

DAIANE FOSSATTI

**DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO HÍBRIDO CONSTITUÍDO POR
POLIANILINA SULFONADA E V_2O_5**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Regina Maria Queiroz de Mello

CURITIBA

2006

TERMO DE APROVAÇÃO

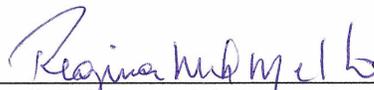
**DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO HÍBRIDO CONSTITUÍDO POR POLIANILINA
SULFONADA E V2O5**

por

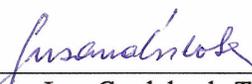
DAIANE FOSSATTI

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

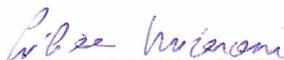
Orientador:



Prof. Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello
Dept^o de Química – UFPR



Prof. Dr^a. Susana Ines Cordoba de Torresi
Instituto de Química - USP



Prof. Dr^a. Liliana Micaroni
Dept^o de Química – UFPR

Curitiba, 20 de abril de 2006.

*Dedico esta dissertação, em especial, a minha
mãe Vera e a minha segunda família Alceu e
Lucélia, pelo amor, incentivo e dedicação
prestados a mim.*

AGRADECIMENTOS

A Prof^a Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello pela orientação, ensinamentos, compreensão, paciência e pelas valiosas discussões;

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros: Emerson da Costa Rios, Sérgio Humberto Domingues, Martina C. Reis, Rodrigo Santos, Cláudio Eloi e Leandro Tosta, aos quais sou grata pelo acolhimento e principalmente pela amizade e colaboração, e também as colegas que passaram pelo laboratório neste período: Alessandra B. Berton e Francielly C. Charan;

A Prof^a Dr^a. Jaísa Rodrigues Soares e a doutoranda Dayane Mey Reis que gentilmente disponibilizaram seu tempo e concederam o V₂O₅;

Aos amigos Carla Daniele Canestraro pelas medidas de AFM e Wilson J. Silva pelas medidas elétricas;

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen e aos seus alunos por terem colaborado disponibilizando equipamentos para algumas análises;

À Prof^a Dr^a. Liliana Micaroni e à Prof^a. Dr^a. Adriane Rosário membros da banca de avaliação da minha qualificação, pelas valiosas sugestões e questões levantadas visando a melhoria da qualidade do meu trabalho;

À Prof^a Dr^a. Susana I. Córdoba Torresi e à Prof^a. Dr^a. Liliana Micaroni, por aceitarem compor a banca de avaliação de defesa;

Aos amigos que conheci durante o mestrado pela amizade e por toda a experiência transmitida e de grande valia para a realização deste trabalho: Rafael Marangoni e Geraldo R. Fridermann;

A minha mãe que sempre foi meu porto seguro, pelo incentivo a confiança e principalmente o amor dedicado a mim em todas as etapas da minha vida;

Aos meus pais “emprestados” Alceu e Lucélia Barros de Sant’anna que foram os maiores incentivadores para a realização dessa dissertação, os quais sempre me acolheram com uma palavra de carinho;

As minhas sobrinhas Jheneffer e Taynara R. Maria que sempre me dão força para continuar lutando;

Ao meu namorado Diogo Gasperin pelo amor, pelas palavras de incentivo constante, paciência, e compreensão nos momentos de ausência;

A minha amiga Cristiane Marchese Recuero a qual tenho muito carinho e que foi muito importante para me dar força e apoio para conseguir concluir este trabalho;

Aos meus amigos que foram muito importantes durante todo a minha permanência em Curitiba pelo incentivo e paciência na conclusão deste mestrado: Luciana G. de Azevedo, Saul Embiruçu Neto, Eduardo Moutinho e Tiago Carvalho.

E a todas as pessoas que por acaso não foram citadas mas que de alguma forma me ajudaram para que a conclusão desse trabalho fosse possível.

A todos vocês, que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão dessa dissertação os meus mais sinceros agradecimentos!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Polímeros Condutores	1
1.2 Dispositivo Eletrocromico.....	6
1.3 Óxidos de Metais de Transição.....	8
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1 Materiais, Reagentes e Soluções	13
3.2 Técnicas Utilizadas	16
3.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-VIS <i>in situ</i> dos filmes	16
3.2.2 Microscopia de Força Atômica	16
3.2.3 Medidas de Espessura	18
3.2.4 Medidas Elétricas	18
3.2.5 Difração de Raio-X.....	21
3.3 Metodologia	21
3.3.1 Preparação dos eletrodos de PANI e SPAN	21
3.3.2 Preparação dos eletrodos de V ₂ O ₅	22
3.3.3 Preparação do Eletrólito.....	25
3.3.4 Caracterização dos eletrodos.....	25
3.3.5 Montagem dos Dispositivos Eletrocromicos	26

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1	Comparação entre as propriedades electrocrômicas da PANI e da SPAN em meio não aquoso	28
4.1.1	Voltametria Cíclica da PANI e da SPAN	28
4.1.2	Resultados obtidos através da técnica UV-VIS <i>in situ</i>	31
4.1.2.1	Espectros de Absorção dos filmes de PANI e SPAN.....	33
4.1.3	Tempo de Resposta	38
4.1.4	Caracterização Electroelectroquímica.....	41
4.1.5	Microscopia de Força Atômica	45
4.1.6	Curvas Voltabsormétricas	48
4.2	Caracterização dos filmes poliméricos.....	53
4.2.1	PANI e SPAN	53
4.2.1.1	Voltametrias Cíclicas	53
4.2.1.2	Tempo de Resposta	54
4.2.1.3	Caracterização Electroelectroquímica	57
4.2.2	V ₂ O ₅	59
4.2.2.1	Voltametria Cíclica	59
4.2.2.2	Espectros de Absorção.....	61
4.2.2.3	Tempo de Resposta	62
4.2.2.4	Caracterização Electroelectroquímica	64
4.3	Montagem e Caracterização do Dispositivo Electrocrômico.....	66
4.3.1	Caracterização do primeiro Dispositivo SPAN / V ₂ O ₅	67
4.3.2	Caracterização do segundo Dispositivo PANI / V ₂ O ₅	70
5	CONCLUSÃO.....	73
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Célula eletroquímica e eletrodos utilizados na síntese dos polímeros. ...	15
Figura 2 – Célula eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletroquímicos.	15
Figura 3 – Diagrama representativo do princípio do funcionamento da AFM	17
Figura 4 – (a) substrato de ouro (b) com filme polimérico depositado e contato elétrico de alumínio.....	19
Figura 5 – (a) Gráfico da tensão no Resistor (V_R) versus a tensão aplicada no conjunto amostra e resistor ($V_D + V_R$) obtido experimentalmente. (b) Gráfico I por V obtido após tratamento matemático do gráfico (a).	20
Figura 6 – Representação esquemática do precursor utilizado na síntese do V_2O_5 (Pri = - $CH(CH_3)_2$).	24
Figura 7 – Difratoograma de raio X de pó obtido para o V_2O_5 . Radiação Cu- K_{α} ; Si como padrão interno; 40 kV; 40 mA. Velocidade de varredura: $1^\circ/\text{min}$ (em 2θ).	24
Figura 8 – Esquema de um dispositivo electrocrômico (a = vidro, b = ITO, c = PANI ou SPAN, d = $LiClO_4$ / carbonato de propileno / PMMA, e = V_2O_5).	27
Figura 9 – Voltamograma cíclico da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em acetonitrila contendo $LiClO_4$ a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV/s}$	29
Figura 10 – Voltamograma cíclico da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em carbonato de propileno contendo $LiClO_4$ a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV/s}$	29
Figura 11 – Diagrama esquemático dos níveis de energia para os diferentes estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. (BC = banda de condução; BC = banda de valência), proposto por Huang & MacDiarmid ⁴⁶	32
Figura 12 – Mecanismos redox da polianilina, reproduzido da referência ⁴⁷	34
Figura 13 – Espectros de absorção da PANI (a) e da SPAN (b) em acetonitrila contendo $LiClO_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.	35
Figura 14 – Espectros de absorção da PANI (a) e da SPAN (b) em carbonato de propileno contendo $LiClO_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.	36

