^0$  sobre las partículas podría mejorar la conductividad eléctrica, la actividad catalítica y la estabilidad a largo plazo del revestimiento al tiempo que reduce la resistencia a la transferencia de electrones, como se ha informado para los sistemas  $\text{Ni}/\text{NiO}$  [180].

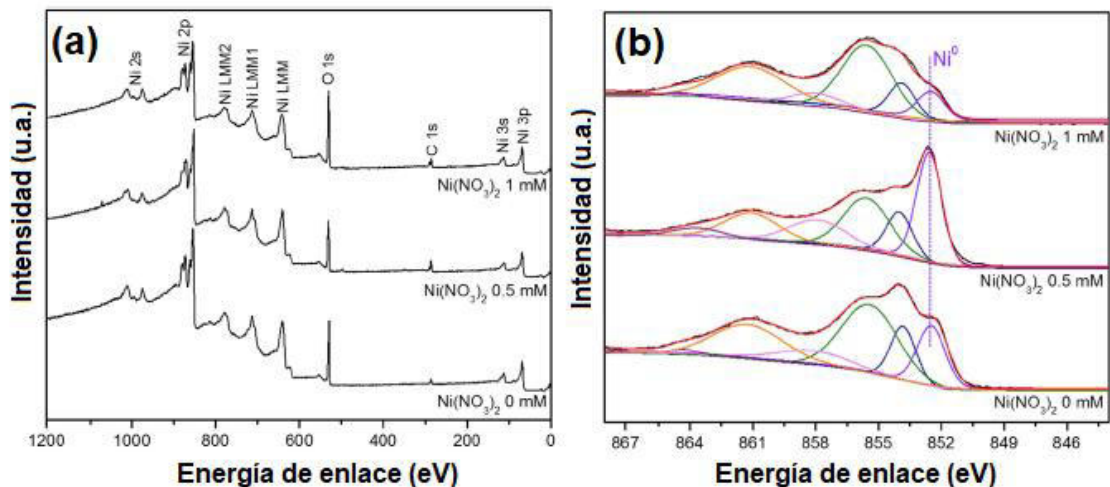


Figura 12.- Espectro XPS de los recubrimientos de  $\text{NiO}$ , a) espectro general y b) Espectro  $\text{Ni } 2p$ .

Para la región de  $\text{O } 1s$ , (figura 13) se observó un aumento en la intensidad máxima a 531.2 eV para los recubrimientos donde se utiliza  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Dicho aumento podría estar relacionado con el oxígeno adsorbido en la superficie de los recubrimientos como  $\text{O-H}$  y/u otras especies oxigenadas del aditivo.

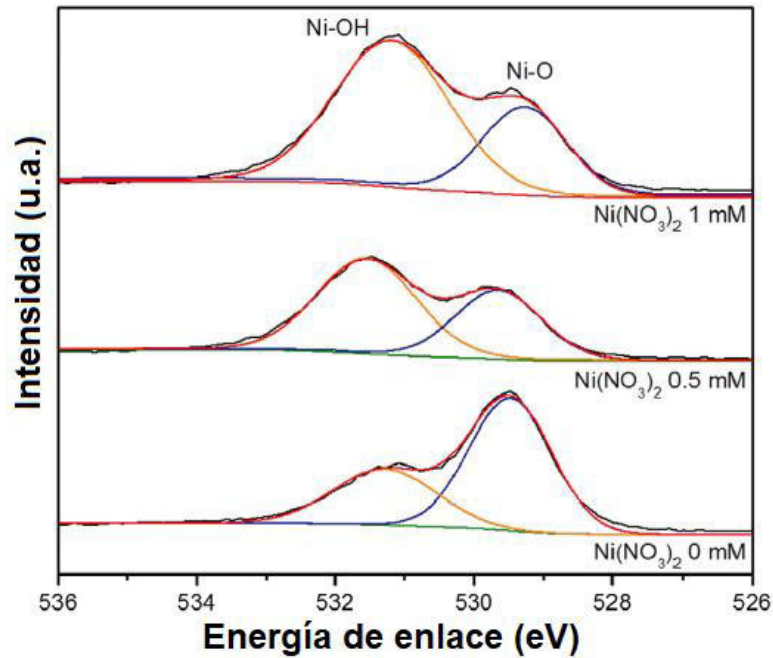


Figura 13.- Espectro XPS de los recubrimientos de NiO en la región O 1s.

## 4.2.- NANOPARTÍCULAS DE WO<sub>3</sub>

### 4.2.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X NP WO<sub>3</sub>

La estructura cristalográfica de las nanopartículas de óxido de tungsteno se investigó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). En la figura 14-a se muestran los patrones de difracción de las muestras W0.5NP, W1.0NP y W1.5NP. En los difractogramas de todas las muestras se aprecian las señales correspondientes a WO<sub>3</sub> en fase monoclinica (JCPDS No. 01-83-0950). Además, se pueden encontrar líneas de difracción en los ángulos inferiores a  $2\theta=23^\circ$ , evidenciando la existencia de una fase secundaria. Estas señales extra concuerdan con la fase Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (JCPDS No. 00-015-0494). Como se puede apreciar, al aumentar la cantidad de citrato de sodio en el proceso de síntesis, aumenta la intensidad de las señales de difracción correspondientes a la fase Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. La presencia de esta fase secundaria se debe, posiblemente, a la

reacción del ácido nítrico con el citrato de sodio, lo cual conlleva a la unión de iones sodio con los polioxometalatos que conforman al paratungstato de amonio hidratado. Se optó por reproducir el método de síntesis sin la presencia del  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  y el patrón de difracción se presenta en la figura 14-b. A partir del difractograma, se puede apreciar que todas las líneas de difracción pueden ser indexadas a la fase monoclinica (JCPDS No. 01-83-0950). Las señales agudas e intensas en el difractograma indican la naturaleza cristalina de las nanopartículas de  $\text{WO}_3$ .

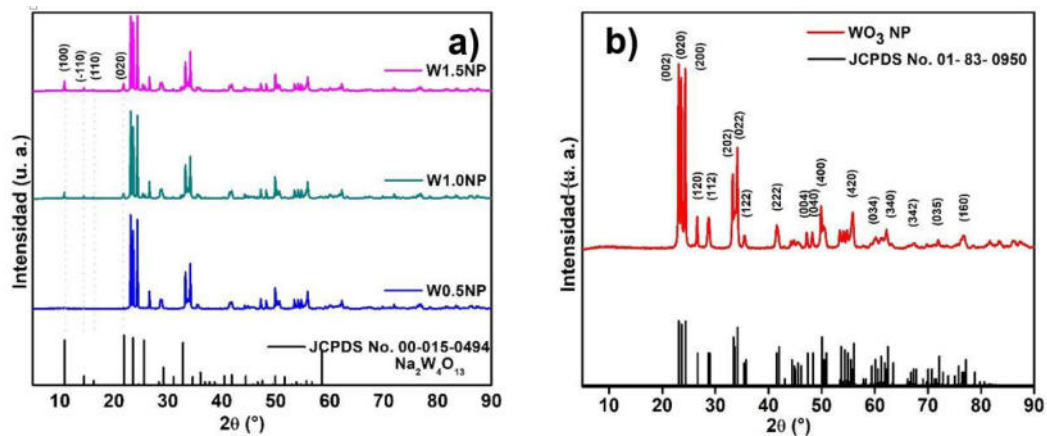


Figura 14.- Difractograma de a) W0.5NP, W1.0NP y W1.5NP, y b) W0NP

La tabla 6 muestra el tamaño de cristalito y la deformación de red de las muestras. El tamaño de cristalito (D) fue estimado mediante la ecuación 2 de Debye-Scherrer.

Tabla 6.- Parámetros estructurales de las muestras de WO<sub>3</sub>.

Muestra	D (nm)	Deformación de red (%)
W0NP	41.2	0.2401
W0.5NP	69.6	0.1422
W1.0NP	68.8	0.1440
W1.5NP	67.5	0.1466

#### 4.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) POLVO

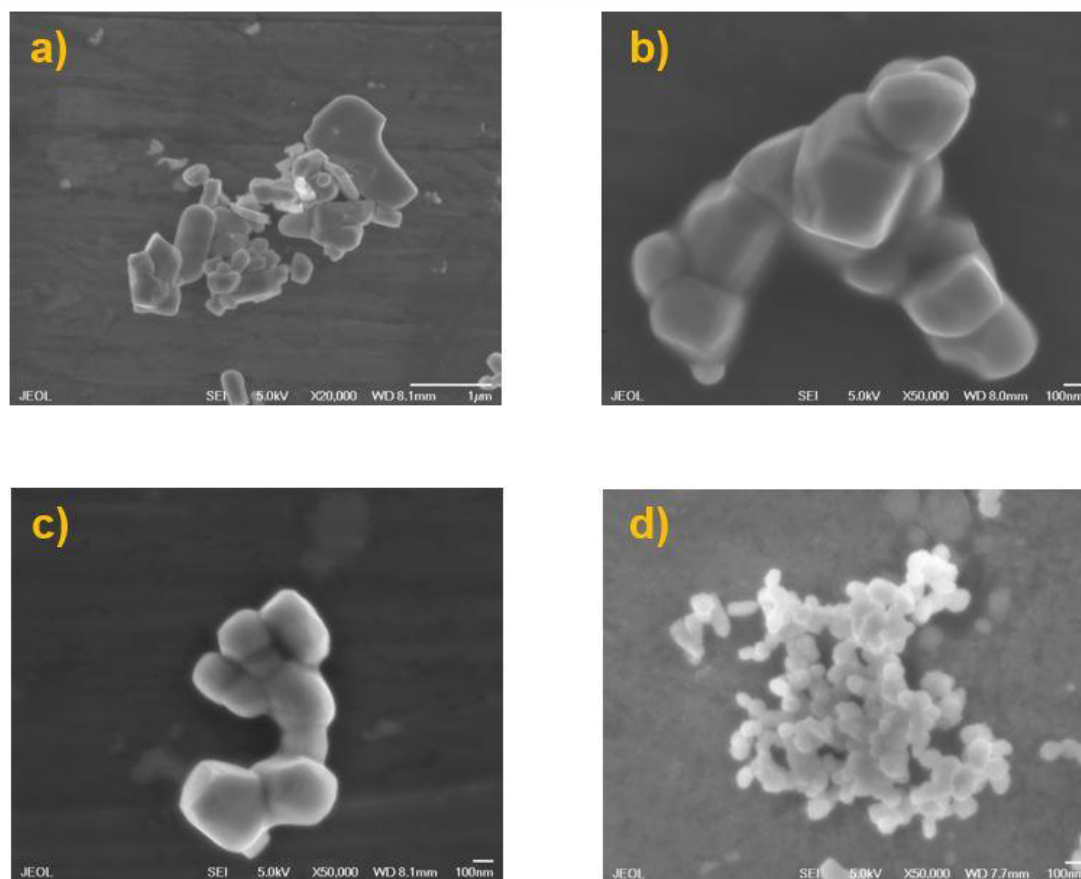


Figura 15.- Micrografías SEM de a) W1.5NP, b) W1.0NP, c) W0.5NP y d) W0NP.

La figura 15 muestra las micrografías de las partículas de óxido de tungsteno previo a la deposición electroforética. La figura 15-a-c corresponde a W1.5NP, W01.0NP y W0.5NP, respectivamente. Se puede apreciar que en todos los casos las partículas forman aglomerados. El tamaño de partícula decrece conforme disminuye la cantidad de citrato de sodio empleado en la síntesis. Así, el tamaño de partícula decrece  $W1.5NP > W01.0NP > W0.5NP$ . En cuanto a la figura 15-d, corresponde a la micrografía de W0NP. Las partículas tienen un tamaño de  $\sim 60\text{nm}$ . Al igual que las otras muestras, las partículas en W0NP forman aglomerados. En aplicación electrocrómica, un tamaño de partícula menor favorece la interacción con el electrolito lo cual facilita la difusión de los iones en el material, por lo cual, este último se empleó para obtener los recubrimientos por medio de deposición electroforética.

#### **4.2.3.- DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{WO}_3$**

La deposición electroforética de las nanopartículas de  $\text{WO}_3$  se llevó a cabo sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO.

Se realizaron depósitos con aditivo, así como sin la presencia de éste, siendo la metodología de la misma forma, excluyendo la adición de aditivo. En un primer paso, se agregó nitrato de magnesio a la concentración deseada a 35 mL del medio dispersante y se sometió a radiación de ultrasonido durante 15 minutos. Terminado este proceso, se procedió a agregar 17.5 mg de polvo de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  a la solución obtenida y se dispersó en ultrasonido por 15 min adicionales con la finalidad de obtener una dispersión homogénea. Los

electrodos fueron inmersos en la solución previamente descrita. Los electrodos fueron dispuestos a 10 mm entre ellos en forma vertical. La EPD se realizó bajo un voltaje constante por 5, 10 y 15 minutos en experimentaciones independientes

El voltaje empleado fue de 5V, el medio dispersante fue isopropanol y las concentraciones del aditivo de carga fueron 0,  $5 \times 10^{-4}$  M y  $1 \times 10^{-3}$  M.

Los depósitos en sustratos de vidrio recubierto de ITO fueron observados por microscopía óptica y los resultados, cuando la concentración de aditivo  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  es 0 y 0.5 mM, se encuentran en la figura 16 y cuando la concentración de aditivo es 1.0 mM, en la figura 17.

Cuando no se agrega aditivo a la suspensión  $\text{WO}_3/\text{IPA}$  (Fig. 16-a), el depósito sobre el sustrato de vidrio es escaso y éste va aumentando conforme aumenta el tiempo de deposición y usando concentración de 0.5 mM de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Al haber una concentración de 1.0 mM de aditivo (figura 17), el depósito se vuelve más uniforme conforme aumenta el tiempo de deposición de 5 a 15 minutos.

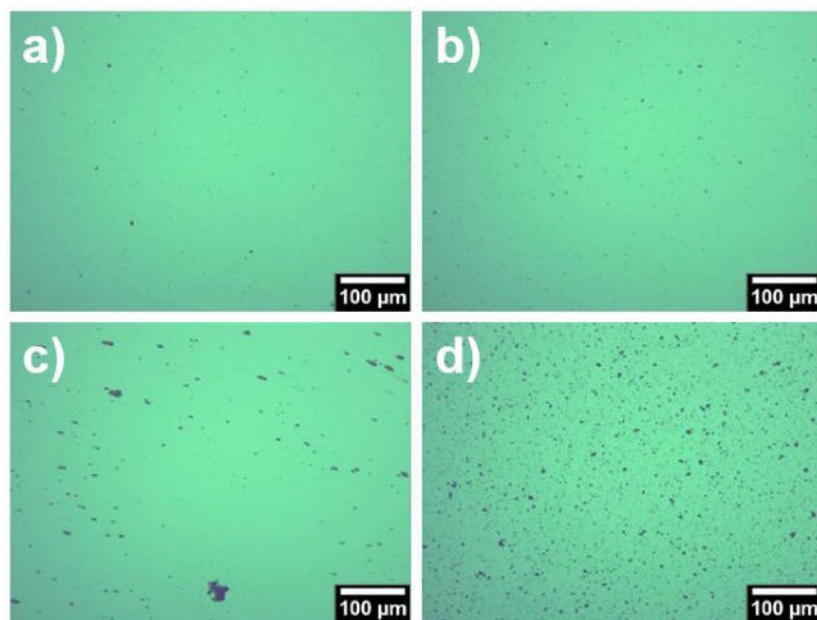


Figura 16.- Depósitos obtenidos por medio de EPD sobre sustratos de vidrio a) sin aditivo por 15 min, y con 0.5 mM de aditivo por b) 5 min, c) 10 min y d) 15 min.

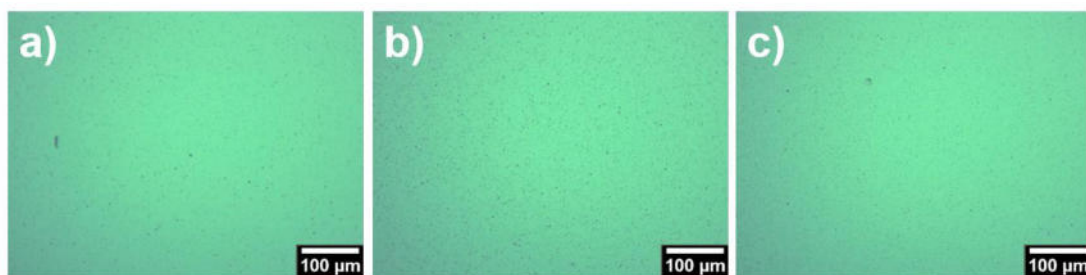


Figura 17.- Depósitos obtenidos por medio de EPD sobre sustratos de vidrio con 1.0 mM de aditivo por a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min.

#### 4.2.3.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO WO<sub>3</sub> SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO

Una vez llevado a cabo el proceso de deposición electroforética de WO<sub>3</sub> sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO, éstos fueron examinados morfológicamente por medio de microscopía electrónica de barrido. En la figura 16 se encuentran las micrografías obtenidas para las muestras cuyas suspensiones utilizadas en el proceso de deposición electroforética contenían 0.0

mM y 1.0 mM de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  usado como aditivo. Cuando se lleva a cabo la deposición de las partículas de  $\text{WO}_3$  sin presencia de aditivo (figura 16-a), el depósito es escaso y comprende sólo de aglomerados de partículas que oscilan entre 90 nm – 1.3  $\mu\text{m}$ , además de visualizar la superficie del sustrato en algunas zonas. Por otra parte, cuando el proceso de deposición electroforética se lleva a cabo haciendo uso de nitrato de magnesio, la presencia de una mayor cantidad de  $\text{WO}_3$  fue evidente, tal como lo muestra la figura 16-b. Estas variaciones de material depositado en los recubrimientos pueden impactar de manera sustancial el desempeño electrocrómico de las muestras, como será discutido más adelante.

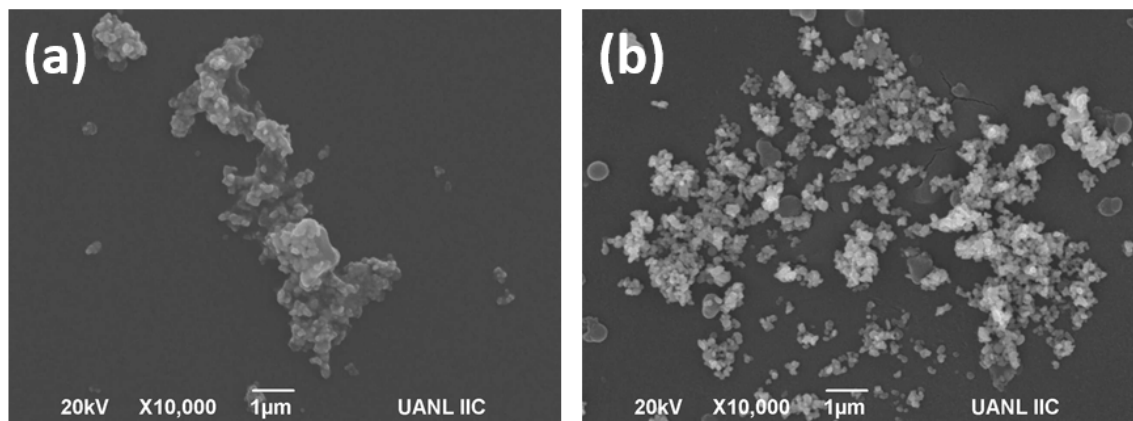


Figura 16.- Micrografías de los depósitos de  $\text{WO}_3$  sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO con a) 0.0 mM y b) 1.0 mM de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  como aditivo.