Figura 15 – Espectros de absorção dos filmes da PANI (a) e da SPAN (b), recém sintetizados (em preto) e ciclados em carbonato de propileno (vermelho) e em acetonitrila (verde) contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	37
Figura 16 – Espectrocronoamperometria dos eletrodos ITO/PANI e ITO/SPAN. (a) Salto duplo de potencial, (b) resposta ótica e (c) resposta elétrica em acetonitrila (preto) e em carbonato de propileno (vermelho) contendo LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $E_1 = 0,6 \text{ V}$ e $E_2 = -0,5 \text{ V}$, $t = 60$ segundos.....	40
Figura 17 – Variação da % eficiência coulômbica para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em acetonitrila (a) e em carbonato de propileno (b).....	41
Figura 18 – Variação da eficiência eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e de clareamento (η_{clar}) para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em acetonitrila (a) e em carbonato de propileno (b).....	42
Figura 19 – Comparação entre os voltamogramas da PANI (a) e da SPAN (b) antes (preto) e após (vermelho) os experimentos de cronoamperometria em carbonato de propileno contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV/s}$	44
Figura 20 – Microscopia de força atômica da PANI (a e b) e da SPAN (c e d) antes (a e c) e após (b e d) os experimentos espectrocronoamperométricos em acetonitrila.....	46
Figura 21 – Microscopia de força atômica da PANI (a e b) e da SPAN (c e d) antes (a e c) e após (b e d) os experimentos espectrocronoamperométricos em carbonato de propileno.....	47
Figura 22 – Comparação entre os perfis voltamétricos e voltabsormétricos em (a) $\lambda = 430 \text{ nm}$ e (b) $\lambda = 620 \text{ nm}$ da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila.	51
Figura 23 – Comparação entre os perfis voltamétricos e voltabsormétricos em (a) $\lambda = 430 \text{ nm}$ e (b) $\lambda = 620 \text{ nm}$ da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno.	52
Figura 24 – Voltamogramas cíclicos da PANI (a) e da SPAN (b) em carbonato de propileno / LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ nas seguintes velocidades de varredura: a) 10 mV/s ; b) 30 mV/s ; c) 50 mV/s e d) 100 mV/s	53
Figura 25 – Relação entre a corrente de pico anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura obtidas dos filmes de PANI (a) e SPAN (b) em meio de LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno.	54

Figura 26 – Voltametrias Cíclicas obtidas na ciclagem da SPAN em meio de LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ e carbonato de propileno.	55
Figura 27 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) da PANI em solução de LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em carbonato de propileno após aplicação de 1000 saltos de potencial. Os potenciais aplicados foram de -0,5 V e de 0,6 V por 20s cada um. Os primeiros ciclos estão em preto e os finais em vermelho.	56
Figura 28 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) da SPAN em solução de LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em carbonato de propileno após aplicação de 1000 saltos de potencial. Os potenciais aplicados foram de -0,5 V e de 0,6 V por 20s cada um. Os primeiros ciclos estão em preto e os finais em vermelho.	56
Figura 29 – Variação da % eficiência coulômbica (a) e da eficiência eletrocromica (b) de escurecimento (η_{esc}) e de clareamento (η_{clar}) para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em carbonato de propileno.	58
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos do V ₂ O ₅ em: a) 10 mV/s; b) 30 mV/s; c) 50 mV/s e d) 100 mV/s em carbonato de propileno / LiClO ₄ a 0,5 mol.L ⁻¹	60
Figura 31 – Espectros de Absorção do V ₂ O ₅ em solução de LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em carbonato de propileno obtidos com o eletrodo polarizado tomados de 100 em 100 mV. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos no gráfico e são: a) de 0,7 a 0,0 V e b) de -0,1 a -0,8 V.	62
Figura 32 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) do V ₂ O ₅ em solução de LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em carbonato de propileno. O potencial aplicado foi E ₁ = + 0,7 V (60 s) e E ₂ = -0,8 V (60 s) e foram feitos 180 saltos. Os primeiros estão em preto e os últimos em vermelho.	63
Figura 33 – Voltamograma cíclico do V ₂ O ₅ antes (preto) e após (vermelho) os experimentos de cronoamperometria em carbonato de propileno contendo LiClO ₄ a 0,5 mol.L ⁻¹ ; ν = 100 mV/s.	64
Figura 34 – Variação da % eficiência coulômbica (a) e da eficiência eletrocromica (b) de escurecimento (η_{esc} – em azul) e de clareamento (η_{clar} – em amarelo) para o V ₂ O ₅ em carbonato de propileno.	65
Figura 35 – Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) do dispositivo eletrocromico SPAN / V ₂ O ₅ . Os potenciais aplicados encontram-se inseridos no gráfico.	68

Figura 36 – Dispositivo electrocrômico constituído por SPAN/electrólito/ V_2O_5 em funcionamento. Potenciais aplicados: (a) $E = +1,0\text{ V}$ – forma escura e (b) $E = -1,5\text{ V}$ – forma clara.....	68
Figura 37 – Resposta ótica (a) e eléctrica (b) do dispositivo SPAN / V_2O_5 . Os potenciais aplicados foram de $-1,5\text{ V}$ por 10s e de $+1,0\text{ V}$ por 10s. Foram realizados 1000 saltos. As curvas em preto referem-se aos ciclos iniciais e as em vermelho referem-se aos ciclos finais.	69
Figura 38 – Memória ótica do dispositivo SPAN / V_2O_5 . Os potenciais aplicados foram de (a) $+1,0\text{ V}$ (b) $-1,5\text{ V}$	70
Figura 39 – Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) do dispositivo electrocrômico PANI / V_2O_5 . Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.	71
Figura 40 – Resposta ótica (a) e eléctrica (b) do dispositivo PANI / V_2O_5 . Os potenciais aplicados foram de $-1,5\text{ V}$ por 10s e de $+1,0\text{ V}$ por 10s. As curvas referem-se apenas aos ciclos iniciais.	72
Figura 41 – Memória ótica do dispositivo PANI / V_2O_5 . Os potenciais aplicados foram de (a) $+0,9\text{ V}$ e (b) $-1,5\text{ V}$	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos solventes apróticos em 25°C.	14
Tabela 2 – Potenciais referentes aos dois processos redox dos polímeros.	30
Tabela 3 – Correlação entre estado de oxidação, posição de bandas e coloração para a PANI em meio aquoso.	33
Tabela 4 – Correlação entre intervalos de potenciais aplicados e coloração observada para a PANI e a SPAN em meio de LiClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ em acetonitrila...	36
Tabela 5 – Correlação entre intervalos de potenciais aplicados e coloração observada para a PANI e a SPAN em meio de LiClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ em carbonato de propileno.	36
Tabela 6 – Condutividade da PANI e da SPAN em carbonato de propileno.	48

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas da polianilina sulfonada (SPAN) comparativamente à polianilina (PANI) em meio não aquoso, visando a confecção de um dispositivo eletrocromático.

As técnicas utilizadas na caracterização desses materiais foram: voltametria cíclica, cronoamperometria de duplo salto de potencial, espectroscopia UV-VIS, microscopia de força atômica, voltabsorograma cíclico derivativo e medidas elétricas. Estudos referentes ao solvente apontam melhor desempenho da SPAN em carbonato de propileno do que em acetonitrila. Esperava-se que, a SPAN, por ser um polímero auto-dopado, apresentasse eletrocromismo superior à PANI. Entretanto, após a quantificação das propriedades eletrocromáticas, através da estimativa dos parâmetros: eficiência coulômbica, eficiência eletrocromática, tempo de resposta e memória ótica, percebeu-se que os dois polímeros apresentaram características bastante semelhantes.

Filmes de V_2O_5 foram preparados a partir da hidrólise e condensação de um novo precursor alcoilado e as propriedades eletrocromáticas desses filmes foram estudadas de maneira análoga à realizada para os polímeros. Este material mostrou-se adequado para uso como contra-eletródo na montagem de um dispositivo eletrocromático à base de polianilina porque ele possui eletrocromismo complementar aos polímeros, ou seja, enquanto a PANI e a SPAN apresentam coloração anódica, filmes de V_2O_5 apresentam coloração catódica. A partir dessas caracterizações foram confeccionados dispositivos eletrocromáticos de polianilina sulfonada (SPAN) e de polianilina (PANI), ambos usando como contra-eletródo V_2O_5 . Após a construção e caracterização dos dispositivos ficou evidente o melhor desempenho da SPAN em relação a PANI, principalmente, no que diz respeito ao contraste ótico e ao tempo de vida. Em resumo, conclui-se que os procedimentos desenvolvidos nesse trabalho demonstraram a plena viabilidade da confecção de dispositivos eletrocromáticos que apresentam a SPAN como eletródo de trabalho e o V_2O_5 como contra-eletródo.

Palavras-chave: polianilina sulfonada, polianilina, pentóxido de vanádio, dispositivo eletrocromático, carbonato de propileno, acetonitrila.

ABSTRACT

Sulfonated polyaniline (SPAN) had its electrochemical and electrochromical properties studied in this work. Aiming the development of electrochromic devices, comparison between SPAN and polyaniline (PANI) in not aqueous media were carried out. The spectroscopic techniques used to characterize these materials were: cyclic voltammetry, double step potential chronoamperometry, UV-VIS spectroscopy, atomic force microscopy, derivative cyclic voltabsorptogram and electrical measurements. Our studies about the solvent effect points that SPAN showed a better performance in propylene carbonate than in acetonitrile. One expected that SPAN, by being an auto-doped polymer, had presented superior electrochromism behavior when compared to PANI. However, after the quantification of the electrochromic properties, through the estimative of the parameters such as coulombic and electrochromic efficiencies, switching time and optical memory, one perceived that both polymers showed very similar characteristics.

Films of V_2O_5 were prepared from hydrolysis and condensation of a new alkoxyated precursor and their electrochromics properties were studied in analogous way previously used to SPAN and PANI. This material revealed suitable for use as auxiliary electrode in an electrochromic device polyaniline based. It was possible because V_2O_5 shows complementary electrochromism to polymers, i.e., while the PANI and the SPAN present coloration in anodic regions, films of V_2O_5 are colored in cathodic potentials. Starting from these spectral behavior, one were made electrochromic devices of sulfonated polyaniline (SPAN) and polyaniline (PANI), using V_2O_5 as counter electrode. After performance tests, device based in SPAN showed better results in respect to the optic contrast and the cycle life in relation the PANI. In summary, it was seen that the procedures developed in this work had demonstrated the full viability to made electrochromic devices based in SPAN and V_2O_5 as work and auxiliary electrodes, respectively.

Key words: sulfonated polyaniline, polyaniline, vanadium pentoxide, electrochromic device, propylene carbonate, acetonitrile.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores representam uma fascinante classe de materiais poliméricos com propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas interessantes, tais como: estabilidade química, processabilidade, eletrocromismo, condutividade elétrica e reversibilidade em seus processos eletroquímicos, que os capacitam para diversas aplicações possíveis.

Estes materiais são comumente chamados de metais sintéticos (“Synthetic Metals”), pois podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos ¹.

De uma maneira geral, os polímeros condutores são caracterizados por apresentarem uma estrutura polimérica principal de elétrons π conjugados, e a capacidade de suportar um defeito de carga eletrônica deslocalizada. Esse defeito de carga é gerado pela remoção ou adição dos elétrons de caráter π para formar íons poliméricos ¹. Quando as cargas da cadeia são contra-balanceadas por íons do dopante o polímero obtém sua eletroneutralidade; este processo é chamado de dopagem, e muitas vezes é responsável pela característica condutora dos polímeros.

O modelo teórico mais usado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o de bandas, onde os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor

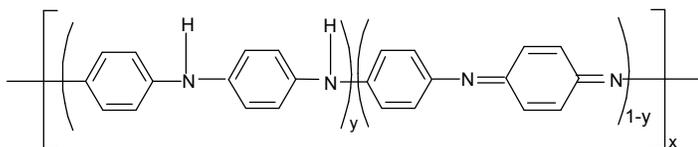
energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa proibida de energia chamada “gap”². A “energia do gap” (Eg) determina as propriedades óticas e elétricas desses materiais. Polímeros que apresentam $E_g \geq 3,0$ eV são opticamente transparentes ou fracamente coloridos quando desdopados e fortemente coloridos no seu estado dopado, exibindo bom contraste ótico e razoável tempo de resposta na mudança de cor. Ao contrário, os polímeros com $1,5 \leq E_g \leq 2,0$ eV são fortemente coloridos quando desdopados e fracamente coloridos no estado dopado³.

As variações espectrais dos polímeros condutores estão associadas aos diferentes níveis de dopagem, o que resulta na modificação de sua estrutura de bandas. Polímeros condutores podem variar eletroquimicamente entre os estados dopados e desdopados com alto contraste de cor e por isso constituem-se em materiais muito versáteis para vários tipos de aplicação tecnológica^{4,5,6,7}.

A polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química e térmica em condições ambientais, boa processabilidade, facilidade de polimerização, baixo custo e suas propriedades eletroquímicas de oxi-redução, que permitem o desenvolvimento de baterias e dispositivos eletrocromáticos¹.

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que apresenta o seguinte eletrocromismo: amarelo pálido – verde – azul – púrpura. Suas propriedades eletrocromáticas foram intensivamente estudadas em meio aquoso^{4,8,9} mas poucos trabalhos referem-se ao meio não aquoso.