## **4.3.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCRÓMICA DE LOS MATERIALES**

### **4.3.1.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

#### **4.3.1.1.- ÓXIDO DE NÍQUEL**

En el presente trabajo se llevaron a cabo mediciones de voltamperometría cíclica con el fin de investigar las propiedades electroquímicas de los depósitos de óxido de níquel. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. Se usó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo de trabajo que fue un vidrio recubierto con ITO de dimensiones 2.0 x 1.5 cm y que a su vez se le depositó el material electrocromico, en este caso el NiO, en un área efectiva de 0.0225m<sup>2</sup> y un contraelectrodo que fue un sustrato de vidrio recubierto con ITO. El electrolito usado fue una solución de perclorato de litio a 1M en carbonato de propileno (LiClO<sub>4</sub>-PC). El proceso de coloración corresponde al pico de oxidación y el proceso de blanqueamiento o decoloración está asociado al pico de reducción. La figura 17, presenta las curvas de CV correspondientes a los depósitos obtenidos a 0.5 y 1.5 mM de concentración de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al momento de llevar a cabo la deposición electroforética. Las curvas fueron registradas a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup> (Figura X-a), así como a 50 mVs<sup>-1</sup> (Figura 17-b) en una ventana de potencial de -1.5 a 1.5 V.

En la figura 17, se pueden observar dos zonas de estados estacionarios delimitados por -1.30 V a la izquierda y por +1.1 V a la derecha. En estos potenciales (-1.30 y +1.1 V) se ubican los picos catódico y anódico [181, 182, 183, 184]. Las zonas de estado estacionario corresponden a potenciales donde ya no se están reduciendo u oxidando más especies. En cuanto a los picos en los

potenciales -1.3 y +1.1 V, el primero de éstos se atribuye a la reducción de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  y el segundo, atribuido a la oxidación de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^3$ . La coloración y blanqueo de la película está asociada con la desintercalación e intercalación de iones  $\text{Li}^+$  [185, 186]. Se ha demostrado una mayor estabilidad electrocrómica en electrolitos que contienen iones  $\text{Li}^+$  en soluciones no acuosas comparados con electrolitos acuosos como KOH a 1 M de concentración y ácido propiónico a 0.1 M de concentración [15]. Sin embargo, El proceso electrocrómico mediante el uso de electrolitos que contienen  $\text{Li}^+$  no se encuentra actualmente esclarecido. Diversos trabajos han sido publicados sin presentar una visión clara sobre el mecanismo del electrocromismo bajo estos electrolitos [187, 188, 189].

Es posible apreciar que son más prominentes los picos, tanto a velocidad 20 como a 50  $\text{mVs}^{-1}$ , a medida que se incrementa la concentración de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en el proceso de deposición electroforética, sugiriendo un contraste en transmitancia óptica más pronunciado entre el estado blanqueado y el de coloración. Cuando la velocidad de barrido es 50  $\text{mVs}^{-1}$ , el comportamiento de los voltamperogramas sigue la misma tendencia con una relación ascendente respecto a cuándo la velocidad de barrido es 20  $\text{mVs}^{-1}$ .

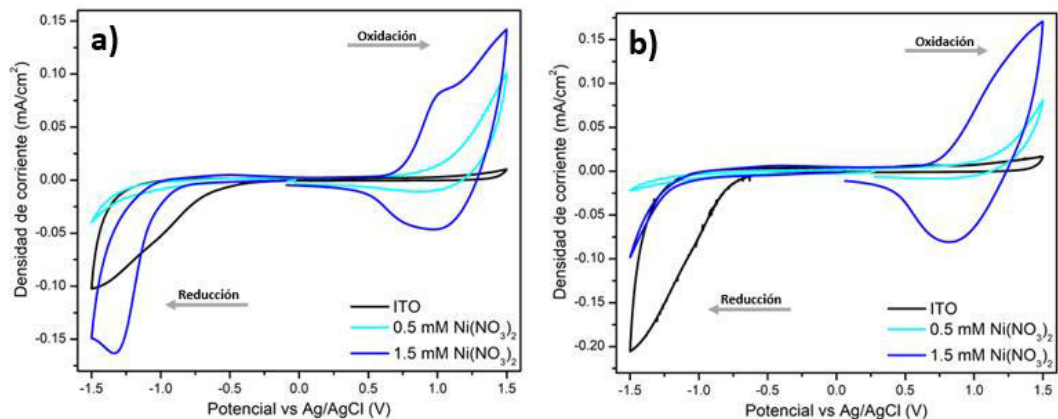


Figura 17.- Voltamogramas cíclicos de los recubrimientos de NiO (0.5 y 1.5 mM de  $Ni(NO_3)_2$  como aditivo) a una velocidad de barrido de a)  $20\text{ mVs}^{-1}$  y b)  $50\text{ mVs}^{-1}$  en  $LiClO_4$ -PC a 1M.

Los voltamperogramas mostrados tanto para velocidad de barrido de  $20\text{ mVs}^{-1}$  como para  $50\text{ mVs}^{-1}$  exhiben una geometría propia de sistemas no reversibles, y esto es posible corroborarlo con el criterio de reversibilidad que indica que el cociente de la corriente en el pico anódico ( $i_{pa}$ ) y la corriente del pico catódico ( $i_{pc}$ ) debe aproximarse a la unidad,

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (x)$$

Tomando como muestra el sustrato a 1.5 mM de concentración de aditivo cuando la velocidad de barrido es  $20\text{ mVs}^{-1}$ , el  $i_{pa}$  y el  $i_{pc}$  son, 0.0612 mA y 0.1222 mA, respectivamente. El criterio de reversibilidad no se cumple al resultar 0.50081, correspondiente a un sistema semi-reversible. Este comportamiento parcialmente reversible puede deberse a una interfaz poco eficiente debido a una alta resistencia a la transferencia de carga lo cual dificultará el transporte de iones y propiciará procesos de coloración/blanqueamiento irreversibles e inestables [190]. Esto puede ocasionar que el contraste óptico se reduzca significativamente. Por este motivo, el control de la interfaz entre el electrolito y el electrodo es importante con el fin de mejorar el rendimiento electrocrómico.

#### 4.3.1.2.- ÓXIDO DE TUNGSTENO

Se llevó a cabo la evaluación electroquímica de los recubrimientos de óxido de tungsteno por medio de voltamperometría cíclica. La configuración de la celda electroquímica, similar a la situación del óxido de níquel, fue la siguiente:

Un vidrio recubierto con ITO en donde se le depositó el  $\text{WO}_3$  sirvió como electrodo de trabajo, su área efectiva fue de  $0.0225 \text{ m}^2$ , un vidrio recubierto con ITO como contraelectrodo y se usó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . En la figura 18 se presentan los resultados obtenidos para los recubrimientos con 0.0 y 1.0 mM de concentración de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  utilizado como aditivo en el proceso electroforético. Tanto la muestra sin aditivo como la muestra con aditivo exhiben un pico en el voltaje negativo relacionado a la inserción de cargas en el  $\text{WO}_3$  [191, 192, 193], lo cual propicia el cambio de coloración a azul oscuro debido a la reducción de  $\text{W}^{6+}$  a  $\text{W}^{5+}$ . Sin embargo, al aplicarse voltaje positivo no se observa ningún pico que pudiera relacionarse a la oxidación de  $\text{W}^{5+}$  a  $\text{W}^{6+}$ . Esta transición de  $\text{W}^{5+}$  a  $\text{W}^{6+}$  conlleva a la decoloración del material debido a la desinserción de cargas en el recubrimiento. De acuerdo con el trabajo de Shi y colaboradores [194], esto se debe a que la cantidad de iones  $\text{Li}^+$  que se insertan es mayor a la cantidad de iones que se extraen, implicando que cierta cantidad de iones  $\text{Li}^+$  quedan atrapados en el recubrimiento de  $\text{WO}_3$ . La cantidad de iones  $\text{Li}^+$  que queda atrapada en el recubrimiento está sujeta a las deficiencias que el material tiene de oxígeno en su interior, así como a la baja cristalinidad del material, como se mostró por medio de difracción de rayos X.

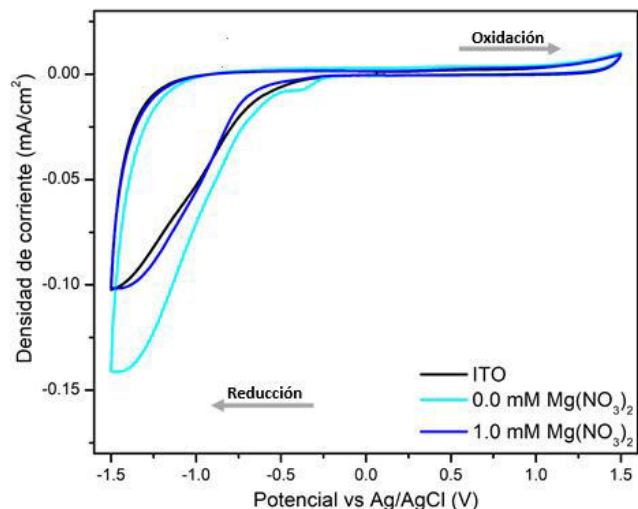


Figura 18.- Voltamogramas cíclicos de los recubrimientos de  $WO_3$  (0.0 y 1.0 mM de  $Mg(NO_3)_2$  como aditivo) a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  en  $LiClO_4$ -PC a 1M.