A PANI tem a fórmula geral dada por ¹:



onde y e $(1-y)$ representam as unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor assumido por y define o grau de oxidação do polímero. Quanto maior o valor de y , mais reduzido está o polímero. Os principais estados de oxidação da polianilina ocorrem quando y for igual a 1; 0,5; e 0 e são designados pelos termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, respectivamente.

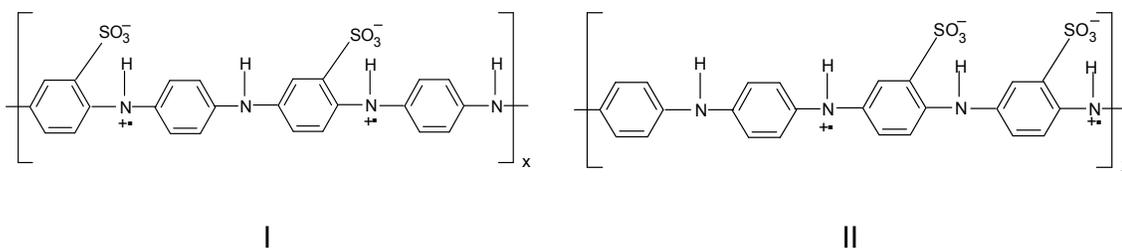
A polianilina pode ser sintetizada na forma de pó, utilizando um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação anódica da anilina sobre eletrodos de diferentes materiais inertes, dentre os quais muitos tipos já foram utilizados com sucesso: platina, carbono, ouro, aço inoxidável e vidro condutor recoberto com óxidos metálicos ¹.

Devido ao fato de que a PANI sob a forma de base de esmeraldina é somente solúvel em NMP (N-metil-2-pirrolidona), outras anilinas substituídas têm recebido grande atenção nos últimos anos uma vez que a síntese de PANI solúvel é essencial para facilitar o seu processamento.

Neste trabalho, levar-se-á em conta o estudo das propriedades eletrocromicas da polianilina sulfonada (SPAN) comparativamente à polianilina (PANI). A SPAN tem despertado grande interesse devido às suas propriedades físicas peculiares, fácil processabilidade e potenciais aplicações industriais ^{10,11}. Esse polímero, além de ser solúvel em meios aquosos básicos, é também suscetível à auto-dopagem. Ainda

devido à auto-dopagem, a SPAN pode ter melhores propriedades óticas e elétricas com relação à PANI ¹². Durante o processo eletroquímico de oxidação da PANI, a difusão dos contra-íons é sempre o passo determinante na resposta electrocrômica do polímero. Num polímero conjugado auto-dopado, como é o caso da SPAN, os contra-íons não são necessariamente os do meio no qual o polímero está imerso; eles podem ser originados do próprio polímero, levando a uma cinética de compensação de cargas mais rápida, característica importante num dispositivo electrocrômico.

Em 1990, J.Yue e A.J. Epstein realizaram a síntese química da SPAN ¹³. Tal síntese foi feita a partir da PANI na forma de base de esmeraldina, cuja sulfonação é feita através da adição de H₂SO₄ fumegante. De acordo com os autores, a análise elementar é consistente com as estruturas I e II:



Analisando-se a fórmula estrutural dos polímeros pode-se dizer que a SPAN difere da PANI apenas pela introdução do grupo -SO₃H substituído no anel.

A SPAN também pode ser obtida eletroquimicamente através da copolimerização entre anilina e ácido ortanílico (ácido o-aminobenzenossulfônico) ou entre anilina e ácido metanílico (ácido m-aminobenzenossulfônico). A polimerização eletroquímica do ácido ortanílico ou metanílico sem adição de anilina resulta na formação de oligômeros solúveis sem, portanto, ocorrer a formação de filme aderido ao eletrodo ^{14,15}.

Em princípio, a copolimerização por via eletroquímica oferece as seguintes vantagens sobre a síntese química ^{1,15}:

- Não necessita de agente oxidante e catalisador;
- Facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas;
- Facilidade de controle da composição e da estrutura morfológica do polímero através de ajustes nas condições de eletrodeposição;
- O polímero é formado diretamente sobre o eletrodo sob a forma de um filme fino.

Foi verificado na literatura ^{16,17} que o comportamento espectral UV-VIS da PANI e da SPAN é qualitativamente o mesmo e que ambas sofrem menor degradação em pHs mais elevados. Entretanto, em pHs pouco ácidos, a PANI perde a eletroatividade e a SPAN não. A pH 3, por exemplo, a SPAN pode passar dos estados de leucoesmeraldina (amarelo pálido), esmeraldina (verde) e pernigranilina (azul violeta) sem sofrer degradação.

De acordo com a literatura ¹⁸ as propriedades electrocrômicas da SPAN são melhores do que as da PANI em solução aquosa e não aquosa. Tal fato é decorrente da auto-dopagem ocasionada pela presença do grupo $-SO_3H$ no esqueleto do polímero.

Resultados obtidos por EQCM ^{16,17} (Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo) mostraram que, apesar da participação de ânions nos processos redox da SPAN não ser rigorosamente zero, este polímero pode ser considerado como um polímero preponderantemente trocador catiônico. Tal característica é bastante importante tendo em vista o uso da SPAN em baterias de lítio e em dispositivos eletroquímicos.

1.2 DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO

Um material eletrocrômico é um material cuja coloração varia de modo persistente e reversível através da aplicação de um campo elétrico. Os mais importantes exemplos de materiais eletrocrômicos são: óxidos de metais de transição, azul da prússia, “viologens” (compostos 4,4'-dipiridina), ftalocianinas, fulerenos, corantes e polímeros condutores ¹⁹. O grande interesse no desenvolvimento de materiais eletrocrômicos está na possibilidade de utilizá-lo na construção de dispositivos óticos com mudanças de cor perceptível aos olhos humanos ^{20,21,22,23}.

Dispositivos eletrocrômicos possuem importantes aplicações tecnológicas, podem ser chamados de janelas inteligentes quando sua função é controlar a passagem de luz ou de calor para um ambiente fechado, com o formato de uma janela comum. Os principais aspectos funcionais de dispositivos eletrocrômicos para aplicação na indústria arquitetônica e automotiva são a redução de luz e o controle de temperatura para o conforto térmico e visual. Além disso, podem ser usados como displays, porém, nesse caso, luz externa é requerida, pois esses sistemas não são emissores de luz ^{6,24}.

Um dispositivo eletrocrômico é essencialmente uma célula eletroquímica onde um eletrodo eletrocrômico é separado de um contra-eletrodo por um eletrólito conveniente (líquido ou sólido). A variação de cor ocorre como resultado do carregamento e descarregamento desta célula eletroquímica por pulsos de potencial²⁵. O dispositivo eletrocrômico, pode operar tanto no modo de transmissão quanto de reflexão. No primeiro caso, os eletrodos de trabalho e contra devem ser

de um material transparente e condutor. Os mais comuns são: óxido de índio e estanho (ITO), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de estanho (TO) depositados sobre vidro ou sobre PET (tereftalato de polietileno). Sobre um dos eletrodos, é depositado quimicamente ou eletroquimicamente, o material eletrocromico. Se o dispositivo estiver operando no modo reflexão, o contra-eletrodo pode ser qualquer material refletor que proporcione uma reação eletroquímica reversível. No entanto, para janelas eletrocromicas que operam em modo transmissão, o material a ser depositado sobre o vidro transparente condutor deve ser transparente e óticamente passivo ou apresentar eletrocromismo complementar⁵.

O eletrocromismo, assim como a eletroatividade, está associado à entrada/saída de portadores de carga da matriz polimérica⁵, portanto, em polímeros condutores, o fenômeno eletrocromico pode ser explicado pela modificação da estrutura eletrônica das bandas. A localização de cargas na cadeia polimérica, gerada pela dopagem, é favorecida energeticamente pelo caráter unidimensional do sistema. Essa localização cria os defeitos que produzem novos estados eletrônicos no “gap”, os quais permitem novas transições eletrônicas²⁶.

Para a operação de um dispositivo eletrocromico, alguns parâmetros na sua identificação e caracterização são importantes, tais como²⁷:

- **Contraste Eletrocromico:** é diferença da transmitância entre o estado colorido e o estado descolorido (ΔT) em um comprimento de onda específico, onde o material eletrocromico apresenta alto contraste ótico;
- **Eficiência Eletrocromica:** em essência, é determinada pela quantidade de carga inserida/extraída necessária para produzir a mudança ótica do material;

- Resposta Eletrocromica: tempo que o material leva para responder a um potencial e mudar de cor;
- Estabilidade: tempo de vida de um material eletrocromico, ou seja, quantos ciclos de clareamento e escurecimento o material apresenta sem perder o contraste eletrocromico;
- Memória Ótica: é definida como o tempo em que o material mantém sua coloração em circuito aberto depois de aplicado um potencial externo.

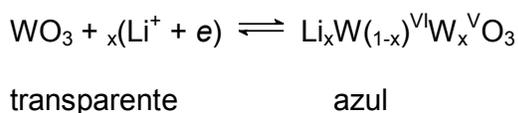
A tentativa de fazer materiais eletrocromicos mais estáveis e com maior contraste cromático tem resultado num notável aumento em patentes e artigos publicados, especialmente depois da introdução dos polímeros condutores nessa área ²⁸. A principal técnica para estudar os materiais eletrocromicos é a espectrocronoamperometria, a qual permite o monitoramento simultâneo da corrente e da absorvância, ou transmitância em um comprimento de onda específico, pela aplicação de um potencial. A caracterização desses materiais, ou mesmo de um dispositivo eletrocromico, pode ser feita utilizando a espectrocronoamperometria *in situ* ³.

1.3 ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

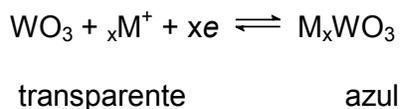
Entre os materiais eletrocromicos, os óxidos de transição, são sem dúvida, os mais explorados. Estes materiais podem sofrer alteração eletroquímica de um estado redox não estequiométrico a um estado que tenha uma intensa banda de absorção eletrocromica.

Quando o material electrocrômico é polarizado numa célula electroquímica, a variação de cor é correlacionada à inserção/extração de íons pequenos, por exemplo, lítio em meio não aquoso. Em óxidos de metais de transição, ocorre a modificação do estado de oxidação do cátion, ex: Ni(II) a Ni(III), W(VI) a W(V) acompanhada de modificações químicas: passagem de óxido a hidróxido, ou mesmo alterações cristalográficas ⁴. Dentre os dispositivos de grande área mais estudados merecem destaque os baseados em óxido de tungstênio ⁶ e vanádio.

O óxido de tungstênio (WO₃) teve seu electrocromismo estudado desde 1969²⁹, e até hoje é um dos óxidos mais estudados. No estado de oxidação W(VI) este óxido é transparente e sob redução electroquímica a W(V) ele apresenta coloração azul. Apesar de ainda haver controvérsias sobre o mecanismo detalhado de coloração, aceita-se que ocorre injeção/extração de elétrons e cátions (Li⁺, H⁺, etc) segundo a equação:



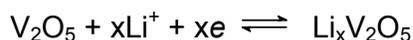
que também pode ser escrita de forma mais genérica como:



Indústrias na América do Norte, Japão e Europa estão envolvidas na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos. Como exemplo, pode-se citar janelas de automóveis constituídas por um dispositivo híbrido composto por PANI (polianilina) e WO₃ ³⁰.

O interesse no electrocromismo do pentóxido de vanádio (V₂O₅) tem aumentado com a descoberta de suas propriedades electrocrômicas. Além de ser

usado como contra-eletrodo em sistemas baseados na intercalação de Li^+ apresenta multieletrocromismo ³¹. O mecanismo eletrocromico do V_2O_5 pode ser considerado como um processo reversível de redução/oxidação acompanhado pela dupla injeção/extração de elétrons e íons Li^+ na matriz do óxido. A equação de redução que ocorre durante o processo é descrita como ³²:



Medidas de absorção ótica durante experimentos de voltametria cíclica mostraram que a coloração dos filmes de V_2O_5 mudam progressivamente durante os ciclos redox. As cores eletrogeradas são: amarelo, verde e azul sob redução, este processo é altamente reversível e a mudança de cor ocorre em poucos segundos depois de aplicado um potencial ³³.

As propriedades eletroquímicas e óticas dos filmes de óxido de transição estão diretamente relacionadas com as suas propriedades químicas e físicas, por isso, diferentes métodos de deposição utilizados na fabricação de filmes finos de óxidos metálicos podem resultar em grandes modificações das suas propriedades. Geralmente os métodos na preparação dos filmes são classificados como, processos a seco e em via úmida. Os processos a seco incluem a evaporação à vácuo, “sputtering”, deposição química a vapor e oxidação térmica (CVD), já os processos em via úmida incluem, “dip-coating” e “spin-coating” de alguns precursores, quase sempre reagentes sol-gel ³⁴.

De todas as técnicas o processo sol-gel, o qual consiste na hidrólise e condensação de precursores moleculares, merece destaque por ser barato, simples

e produzir filmes finos de diferentes composições sobre uma grande variedade de substratos.

Muitos métodos para preparar os filmes de V_2O_5 são estudados. A hidrólise e a condensação de vanadatos ou alcóxidos de vanádio são consideradas as mais comuns ³⁵. Filmes finos têm sido preparados pelo processo sol-gel sobre diferentes substratos. Gels de óxido de vanádio podem ser sintetizados a partir de ácido vanádico ou alcóxido de vanádio. A natureza química, a estrutura e as propriedades dos materiais podem ser completamente diferentes ³⁶.

Óxidos de vanádio sintetizados através de alcóxidos de vanádio ($VO(OR)_3$) exibem ótimas propriedades eletrônicas e iônicas ³⁷, portanto podem ser usados para produzir filmes finos que tenham sua aplicabilidade em dispositivos eletrocromáticos.

Neste estudo, filmes de V_2O_5 foram preparados a partir da hidrólise e condensação do precursor $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$, e as propriedades eletrocromáticas desses filmes foram investigadas.