## 4.3.2.- ESPECTROS DE TRANSMITANCIA

### 4.3.2.1.- ÓXIDO DE NÍQUEL

Con la finalidad de conocer el desempeño de los depósitos electrocrómicos, se llevaron a cabo mediciones de transmitancia de los materiales antes y después de ser sometidos a una diferencia de potencial. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, siendo el depósito de material electrocrómico sobre sustrato de vidrio recubierto con ITO el electrodo de trabajo, un vidrio recubierto con ITO fue utilizado como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se utilizó una solución de  $LiClO_4$ -PC a 1.0 molar como electrolito.

Los espectros de transmitancia fueron medidos en una región espectral de 300 a 1,000 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis. Para las mediciones de los depósitos de óxido de níquel, se utilizaron las muestras que corresponden a concentraciones de 0.5 y 1.5 mM de concentración de aditivo durante el proceso

de deposición electroforética. El potencial aplicado fue de  $\pm 1.5$  V. Las mediciones de transmitancia se hicieron a 550 nm de longitud de onda. Los resultados de las mediciones de transmitancia se muestran en la figura 19.

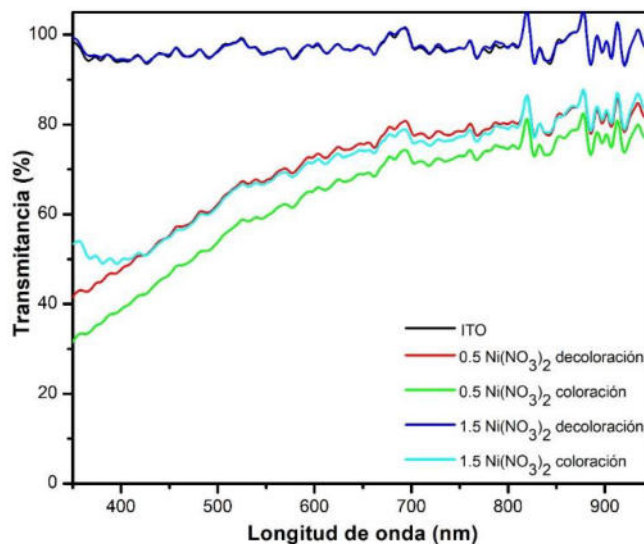


Figura 19.- Transmitancia de los depósitos de NiO a 0.5 y 1.5 mM de  $Ni(NO_3)_2$  empleado como aditivo.

Para la muestra  $0.5 Ni(NO_3)_2$ , la transmitancia en decoloración a 550 nm de longitud de onda es de 68.03% mientras que al llevar a cabo la aplicación de una diferencia de potencial de 1.5 V, el estado de coloración conlleva a un decremento de transmitancia a 59.82%. Por otra parte, para la muestra  $1.5 Ni(NO_3)_2$ , el contraste de transmitancia entre decoloración y coloración es más evidente, pasando de 95.99% a 67.28% respectivamente.

Subsecuentemente, los datos de transmitancia de los estados coloreados y blanqueados son útiles para el cálculo del cambio de densidad óptica ( $\Delta OD$ ), parámetro importante para la obtención, junto con la carga de inserción ( $\Delta Q$ ), de

la eficiencia de coloración (CE). El cambio de densidad óptica se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right) \quad 4.3$$

Donde  $T_b$  y  $T_c$  corresponden al porcentaje de transmitancia óptica de los estados de blanqueamiento y coloración, respectivamente. El cambio de densidad óptica para la muestra  $0.5 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$  es de 0.0558 mientras que el de la muestra  $1.5 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$  es de 0.1543. Esto corrobora el mayor contraste de transmitancia en la muestra  $1.5 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos por medio de microscopía electrónica de barrido, el material, para  $0.5 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ , se deposita de forma compacta sobre el sustrato. Por otra parte, el depósito en la muestra  $1.5 \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$  presenta fisuras y recubrimiento parcial sobre el sustrato. Esta condición conlleva a un mejor desempeño electrocrómico, posiblemente debido al aumento del área superficial en la interface entre el material electrocrómico y el electrolito [195,196,197]. Además, el proceso de deposición electroforética conlleva a la obtención de  $\text{Ni}^0$  al hacer uso de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , la cantidad de níquel metálico aumenta conforme aumenta la concentración de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en el medio dispersante. Esta condición pudiera impactar en el desempeño electrocrómico del depósito. De acuerdo con los resultados de este proyecto, la cantidad de aditivo, la cual conlleva a la obtención de níquel metálico, causa un mejor desempeño electrocrómico tal como lo reporta Park y colaboradores [198].

#### 4.3.2.2.- ÓXIDO DE TUNGSTENO

Se realizaron mediciones de transmitancia a las muestras de  $\text{WO}_3$  depositado bajo diversas concentraciones de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (0.0 y 1.0 mM) y se obtuvieron datos a 633 nm de longitud de onda para cada condición. Los resultados se muestran en la figura 20. El contraste de transmitancia en estado decolorado como con coloración para la muestra  $0.0\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  son 98.98% y 98.88%, respectivamente. Por otra parte, la transmitancia en estado decolorado de la muestra  $1.0\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  es de 93.46% mientras que al aplicársele una diferencia de potencial, la transmitancia decrece a 90.65%.

Por medio de la ecuación 4.3 se obtuvo el cambio de la densidad óptica ( $\Delta\text{OD}$ ) para cada muestra. Para  $0.0\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , el  $\Delta\text{OD}$  es de 0.0004, mientras que para  $1.0\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  es de 0.0132. Como se puede observar, el desempeño de las muestras de los recubrimientos electrocrómicos de  $\text{WO}_3$  es bajo respecto a lo reportado en la literatura [199,200,201]. Esto pudiera deberse a la baja cantidad de depósito sobre el sustrato, tal como se observa en los resultados de microscopía electrónica de barrido, aunado a la baja cristalinidad del material, esto de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X.

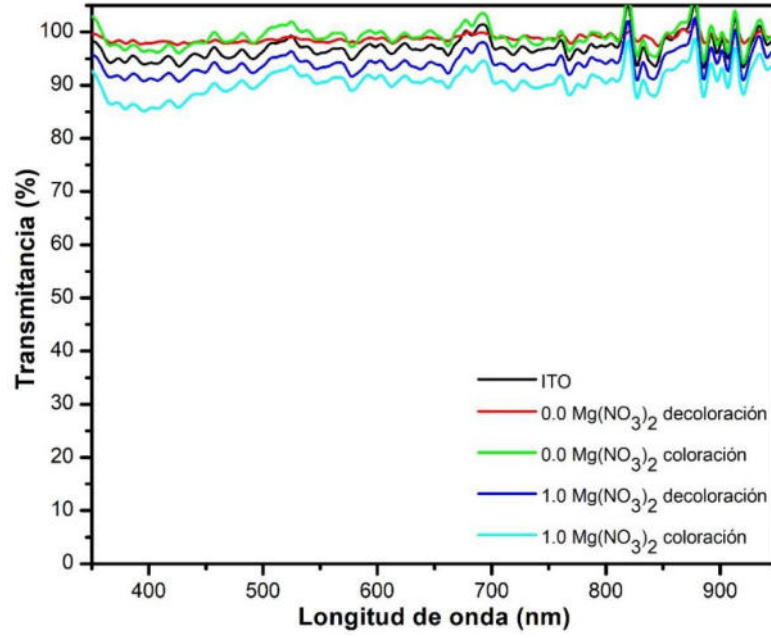


Figura 20.- Transmittancia de los depósitos de WO<sub>3</sub> a 0.0 y 1.0 mM de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> empleado como aditivo.

## 5.- CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis de difracción de rayos X se logró la síntesis de hidróxido de níquel vía microondas, obteniéndose una mezcla de los polimorfos  $\alpha$  y  $\beta$ , siendo esta última fase la que se encuentra en mayor proporción. Además, mediante SEM se observó la morfología tipo laminar de dicho compuesto.

El tratamiento térmico a 300 °C por 3 h permitió la obtención de nanopartículas de NiO con estructura cristalina tipo NaCl formando aglomerados de aproximadamente 250 nm según lo observado mediante SEM.

El uso de aditivo en la dispersión de la EPD ocasionó la disminución del potencial Z, propiciando la aglomeración de las partículas de NiO suspendidas. Esto impactó en la homogeneidad y uniformidad del depósito final, mostrándose mayor cantidad de partículas depositadas cuando se usó aditivo.

Los espectros de XPS de los depósitos de NiO indican la reducción electroquímica de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  con la aparición de una señal a 852 eV, intensificándose con la presencia de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  cuando se utiliza como aditivo, pudiendo esto impactar en la actividad electrocrómica.

Se sintetizó  $\text{WO}_3$  a partir de paratungstato de amonio hidratado y diversas cantidades de citrato de sodio. Las micrográficas SEM evidencian un tamaño de partícula mayor, conforme la cantidad de citrato de sodio aumenta en el proceso de síntesis. La presencia de citrato de sodio ocasionó la obtención de  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  como fase secundaria, por lo cual se optó por prescindir de éste.

Los depósitos de óxido de tungsteno sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO mostraron variación sustancial en su diseño, incrementándose la cantidad de partículas depositadas al aumentar la concentración de aditivo empleada, pudiendo esto impactar en el desempeño electrocrómico.

Bajo las condiciones experimentales exploradas en el presente proyecto se puede concluir que la deposición electroforética de NiO permite modular las propiedades electrocrómicas de dichos recubrimientos, mientras que para el  $\text{WO}_3$  no fue posible.