A estabilidade e a relativa mudança nas propriedades óticas fazem do V_2O_5 um candidato ideal na construção de dispositivos eletrocromáticos. Sua coloração catódica e o eletrocromismo complementar à SPAN e à PANI tornam esse óxido um material excelente como contra-eletrodo, sendo utilizado neste trabalho para construção de dispositivo eletrocromático.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Confeccionar um dispositivo electrocrômico de polianilina sulfonada (SPAN), usando como material complementar V_2O_5 que apresenta electrocromismo complementar ao da SPAN.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar electroquimicamente a SPAN e a PANI sobre ITO e fazer as caracterizações electrocrômicas desses materiais em acetonitrila e carbonato de propileno.

Estudar o electrocromismo do V_2O_5 apenas no solvente em que a resposta electrocrômica da SPAN for melhor.

Montar os seguintes dispositivos electrocrômicos: ITO/PANI/electrólito/ V_2O_5 /ITO e ITO/SPAN/electrólito/ V_2O_5 /ITO.

3 PARTE EXPERIMENTAL

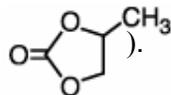
3.1 MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Os monômeros utilizados na síntese eletroquímica foram anilina e ácido metanílico (Aldrich). A anilina foi destilada a pressão reduzida e armazenada em frasco âmbar sob refrigeração. Os demais reagentes: ácido perclórico (Merck); perclorato de lítio (Aldrich), acetonitrila (J.T.Baker) e carbonato de propileno (Aldrich), todos de grau analítico, foram utilizados conforme recebidos. Na preparação das soluções eletrolíticas aquosas e na limpeza do material foi utilizada água purificada pelo sistema Milli-Q.

As células eletroquímicas utilizadas foram de vidro e com um único compartimento. Estas possuem uma tampa de Teflon com três orifícios para adaptar os eletrodos (trabalho, contra-eletrodo e referência).

A síntese dos polímeros foi realizada em meio aquoso (HClO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e utilizou-se como eletrodo de trabalho uma lâmina de vidro recoberto com ITO (óxido de índio e estanho). Apenas para as medidas elétricas foi usado vidro recoberto com ouro como eletrodo de trabalho. Foi usado grafite como contra-eletrodo e Ag/AgCl/KCl saturado como referência. A célula e os eletrodos utilizados na síntese dos polímeros são apresentados na Figura 1.

Para o estudo espectroeletroquímico o contra-eletrodo usado foi um fio de platina e o referência foi substituído por um fio de prata. O eletrólito usado foi LiClO_4

$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) ou em carbonato de propileno ()

A Tabela 1 (*) apresenta alguns parâmetros referentes aos solventes escolhidos. Analisando a Tabela 1 nota-se que as maiores diferenças apresentadas entre a acetonitrila e o carbonato de propileno são: a permissividade, a viscosidade e o ponto de ebulição. A partir disso, pode-se dizer que em termos de evaporação o carbonato de propileno demonstra ser um solvente melhor na construção de dispositivos eletrocromicos.

Tabela 1 – Propriedades dos solventes apróticos em 25°C.

Solvente	Abreviação	M g mol ⁻¹	ρ g cm ⁻³	V cm ³ mol ⁻¹	ϵ	η mPas	PE (°C)	PF (°C)
Acetonitrila	ACN	41,05	0,7768	52,848	35,78	0,3309	81,6	-43,8
Carbonato de Propileno	PC	102,09	1,1997	85,096	64,98	2,53	241,7	-54,5

M = massa molar; ρ = densidade; V = volume molar; ϵ = permissividade; η = viscosidade; PE = ponto de ebulição; PF = ponto de fusão.

(*) dados retirados do livro *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, autoria de Kosuke Izutsu. (Ed. Wiley, VCH, 2002)

A célula eletroquímica utilizada está apresentada na Figura 2.

As lâminas de ITO, usadas como eletrodo de trabalho, foram limpas e desgorduradas da seguinte maneira: as placas foram imersas numa solução de EXTRAN 5% e deixadas por 5 minutos em um banho de ultra-som, em seguida foram lavadas com água destilada e secas com papel absorvente.

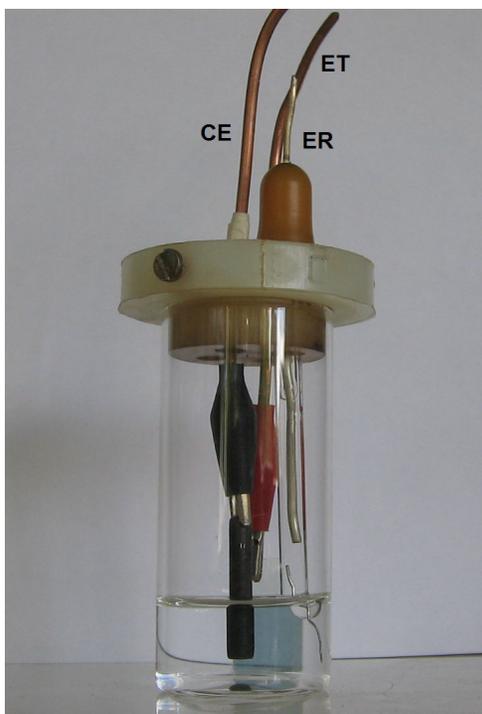


Figura 1 – Célula eletroquímica e eletrodos utilizados na síntese dos polímeros.



Figura 2 – Célula eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletroquímicos.

3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS

3.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-VIS *in situ* dos filmes

A espectroscopia UV-VIS *in situ* foi usada para investigar as propriedades óticas da PANI e da SPAN. Esta técnica foi escolhida por ser uma técnica simples e sensível ao grau de dopagem e às variações estruturais da cadeia dos polímeros.

As medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica foram feitas simultaneamente com a aquisição da absorvância em comprimento de onda fixo; as medidas potencioestáticas (eletrodo polarizado) foram feitas simultaneamente com a aquisição do espectro de absorção de 300 a 820 nm. Para essas medidas, a célula eletroquímica foi acoplada ao espectrofotômetro HP8452A e conectada ao potenciostato / galvanostato da Microquímica MQPG-01 com interface MQ112/8PG instalada num microcomputador e acionado através do programa MQPG.

3.2.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para verificar a estrutura morfológica dos polímeros antes e após os experimentos espectroeletroquímicos. O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica pode ser visto na Figura 3.

A amostra é posicionada sobre uma base piezoelétrica que devido à aplicação de tensões muda suas dimensões, fato esse que auxilia na análise da sua superfície. Sobre a amostra é baixada uma ponta de dimensões micrométricas que

varre a superfície a ser analisada, a posição desta varia conforme o relevo do material. As informações sobre a superfície são transmitidas da ponta para um fotodetector através de um feixe de raio laser que é refletido na haste que suporta a ponta, esta haste é conhecida como cantilever. As informações que chegam no fotodetector através do feixe de laser são interpretadas por um programa computacional que as converte na imagem com informações sobre a superfície a ser estudada.

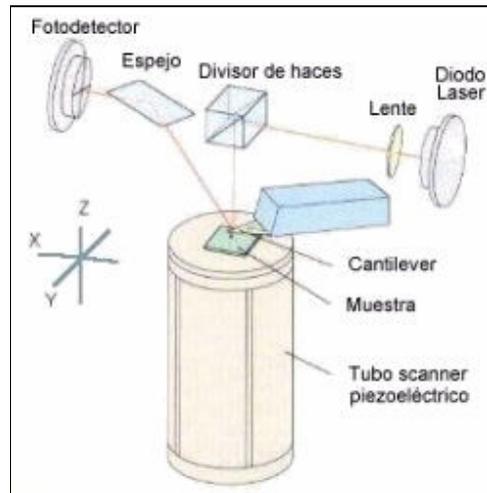


Figura 3 – Diagrama representativo do princípio do funcionamento da AFM ³⁸.

As medidas de AFM foram realizadas no microscópio de força atômica Shimadzu Modelo FPM-9500J3 do Departamento de Física da UFPR.

3.2.3 Medidas de espessura

As medidas de espessura foram feitas no laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da UFPR. Utilizou-se o perfilômetro Dectak da Veeco Instruments. Para medir a espessura são feitos riscos sobre a superfície do filme polimérico. O degrau formado entre o risco e a camada polimérica permite a determinação da espessura do filme.

3.2.4 Medidas Elétricas

Para as medidas elétricas, foram usados filmes de Au como substrato. A deposição³⁹ do filme de Au é feita sobre uma lâmina de vidro através da evaporação de uma pequena quantidade de metal, neste caso Au, colocado dentro de um filamento de tungstênio, que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. A lâmina de vidro é mantida sobre uma máscara metálica que bloqueia a passagem de vapor de Au em certas regiões, garantindo que o Au se deposite na região central da lâmina, como mostra a Figura 4 (a).

A eletrodeposição dos filmes poliméricos, PANI e SPAN, sobre substrato de ouro foram feitos conforme descrito na seção 3.3.1 (ver adiante).

Contatos elétricos de Al foram depositados sobre os filmes poliméricos, utilizando-se o mesmo processo de evaporação descrito acima e uma máscara vazada apropriada para se obter o contato na forma desejada, como mostra a Figura 4 (b).

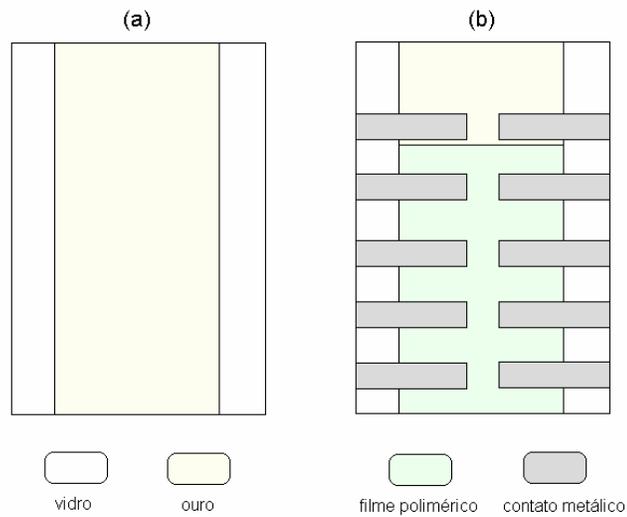


Figura 4 – (a) substrato de ouro (b) com filme polimérico depositado e contato elétrico de alumínio.

Para se estimar as resistências elétricas dos filmes poliméricos, gráficos da corrente que passa no dispositivo (I_d) em relação à tensão aplicada no dispositivo (V_d) foram feitos. Para sistemas que obedecem a lei de Ohm, a resistência pode ser calculada, uma vez que esta é o inverso do coeficiente angular da reta.

A variação de tensão para a obtenção dos gráficos I por V é feita por degraus³⁹, num circuito elétrico onde o resistor é ligado em série com a amostra e o conjunto resistor-amostra estão ligados em paralelo com a fonte de tensão. Todo o processo de medida é controlado por um programa que registra os valores inicial e final de tensão, isto é, os valores da tensão aplicada ao sistema ($V_d + V_R$) e a tensão no resistor (V_R). A tensão na amostra (V_d) é obtida, subtraindo-se a tensão no resistor da tensão aplicada ao sistema ($V_d + V_R$). O valor da corrente elétrica que circula na amostra é obtido dividindo-se a tensão no resistor pelo valor da resistência usada ($I_d = V_R/R$).

As medidas elétricas foram realizadas no Departamento de Física da UFPR com o auxílio de uma fonte programável Keithley modelo 230 acoplada a um multímetro Keithley modelo 196 conectados a um microcomputador com software específico para controle e registro dos parâmetros de tensão aplicada e tensão no resistor. O gráfico experimental obtido $V_{\text{resistor}} (R = 83\Omega)$ versus V_{aplicado} de um dos contatos estudados pode ser visto na Figura 5 (a) e sua transformação em I_d vs V_d pode ser visto na Figura 5 (b).

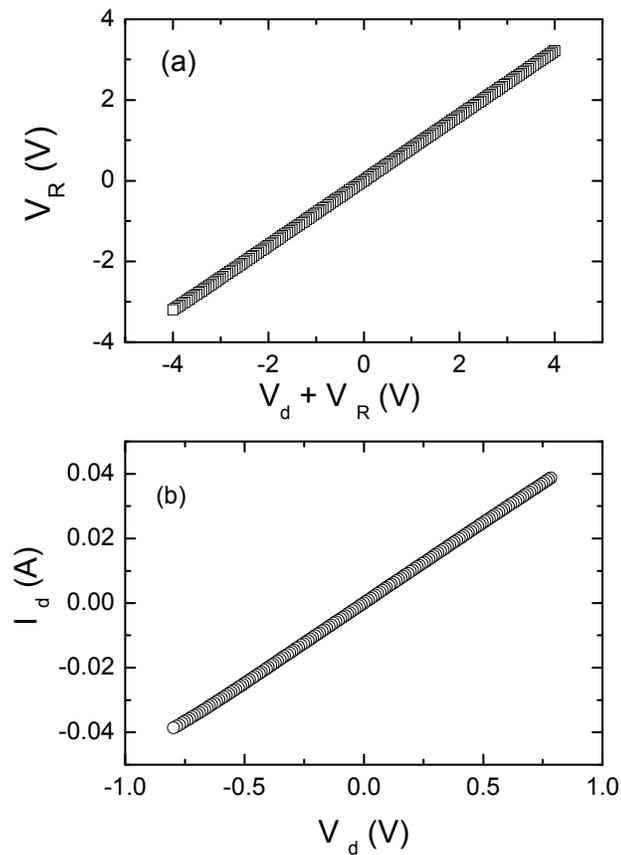


Figura 5 – (a) Gráfico da tensão no Resistor (V_R) versus a tensão aplicada no conjunto amostra e resistor ($V_D + V_R$) obtido experimentalmente. (b) Gráfico I por V obtido após tratamento matemático do gráfico (a).

3.2.5 Difração de Raio-X

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) obtido na forma de pó teve sua estrutura caracterizada através de medida de difração de raio-X (XRD). Tal medida foi realizada por um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000 com radiação incidente $Cu-K_{\alpha}$; Si como padrão interno; 40 kV; 40 mA. Velocidade de varredura: $1^\circ/mim$ (em 2θ).