## 6.- BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Melorose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). World Population Prospects. United Nations, 1 (6042), 587–92.
- [2] DoE, U. S. (2011). Buildings energy data book. *Energy Efficiency & Renewable Energy Department*, 286.
- [3] Marks, Z. D., Glugla, D., Friedlein, J. T., Shaheen, S. E., McLeod, R. R., Kahook, M. Y., & Nair, D. P. (2016). Switchable diffractive optics using patterned PEDOT: PSS based electrochromic thin-films. *Organic Electronics*, 37, 271-279.
- [4] Fabiani, C., Castaldo, V. L., & Pisello, A. L. (2020). Thermochromic materials for indoor thermal comfort improvement: Finite difference modeling and validation in a real case-study building. *Applied Energy*, 262, 114147.
- [5] Zhu, Y., Sun, H., Jia, Q., Guan, L., Peng, D., Zhang, Q., & Hao, X. (2021). Site-Selective Occupancy of Eu<sup>2+</sup> toward High Luminescence Switching Contrast in BaMgSiO<sub>4</sub>-Based Photochromic Materials. *Advanced Optical Materials*, 2001626.
- [6] Hu, C. W., Nishizawa, K., Okada, M., Yamada, Y., Watanabe, H., Tajima, K., & Kawamoto, T. (2020). Roll-to-roll production of Prussian blue/Pt nanocomposite films for flexible gasochromic applications. *Inorganica Chimica Acta*, 505, 119466.
- [7] Laschuk, N. O., Ahmad, R., Ebralidze, I. I., Poisson, J., Easton, E. B., & Zenkina, O. V. (2020). Multichromic Monolayer Terpyridine-Based Electrochromic Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(37), 41749-41757.
- [8] Liu, B., Rasines Mazo, A., Gurr, P. A., & Qiao, G. G. (2020). Reversible nontoxic thermochromic microcapsules. *ACS applied materials & interfaces*, 12(8), 9782-9789.
- [9] Nawade, A., Ramya, K., & Mukhopadhyay, S. (2020). Design of thermochromic materials and coatings for cool building applications. In *Energy Saving Coating Materials* (pp. 197-226). Elsevier.
- [10] Liu, H., Yuan, L., Qi, H., Wang, S., Du, Y., Zhang, Y., ... & Feng, S. (2017). In-situ optical and structural insight of reversible thermochromic materials of Sm<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x=0, 0.1, 0.3, 0.5). *Dyes and Pigments*, 145, 418-426.
- [11] Maji, K., Acharyya, P., Satapathy, P., Prasad, S. K., & Biswas, K. (2019). Mechanochemical Synthesis and Temperature-Dependent Optical Properties of Thermochromic (Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>. *Chemistry—An Asian Journal*, 14(24), 4641-4644.
- [12] Liu, H., Yuan, L., Qi, H., Du, Y., Wang, S., & Hou, C. (2017). Size-dependent optical and thermochromic properties of Sm<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *RSC Advances*, 7(60), 37765-37770.
- [13] Qu, L., Xu, X., Song, J., Wu, D., Wang, L., Zhou, W., ... & Xiang, H. (2020). Solid-state photochromic molecular switches based on axially chiral and helical spiropyrans. *Dyes and Pigments*, 181, 108597.
- [14] Hu, J., & Yu, X. B. (2020). Electromagnetic simulation on optical performance of thermochromic film: Influences of particle size, shape, concentration, and film substrate. *Optik*, 206, 164307.
- [15] Cao, L., Fang, L., Li, X., Chen, S., Lu, C., & Xu, Z. (2020). Chameleon inspired layer-by-layer assembly of thermochromic microcapsules to achieve controllable multiple-color change. *Smart Materials and Structures*, 29(4), 04LT02.
- [16] Subhasri, P., Vasanthi, T., Vijayakumar, V. N., & Jayaprakasam, R. (2019). Investigation on induced non-tilted smectic A\* and thermochromic effect in tilted smectic C\* phase of linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals. *Journal of the Korean Physical Society*, 74(4), 368-373.
- [17] Ren, L., He, W., Wei, M., Luo, S., Yao, D., Yang, Z., ... & Cao, H. (2020). Schiff base derivative doped chiral nematic liquid crystals with a large wavelength shift driven by temperature and light. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(2), 561-566.
- [18] Ryabchun, A., & Bobrovsky, A. (2018). Cholesteric liquid crystal materials for tunable diffractive optics. *Advanced Optical Materials*, 6(15), 1800335.

- 
- [19] Chng, S., Moloney, M. G., & Wu, L. Y. (2018). Photochromic materials by postpolymerisation surface modification. *ACS omega*, 3(11), 15554-15565.
- [20] Wang, L., & Li, Q. (2018). Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 1044-1097.
- [21] Villarón, D., & Wezenberg, S. J. (2020). Stiff-Stilbene Photoswitches: From Fundamental Studies to Emergent Applications. *Angewandte Chemie*, 132(32), 13292-13302.
- [22] Feeney, M. J., & Thomas III, S. W. (2018). Tuning the negative photochromism of water-soluble spiropyran polymers. *Macromolecules*, 51(20), 8027-8037.
- [23] Duncan, R. C., Faughnan, B. W., & Phillips, W. (1970). PHOTOCROMICS AND CATHODOCHROMICS Inorganic Photochromic and Cathodochromic Recording Materials. *Applied optics*, 9(10), 2236-2243.
- [24] He, T., & Yao, J. (2007). Photochromic materials based on tungsten oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 17(43), 4547-4557.
- [25] Huang, X. G., Wang, M. R., Tsui, Y., & Wu, C. (1998). Characterization of erasable inorganic photochromic media for optical disk data storage. *Journal of applied physics*, 83(7), 3795-3799.
- [26] Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., & Kim, S. S. (2019). Gasochromic WO<sub>3</sub> nanostructures for the detection of hydrogen gas: An overview. *Applied Sciences*, 9(9), 1775.
- [27] Chen, M., Zou, L., Zhang, Z., Shen, J., Li, D., Zong, Q., ... & Zhang, Z. (2018). Tandem gasochromic-Pd-WO<sub>3</sub>/graphene/Si device for room-temperature high-performance optoelectronic hydrogen sensors. *Carbon*, 130, 281-287.
- [28] Hosseini, M. A., & Ranjbar, M. (2018). Plasmonic Au-MoO<sub>3</sub> colloidal nanoparticles by reduction of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> by blue MoO<sub>3</sub> x nanosheets and observation of the gasochromic property. *Plasmonics*, 13(6), 1897-1906.
- [29] Granqvist, C. G., Arvizu, M. A., Pehlivan, İ. B., Qu, H. Y., Wen, R. T., & Niklasson, G. A. (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*, 259, 1170-1182.
- [30] Madasamy, K., Velayutham, D., Suryanarayanan, V., Kathiresan, M., & Ho, K. C. (2019). Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4622-4637.
- [31] Lv, X., Li, W., Ouyang, M., Zhang, Y., Wright, D. S., & Zhang, C. (2017). Polymeric electrochromic materials with donor-acceptor structures. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(1), 12-28.
- [32] Granqvist, C. G. (Ed.). (1995). *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier.
- [33] Deb, S. K. (1973). Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, 27(4), 801-822.
- [34] Byker, H. J. (2001). Electrochromics and polymers. *Electrochimica acta*, 46(13-14), 2015-2022.
- [35] Bange, K., & Gambke, T. (1990). Electrochromic materials for optical switching devices. *Advanced Materials*, 2(1), 10-16.
- [36] Azens, A., & Granqvist, C. (2003). Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(2), 64-68.
- [37] Lampert, C. M. (2001, November). Progress in switching windows. In *Solar and Switching Materials* (Vol. 4458, pp. 95-103). International Society for Optics and Photonics.
- [38] Papadakis, R. (2020). Mono-and Di-Quaternized 4, 4'-Bipyridine Derivatives as Key Building Blocks for Medium-and Environment-Responsive Compounds and Materials. *Molecules*, 25(1), 1.
- [39] Michaelis, L., & Hill, E. S. (1933). The viologen indicators. *The Journal of general physiology*, 16(6), 859-873.
- [40] Shah, K. W., Wang, S. X., Soo, D. X. Y., & Xu, J. (2019). Viologen-based electrochromic materials: from small molecules, polymers and composites to their applications. *Polymers*, 11(11), 1839.
- [41] Shi, Y., Liu, J., Li, M., Zheng, J., & Xu, C. (2018). Novel electrochromic-fluorescent bi-functional devices based on aromatic viologen derivatives. *Electrochimica Acta*, 285, 415-423.
- [42] Zhu, M., Zeng, J., Li, H., Zhang, X., & Liu, P. (2020). Multicolored and high contrast electrochromic devices based on viologen derivatives with various substituents. *Synthetic Metals*, 270, 116579.

- 
- [43] Zhao, S., Huang, W., Guan, Z., Jin, B., & Xiao, D. (2019). A novel bis (dihydroxypropyl) viologen-based all-in-one electrochromic device with high cycling stability and coloration efficiency. *Electrochimica Acta*, 298, 533-540.
- [44] Odaci, D., Kayahan, S. K., Timur, S., & Toppare, L. (2008). Use of a thiophene-based conducting polymer in microbial biosensing. *Electrochimica Acta*, 53(12), 4104-4108.
- [45] Kurzama, N., Söylemez, S., Büyükbayram, A. E., & Toppare, L. K. (2020). Enzyme electrodes fabricated by dad type poly (2, 5-di (furan-2-yl) thiazolo [5, 4-d] thiazole) conducting polymer.
- [46] Guzel, M., Karatas, E., & Ak, M. (2018). Multifunctional surface design by carbazole and fluorescein functionalized conducting polymer: high-contrast electrochromic devices application. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9), H437.
- [47] Brooke, R., Mitraka, E., Sardar, S., Sandberg, M., Sawatdee, A., Berggren, M., ... & Jonsson, M. P. (2017). Infrared electrochromic conducting polymer devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(23), 5824-5830.
- [48] Soganci, T., Gumusay, O., Soyleyici, H. C., & Ak, M. (2018). Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications. *Polymer*, 134, 187-195.
- [49] Ratautaite, V., Bagdziunas, G., Ramanavicius, A., & Ramanaviciene, A. (2019). An application of conducting polymer polypyrrole for the design of electrochromic pH and CO<sub>2</sub> sensors. *Journal of the electrochemical society*, 166(6), B297.
- [50] Guzel, M., Soganci, T., Karatas, E., & Ak, M. (2018). Donor-acceptor type super-structural triazine cored conducting polymer containing carbazole and quinoline for high-contrast electrochromic device. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), H316.
- [51] Zhang, W., Chen, X., Zhang, G., Wang, S., Zhu, S., Wu, X., ... & Hu, C. (2019). Conducting polymer/silver nanowires stacking composite films for high-performance electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 109919.
- [52] Deb, S. K. (1969). Electrochromic characters of WO<sub>3</sub>. *Appl Opt Suppl*, 3, 193.
- [53] Madasamy, K., Velayutham, D., Suryanarayanan, V., Kathiresan, M., & Ho, K. C. (2019). Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4622-4637.
- [54] Ryu, J. H., Lee, Y. H., & Suh, K. D. (2008). Preparation of a multicolored reflective electrochromic display based on monodisperse polymeric microspheres with N-substituted viologen pendants. *Journal of applied polymer science*, 107(1), 102-108.
- [55] Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B., & Mattes, B. R. (2004). Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(2), H33.
- [56] Rougier, A., Portemer, F., Quédé, A., & El Marssi, M. (1999). Characterization of pulsed laser deposited WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices. *Applied Surface Science*, 153(1), 1-9.
- [57] Bohnke, O., Bohnke, C., Robert, G., & Carquille, B. (1982). Electrochromism in WO<sub>3</sub> thin films. I. LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate-water electrolytes. *Solid State Ionics*, 6(2), 121-128.
- [58] Karuppasamy, A. (2013). Electrochromism in surface modified crystalline WO<sub>3</sub> thin films grown by reactive DC magnetron sputtering. *Applied surface science*, 282, 77-83.
- [59] Davazoglou, D., & Donnadiou, A. (1988). Electrochromism in polycrystalline WO<sub>3</sub> thin films prepared by chemical vapour deposition at high temperature. *Thin Solid Films*, 164, 369-374.
- [60] Sorar, I., Pehlivan, E., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2014). Electrochromism of DC magnetron-sputtered TiO<sub>2</sub>: role of film thickness. *Applied surface science*, 318, 24-27.
- [61] Schmitt, M., & Aegerter, M. A. (2001). Electrochromic properties of pure and doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings and devices. *Electrochimica acta*, 46(13-14), 2105-2111.
- [62] Benmoussa, M., Outzourhit, A., Bennouna, A., & Ameziane, E. L. (2002). Electrochromism in sputtered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films: structural and optical studies. *Thin Solid Films*, 405(1-2), 11-16.
- [63] Hinokuma, K., Ogasawara, K., Kishimoto, A., Takano, S., & Kudo, T. (1992). Electrochromism of spin-coated MoO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O thin films from peroxo-polymolybdate. *Solid state ionics*, 53, 507-512.
- [64] Panprom, P., Sritonwong, P., Limwichian, S., Eiamchai, P., Patthanasettakul, V., Nuntawong, N., ... & Nawani, C. (2020). Effect of Sputtering Power on Optical Properties of Nickel Oxide Electrochromic Thin Films. *Ukrainian Journal of Physics*, 65(11), 973-973.
- [65] Wang, K. H., Yoshida, M., Ikeuchi, H., Watanabe, G., Lee, Y. L., Hu, C. C., & Kawai, T. (2020). Effects of electrolyte pH on the formation of nickel oxide films and the corresponding electrochromic properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 110, 34-40.

- 
- [66] Patil, P. S., Kawar, R. K., & Sadale, S. B. (2005). Electrochromism in spray deposited iridium oxide thin films. *Electrochimica acta*, 50(12), 2527-2532.
- [67] Nishio, K., Watanabe, Y., & Tsuchiya, T. (1999). Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 350(1-2), 96-100.
- [68] Talledo, A., & Granqvist, C. G. (1995). Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. *Journal of Applied Physics*, 77(9), 4655-4666.
- [69] Mondal, S., Yoshida, T., Rana, U., Bera, M. K., & Higuchi, M. (2019). Thermally stable electrochromic devices using Fe (II)-based metallo-supramolecular polymer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 110000.
- [70] Maruyama, T., & Arai, S. (1996). Electrochromic properties of cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4), 1383.
- [71] De Torresi, S. C., & Gorenstein, A. (1992). Electrochromic behaviour of manganese dioxide electrodes in slightly alkaline solutions. *Electrochimica acta*, 37(11), 2015-2019.
- [72] Deb, S. K. (1969). A novel electrophotographic system. *Applied Optics*, 8(101), 192-195.
- [73] Ozkan, E., Lee, S. H., Liu, P., Tracy, C. E., Tepehan, F. Z., Pitts, J. R., & Deb, S. K. (2002). Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films. *Solid State Ionics*, 149(1-2), 139-146.
- [74] Subrahmanyam, A., & Karuppasamy, A. (2007). Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 91(4), 266-274.
- [75] Mehmood, A., Long, X., Haidry, A. A., & Zhang, X. (2020). Trends in sputter deposited tungsten oxide structures for electrochromic applications: A review. *Ceramics International*.
- [76] Ponmudi, T. S., Lee, C. W., Lai, C. C., & Tsai, C. H. (2021). Comparative study on the effect of annealing temperature on sol-gel-derived nickel oxide thin film as hole transport layers for inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-10.
- [77] Mutkule, S. U., Navale, S. T., Jadhav, V. V., Ambade, S. B., Naushad, M., Sagar, A. D., ... & Mane, R. S. (2017). Solution-processed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2008-2015.
- [78] Sun, H., Chen, S. C., Hsu, S. W., Wen, C. K., Chuang, T. H., & Wang, X. (2017). Microstructures and optoelectronic properties of nickel oxide films deposited by reactive magnetron sputtering at various working pressures of pure oxygen environment. *Ceramics International*, 43, S369-S375.
- [79] Kumar, M. (2019). Effect of substrate temperature on surface morphology and optical properties of sputter deposited nanocrystalline nickel oxide films. *Materials Research Express*, 6(9), 096404.
- [80] Dalavi, D. S., Devan, R. S., Patil, R. S., Ma, Y. R., Kang, M. G., Kim, J. H., & Patil, P. S. (2013). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4), 1035-1039.
- [81] Xia, X. H., Tu, J. P., Zhang, J., Wang, X. L., Zhang, W. K., & Huang, H. (2008). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (6), 628-633.
- [82] Zhitomirsky I. (2002). *Adv Colloid Interface Sci*, 97, 279-317.
- [83] Sato N, Kawachi M, Noto K, Yoshimoto N, Yoshizawa M. (2001). *Physica C*, 357, 1019-22.
- [84] Sarkar P, Nicholson PS. (1996). *J Am Ceram Soc*, 79(8), 1987-2002.
- [85] Troelstra SA. (1951). *Philips Tech Rev.*, 12, 293-303.
- [86] Hasegawa K, Kunugi S, Tatsumisago M, Minami T. (1999). *J Sol-gel Sci Technol*, 15, 243-9.
- [87] Shan W, Zhang Y, Yang W, Ke C, Gao Z, Ke Y, et al. (2004). *Micropor Mesopor Mater*, 69, 35-42.
- [88] Sridhar TM, Mudali UK. (2003). *Trans Ind Inst Met*, 56(3), 221-30.
- [89] Yum J-H, Seo S-Y, Lee S, Sung Y-E. (2003). *J Electrochem Soc.*, 150(2), H47-52.
- [90] Ochsenuh-Petropoulou MT, Altzoumailis AF, Argyropoulou R, Ochsenuh KM. (2004). *Anal Bioanal Chem*. 379, 792-5.
- [91] Hayashi K, Furuya N. (2004). *J Electrochem Soc*. 151(3), A354-7.
- [92] Yamashita K, Yonehara E, Ding X, Nagai M, Umegaki T, Matsuda M. (1998). John Wiley and sons, Inc., 46-53.
- [93] Boccaccini AR, Kern H, Krueger HG, Trusty PA, Taplin DMR. (1998). Technical University of Ilmenau, 21-24.

- 
- [94] Du C, Heldbrant D, Pan N. (2002). *Mater Lett*, 57, 434–8.
- [95] Hamaker HC. (1940). *Trans Farad Soc*, 36, 279–83.
- [96] Avgustinik AI, Vigdergauz VS, Zharavlev GI. (1962). *J Appl Chem USSR (English Translation)*, 35 (10), 2175–80.
- [97] Heavens N. Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics. In: Binner GP, editor. *Advanced ceramic processing and technology*, vol. 1. Park Ridge (NJ), USA: Noyes Publications; 1990. 255–83 [capítulo 7].
- [98] Powers RW. (1975). *J Electrochem Soc*. 122, 482–6.
- [99] Ferrari B, Moreno R. (1996). *Mater Lett*, 28, 353–5.
- [100] Ferrari B, Moreno R. (1997). *J. Eur. Ceram Soc.*, 17, 549–56.
- [101] Krueger HG, Knotte A, Schindler U, Kern H, Boccaccini A. (2004). *J Mater Sci.*, 39, 839–44.
- [102] Zarbov M, Schuster I, Gal-Or L. (2002). *The Electrochemical Society Inc., USA, Proc.* vol. 2002-21, p. 39–46.
- [103] Brown DR, Salt FW. (1965). *J Appl Chem*. 15, 40–8.
- [104] Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. (2001). *J Am Ceram. Soc.*, 84(1), 33–40.
- [105] Chen F, Liu M. (2001) *J Eur. Ceram. Soc.*, 21, 127–34.
- [106] Wang Y-C, Leu I-Chi, Hon M-H. (2004). *J Am Ceram. Soc.*, 87(1), 84–8.
- [107] Zhitomirsky I, Gal-or L. (1997). *J Mater Sci.*, 8, 213–9.
- [108] Peng Z, Liu M. (2001). *J Am Ceram Soc.*, 84(2), 283–8.
- [109] Chen F, Liu M. (2001). *J Eur Ceram Soc.*, 21, 127–34.
- [110] Ma J, Chen W. (2002). *Mater Lett.*, 56, 721–7.
- [111] Lampert, C. M. (1984). Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1-2), 1-27.
- [112] Madhuri, K. V., & Babu, M. B. (2018). Influence of substrate temperature on growth and Electrochromic properties of WO<sub>3</sub> thin films. *Optik*, 174, 470-480.
- [113] Hou, S., Gavriluk, A. I., Zhao, J., Geng, H., Li, N., Hua, C., ... & Li, Y. (2018). Controllable crystallinity of nickel oxide film with enhanced electrochromic properties. *Applied Surface Science*, 451, 104-111.
- [114] Yu, J. H., Yang, H., Jung, R. H., Lee, J. W., & Boo, J. H. (2018). Hierarchical NiO/TiO<sub>2</sub> composite structures for enhanced electrochromic durability. *Thin Solid Films*, 664, 1-5..
- [115] Tian, Y., Li, Z., Dou, S., Zhang, X., Zhang, J., Zhang, L., ... & Li, Y. (2018). Facile preparation of aligned NiO nanotube arrays for electrochromic application. *Surface and Coatings Technology*, 337, 63-67.
- [116] Huang, H., Tian, J., Zhang, W. K., Gan, Y. P., Tao, X. Y., Xia, X. H., & Tu, J. P. (2011). Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO<sub>3</sub> complementary electrochromic window. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4281-4286.
- [117] Zhou, K., Qi, Z., Zhao, B., Lu, S., Wang, H., Liu, J., & Yan, H. (2017). The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 6, 91-97.
- [118] Poongodi, S., Kumar, P. S., Masuda, Y., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Viswanathan, C., & Ramakrishna, S. (2015). Synthesis of hierarchical WO<sub>3</sub> nanostructured thin films with enhanced electrochromic performance for switchable smart windows. *RSC advances*, 5(117), 96416-96427.
- [119] Wang, W. Q., Wang, X. L., Xia, X. H., Yao, Z. J., Zhong, Y., & Tu, J. P. (2018). Enhanced electrochromic and energy storage performance in mesoporous WO<sub>3</sub> film and its application in a bi-functional smart window. *Nanoscale*, 10(17), 8162-8169.
- [120] Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006). Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced materials*, 18(16), 2073-2094.
- [121] Guo, C. X., Hu, F. P., Lou, X. W., & Li, C. M. (2010). High-performance biofuel cell made with hydrophilic ordered mesoporous carbon as electrode material. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4090-4097.
- [122] Guo, C. X., & Li, C. M. (2011). A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance. *Energy & Environmental Science*, 4(11), 4504-4507.

- 
- [123] Baxter, J., Bian, Z., Chen, G., Danielson, D., Dresselhaus, M. S., Fedorov, A. G., ... & Wu, Y. (2009). Nanoscale design to enable the revolution in renewable energy. *Energy & Environmental Science*, 2(6), 559-588.
- [124] Purushothaman, K. K., & Muralidharan, G. (2011). Enhanced electrochromic performance of nanoporous NiO films. *Materials science in semiconductor processing*, 14(1), 78-83.
- [125] Zhang, X., Zhang, Y., Zhao, B., Lu, S., Wang, H., Liu, J., & Yan, H. (2015). Improvement on optical modulation and stability of the NiO based electrochromic devices by nanocrystalline modified nanocomb hybrid structure. *RSC advances*, 5(123), 101487-101493.
- [126] Qi, X., Su, G., Bo, G., Cao, L., & Liu, W. (2015). Synthesis of NiO and NiO/TiO<sub>2</sub> films with electrochromic and photocatalytic activities. *Surface and Coatings Technology*, 272, 79-85.
- [127] Brezesinski, T., Fattakhova Rohlfing, D., Sallard, S., Antonietti, M., & Smarsly, B. M. (2006). Highly crystalline WO<sub>3</sub> thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance. *Small*, 2(10), 1203-1211..
- [128] Mathuri, S., Margoni, M. M., Ramamurthi, K., Babu, R. R., & Ganesh, V. (2018). Hydrothermal assisted growth of vertically aligned platelet like structures of WO<sub>3</sub> films on transparent conducting FTO substrate for electrochromic performance. *Applied Surface Science*, 449, 77-91.
- [129] Yin, Y., Lan, C., Hu, S., & Li, C. (2018). Effect of Gd-doping on electrochromic properties of sputter deposited WO<sub>3</sub> films. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 623-631.
- [130] Shi, J., Lai, L., Zhang, P., Li, H., Qin, Y., Gao, Y., ... & Lu, J. (2016). Aluminum doped nickel oxide thin film with improved electrochromic performance from layered double hydroxides precursor in situ pyrolytic route. *Journal of Solid State Chemistry*, 241, 1-8.
- [131] Zhou, A., Liu, X., Dou, Y., Guan, S., Han, J., & Wei, M. (2016). The fabrication of oriented organic-inorganic ultrathin films with enhanced electrochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(35), 8284-8290.
- [132] Liu, X., Zhou, A., Dou, Y., Pan, T., Shao, M., Han, J., & Wei, M. (2015). Ultrafast switching of an electrochromic device based on layered double hydroxide/Prussian blue multilayered films. *Nanoscale*, 7(40), 17088-17095.
- [133] Mondal, D., Jack, M., & Villemure, G. (2014). Improved contrast between the coloured and transparent states in electrochromic Ni-Al layered double hydroxide films in mixtures of electroactive ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 722, 7-14.
- [134] Mondal, D., & Villemure, G. (2009). Effect of the presence of [Co (bpy) 3]<sup>2+</sup> on the electrochromic responses of films of a redox active Ni-Al-layered double hydroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 628(1-2), 67-72.
- [135] Mondal, D., & Villemure, G. (2012). Improved reversibility of color changes in electrochromic Ni-Al layered double hydroxide films in presence of electroactive anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 687, 58-63.
- [136] Van der Biest, O. O., & Vandeperre, L. J. (1999). Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 327-352.
- [137] Boccaccini, A. R., & Zhitomirsky, I. (2002). Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), 251-260.
- [138] Diba, M., Fam, D. W., Boccaccini, A. R., & Shaffer, M. S. (2016). Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. *Progress in Materials Science*, 82, 83-117.
- [139] Hasan, S. A., Rigueur, J. L., Harl, R. R., Krejci, A. J., Gonzalo-Juan, I., Rogers, B. R., & Dickerson, J. H. (2010). Transferable graphene oxide films with tunable microstructures. *ACS nano*, 4(12), 7367-7372.
- [140] Salman, T. A., & Raheem, H. M. (2020, November). Electrophoresis Deposition of Tungsten oxide Nanoparticles for Corrosion Inhibition. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1664, No. 1, p. 012053). IOP Publishing.
- [141] Ayouchi, R., Bhattacharyya, S. R., Ramos Barrado, J. R., & Schwarz, R. (2014). Tungsten trioxide nanostructured electrodes for organic dye sensitised solar cells. *International journal of nanotechnology*, 11(9-1011), 869-881.

- 
- [142] Oliveira, J. A. M., de Santana, R. A. C., & Neto, A. D. O. W. (2020). Characterization of the chitosan-tungsten composite coating obtained by electrophoretic deposition. *Progress in Organic Coatings*, 143, 105631.
- [143] Fang, Y., Lee, W. C., Canciani, G. E., Draper, T. C., Al-Bawi, Z. F., Bedi, J. S., ... & Chen, Q. (2015). Thickness control in electrophoretic deposition of WO<sub>3</sub> nanofiber thin films for solar water splitting. *Materials Science and Engineering: B*, 202, 39-45.
- [144] Kazazi, M. (2017). Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Current Applied Physics*, 17(2), 240-248.
- [145] Wu, M. S., Chan, D. S., Lin, K. H., & Jow, J. J. (2011). A simple route to electrophoretic deposition of transition metal-coated nickel oxide films for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1239-1245.
- [146] Wu, M. S., Huang, C. Y., & Lin, K. H. (2009). Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 186(2), 557-564.
- [147] Wu, Z., Li, M., Wang, X., Wu, L., Xiong, J., Qu, X., ... & He, T. (2019). Room-Temperature Fabrication of NiO Films for Electrochromic Application by Electrophoretic Deposition (EPD): From Single Layers to Devices. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8(9), Q171.
- [148] Rodríguez-Pérez, M., Chacón, C., Palacios-González, E., Rodríguez-Gattorno, G., & Oskam, G. (2014). Photoelectrochemical water oxidation at electrophoretically deposited WO<sub>3</sub> films as a function of crystal structure and morphology. *Electrochimica Acta*, 140, 320-331.
- [149] Park, J. H., Kim, J. S., & Park, J. M. (2013). Electrophoretic deposition of nano-ceramics for the photo-generated cathodic corrosion protection of steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 236, 172-181.
- [150] Khoo, E., Lee, P. S., & Ma, J. (2010). Electrophoretic deposition (EPD) of WO<sub>3</sub> nanorods for electrochromic application. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(5), 1139-1144.
- [151] Zarabian, M., Yar, A. Y., Vafaeenezhad, S., Sani, M. F., & Simchi, A. (2013). Electrophoretic deposition of functionally-graded NiO-YSZ composite films. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10), 1815-1823.
- [152] Sánchez-Martínez, D., Martínez-De La Cruz, A., & López-Cuellar, E. (2013). Synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles by citric acid-assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 691-697.
- [153] Zhang, S., & Zeng, H. C. (2009). *Chemistry of Materials*, 21(5), 871-883.
- [154] Lu, P., Lei, Y., Lu, S., Wang, Q., & Liu, Q. (2015). *Analytica Chimica Acta*, 880, 42-51.
- [155] Zhu, Z., Wei, N., Liu, H., & He, Z. (2011). *Advanced Powder Technology*, 22(3), 422-426.
- [156] Rajamathi, M., Kamath, P. V., & Seshadri, R. (2000). *Journal of Materials Chemistry*, 10(2), 503-506.
- [157] Ramesh, T. N., & Kamath, P. V. (2006). *Journal of Power Sources*, 156(2), 655-661.
- [158] Tadic, M., Nikolic, D., Panjan, M., & Blake, G. R. (2015). *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 1061-1068.
- [159] Wei, Y., Yao, K., Wang, X., Jiang, Y., Liu, X., Zhou, N., & Li, F. (2018). *Applied Surface Science*, 427, 782-790.
- [160] Dharmaraj, N., Prabu, P., Nagarajan, S., Kim, C. H., Park, J. H., & Kim, H. Y. (2006). *Materials Science and Engineering B*, 128, 111-114.
- [161] El-Kemary, M., Nagy, N., & El-Mehasseb, I. (2013). Nickel oxide nanoparticles: synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1747-1752.
- [162] Kannan, K., Radhika, D., Nikolova, M. P., Sadasivuni, K. K., Mahdizadeh, H., & Verma, U. (2020). Structural studies of bio-mediated NiO nanoparticles for photocatalytic and antibacterial activities. *Inorganic Chemistry Communications*, 113, 107755.
- [163] Aframehr, W. M., Molki, B., Bagheri, R., Heidarian, P., & Davodi, S. M. (2020). Characterization and enhancement of the gas separation properties of mixed matrix membranes: Polyimide with nickel oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 789-805.
- [164] Nicolaon, G. A., & Teichner, S. J. (1972). The effect of chemisorbed species upon the physical adsorption of argon on nickel oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(1), 172-184.

- 
- [165] Courtois, M., & Teichner, S. J. (1962). Infrared studies of CO, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> gases and their interaction products, chemically adsorbed on nickel oxide. *Journal of catalysis*, 1(2), 121-135.
- [166] Lee, K. C., Chang-Jian, C. W., Cho, E. C., Huang, J. H., Lin, W. T., Ho, B. C., ... & Hsiao, Y. S. (2019). Surface modification of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets with PEDOT: PSS for supercapacitor and bendable electrochromic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 195, 1-11.
- [167] Wu, M. S., Lin, G. W., & Yang, R. S. (2014). Hydrothermal growth of vertically-aligned ordered mesoporous nickel oxide nanosheets on three-dimensional nickel framework for electrocatalytic oxidation of urea in alkaline medium. *Journal of power sources*, 272, 711-718.
- [168] Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471(2174), 20140792.
- [169] Kitchamsetti, N., Ramteke, M. S., Rondiya, S. R., Mulani, S. R., Patil, M. S., Cross, R. W., ... & Devan, R. S. (2021). DFT and experimental investigations on the photocatalytic activities of NiO nanobelts for removal of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157337.
- [170] Siddique, M. N., Ahmed, A., Riyajuddin, S. K., Faizan, M., Ghosh, K., & Tripathi, P. (2020). Exploring the Ce<sup>3+</sup> ions doping effect on optical and magnetic properties of NiO nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 166323.
- [171] Mansour, A. N. (1994). Characterization of NiO by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(3), 231-238.
- [172] Samos-Puerto, A., Rodríguez-Gattorno, G., & Ruiz-Gómez, M. A. (2019). Fine tuning of inkjet printability parameters for NiO nanofilms fabrication. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123959.
- [173] Hu, H., Zhu, J., Chen, M., Guo, T., & Li, F. (2018). Inkjet-printed p-type nickel oxide thin-film transistor. *Applied Surface Science*, 441, 295-302.
- [174] Dubey, P., Kaurav, N., Devan, R. S., Okram, G. S., & Kuo, Y. K. (2018). The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide. *RSC advances*, 8(11), 5882-5890.
- [175] Sasi, B., & Gopchandran, K. G. (2007). Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films. *Nanotechnology*, 18(11), 115613.
- [176] Renaud, A., Chavillon, B., Cario, L., Pleux, L. L., Szuwarski, N., Pellegrin, Y., ... & Jobic, S. (2013). Origin of the black color of NiO used as photocathode in p-type dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44), 22478-22483.
- [177] M. Zarbov, I. Schuster, L. Gal-Or, J. Mater. Sci. 39 (2004) 813.
- [178] Hanaor, D., Michelazzi, M., Veronesi, P., Leonelli, C., Romagnoli, M., & Sorrell, C. (2011). Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6), 1041-1047.
- [179] Vázquez, A., Hernandez-Uresti, D. B., Obregón, S., (2016), *Appl. Surf. Sci.*, 386, 412-417.
- [180] Choi, Y. J., Mohamed, H. O., Park, S. G., Al Mayyahi, R. B., Al-Dhaifallah, M., Rezk, H., ... & Chae, K. J. (2020). Electrophoretically fabricated nickel/nickel oxides as cost effective nanocatalysts for the oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(10), 5960-5970.
- [181] Liu, Q., Chen, Q., Zhang, Q., Xiao, Y., Zhong, X., Dong, G., ... & Diao, X. (2018). In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(3), 646-653.
- [182] Porcheras, I., & Bertran, E. (2001). Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation. *Thin Solid Films*, 398, 41-44.
- [183] He, Y., Li, T., Zhong, X., Zhou, M., Dong, G., & Diao, X. (2019). Lattice and electronic structure variations in critical lithium doped nickel oxide thin film for superior anode electrochromism. *Electrochimica Acta*, 316, 143-151.
- [184] Wang, K. H., Yoshida, M., Ikeuchi, H., Watanabe, G., Lee, Y. L., Hu, C. C., & Kawai, T. (2020). Effects of electrolyte pH on the formation of nickel oxide films and the corresponding electrochromic properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 110, 34-40.
- [185] Lupo, C., Eberheim, F., & Schlettwein, D. (2020). Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices. *Journal of Materials Science*, 55(29), 14401-14414.

- 
- [186] Luo, Z., Liu, L., Yang, X., Luo, X., Bi, P., Fu, Z., ... & Yi, Y. (2020). Revealing the charge storage mechanism of nickel oxide electrochromic supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 12(35), 39098-39107.
- [187] Passerini, S., Scrosati, B., & Gorenstein, A. (1990). The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(10), 3297.
- [188] Wen, R. T., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2014, November). Electrochromic performance of Ni oxide thin films intercalated with Li<sup>+</sup> ions. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 559, No. 1, p. 012006). IOP Publishing.
- [189] Dong, D., Djaoued, H., Vienneau, G., Robichaud, J., Brown, D., Brüning, R., & Djaoued, Y. (2020). Electrochromic and colorimetric properties of anodic NiO thin films: Uncovering electrochromic mechanism of NiO. *Electrochimica Acta*, 335, 135648.
- [190] Xiao, Y., Zhong, X., Guo, J., Zhou, C., Zuo, H., Liu, Q., ... & Diao, X. (2018). The role of interface between LiPON solid electrolyte and electrode in inorganic monolithic electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 260, 254-263.
- [191] Gies, M., Michel, F., Lupó, C., Schlettwein, D., Becker, M., & Polity, A. (2021). Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition. *Journal of Materials Science*, 56(1), 615-628.
- [192] Kumar, K. N., Shaik, H., Gupta, J., Sattar, S. A., Jafri, R. I., Pawar, A., ... & Nithya, G. (2022). Sputter deposited tungsten oxide thin films and nanopillars: Electrochromic perspective. *Materials Chemistry and Physics*, 125706.
- [193] Wang, L., Liu, Y., Han, G., & Zhao, H. (2022). Controllable synthesis of hexagonal WO<sub>3</sub> nanorod-cluster films with high electrochromic performance in NIR range. *Journal of Alloys and Compounds*, 890, 161833.
- [194] Shi, Y., Sun, M., Zhang, Y., Cui, J., Shu, X., Wang, Y., ... & Wu, Y. (2020). Rational design of oxygen deficiency-controlled tungsten oxide electrochromic films with an exceptional memory effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(29), 32658-32665.
- [195] Choi, D., Son, M., Im, T., Ahn, S. H., & Lee, C. S. (2020). Microstructure control of NiO-based ion storage layer with various sized NiO particles to evaluate the electrochromic performance. *Materials Chemistry and Physics*, 249, 123121.
- [196] Zhan, X., Gao, F., Zhuang, Q., Zhang, Y., & Dang, J. (2022). Two-dimensional porous structure of V-doped NiO with enhanced electrochromic properties. *ACS omega*.
- [197] Jin, S., Wen, S., Li, M., Zhong, H., Chen, Y., & Wang, H. (2020). Effect of the grain size on the electrochromic properties of NiO films. *Optical Materials*, 109, 110280.
- [198] Park, K. W., Song, Y. J., Lee, J. M., & Han, S. B. (2007). Influence of Pt and Au nanophases on electrochromism of WO<sub>3</sub> in nanostructure thin-film electrodes. *Electrochemistry communications*, 9(8), 2111-2115.
- [199] Wang, Y., Zeng, J., Zhou, Z., Shen, G., Tang, T., Sagar, R. U. R., & Qi, X. (2022). Growth of a high-performance WO<sub>3</sub> nanofilm directly on a polydopamine-modified ITO electrode for electrochromism and power storage applications. *Applied Surface Science*, 573, 151603.
- [200] Kumar, K. N., Shaik, H., Pawar, A., Chandrashekar, L. N., Sattar, S. A., Nithya, G., ... & Reddy, G. A. (2021). Effect of annealing and oxygen partial pressure on the RF sputtered WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic applications. *Materials Today: Proceedings*.
- [201] Perez, I., Faudoa, J. C. M., Acuña, J. R. A., & Galindo, J. T. E. (2021). Influence of lithium interstitial doping on the optoelectronic properties of NiO and WO<sub>3</sub>. *Computational Materials Science*, 190, 110248.