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Preparação dos eletrodos de PANI e SPAN

Os filmes de polianilina (PANI) e polianilina sulfonada (SPAN) foram eletrossintetizados sobre eletrodos condutores transparentes (ITO), utilizando uma solução aquosa de $HClO_4$ $0,3 \text{ molL}^{-1}$ contendo $0,12 \text{ molL}^{-1}$ de anilina para sintetizar a PANI e $0,02 \text{ molL}^{-1}$ de anilina + $0,10 \text{ molL}^{-1}$ de ácido metanílico para sintetizar a SPAN. O crescimento eletroquímico dos filmes foi feito utilizando a técnica por onda quadrada. Essa é uma técnica de pulso de potencial onde o potencial é modulado por uma onda quadrada a partir de um valor onde não ocorre reação faradaica ($-0,15 \text{ V}$) a um potencial onde ocorre a oxidação anódica dos monômeros ($1,0 \text{ V}$). A frequência de modulação do potencial foi de $0,5 \text{ Hz}$.

Essa técnica possibilita um crescimento contínuo de filmes poliméricos que são de difícil eletrossíntese por técnicas mais usuais (galvanostática, potenciostática, etc) ⁴⁰. Utilizando este método os filmes apresentaram-se visualmente mais

homogêneos e foram obtidos mais rapidamente (PANI 10 minutos e SPAN 30 minutos) que pelas outras técnicas. Cumpre ressaltar que esse tempo foi o tempo necessário para que cada filme apresentasse aproximadamente 200 nm de espessura. Tal controle de espessura foi necessário para que a comparação entre as propriedades eletrocromicas entre os dois polímeros pudesse ser feita.

O crescimento eletroquímico dos filmes e as medidas voltamétricas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT30.

3.3.2 Preparação dos eletrodos de V_2O_5

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) utilizado neste trabalho foi preparado pela doutoranda Dayane Mey Reis, do laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A preparação do sólido foi feita da seguinte maneira: uma solução azul brilhante contendo 1,16 g (2,02 mmol) do precursor molecular $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$ ^{41,42} (Vide Figura 6) em 35 mL de $HOPr^i$ tratado foi preparada dentro de uma “glove-box”. Paralelamente, 29 mL de água deionizada foram purgados e desaerados pela passagem de $N_{2(g)}$ por 3h. Em seguida, a solução azul-brilhante foi retirada da “glove-box” e recebeu a adição da água desaerada, levando à formação imediata de uma suspensão marrom-escura. Essa suspensão foi aquecida a 55 °C sob atmosfera inerte. Após cerca de 42 h, a mistura adquiriu uma coloração verde-escura, que se manteve até que fossem completadas 50 h de reação. A suspensão verde-escura foi secada sob vácuo a 55°C por cerca de 12 h, formando um sólido verde-escuro. Esse sólido foi submetido a tratamento térmico por 2 h a 500°C em forno tubular com fluxo de argônio, levando

à formação do sólido V_2O_5 , o qual foi caracterizado por medidas de difração de raio-X.

Como pode ser visto na Figura 7, o resultado da análise do sólido por difratometria de raios-X de pó é concordante com a formação de V_2O_5 (JCPDS–41-1426, fase cristalográfica *Shcherbinaita*). Este óxido também pode ser obtido a 300 ou 400°C a partir do mesmo precursor, dependendo das condições experimentais do processamento sol-gel.

Os filmes de pentóxido de vanádio foram obtidos a partir de sóis preparados da seguinte forma: 0,5g de V_2O_5 foi dissolvido em 30,0 mL de uma solução de H_2O_2 a 15% sob agitação vigorosa. Uma solução marrom-avermelhada foi obtida. Após aquecimento em banho termostático a 80°C por 30 minutos, a solução tornou-se viscosa. Essa solução foi depositada por “spin-coating” sobre eletrodos de ITO ³², em seguida o material foi tratado termicamente, no forno EDGON-3P EDG Equipamentos, a 150°C durante 60 minutos, obtendo-se assim filmes parcialmente homogêneos e de coloração amarela. Na tentativa de se conseguir filmes de mesma espessura a deposição por “spin-coating” foi otimizada segundo alguns parâmetros, para um substrato de 2,5 cm², utilizou-se 700 µL de solução, adicionados de 100 em 100 µL, a 750 rpm durante um tempo de 10 segundos para cada deposição.

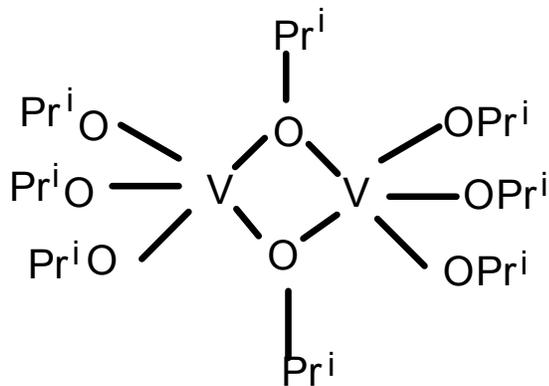


Figura 6 – Representação esquemática do precursor utilizado na síntese do V_2O_5 (Pri = - $CH(CH_3)_2$).

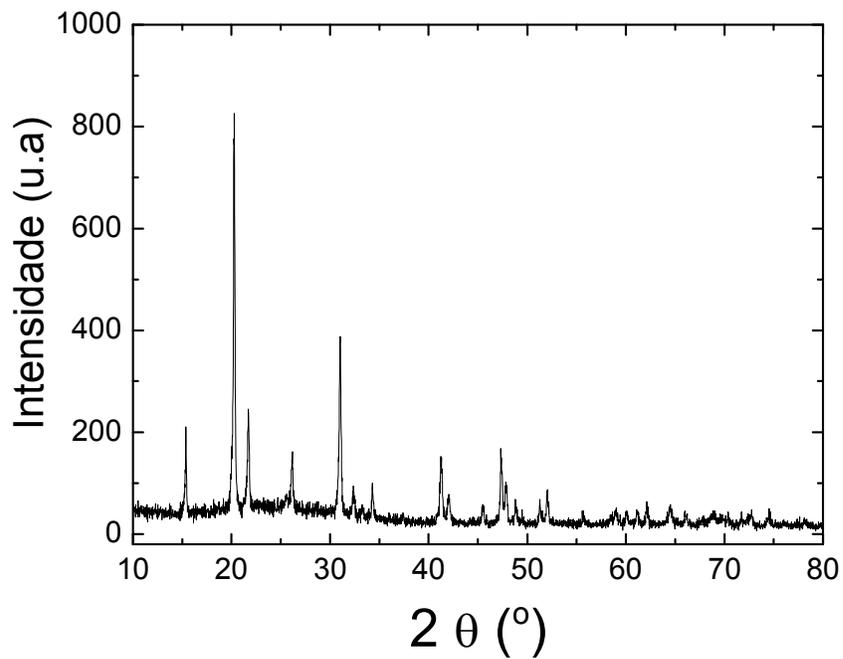


Figura 7 – Difratograma de raio X de pó obtido para o V_2O_5 . Radiação $Cu-K\alpha$; Si como padrão interno; 40 kV; 40 mA. Velocidade de varredura: $1^\circ/mim$ (em 2θ).

3.3.3 Preparação do Eletrólito

O eletrólito utilizado na caracterização dos filmes foi LiClO_4 a $0,5 \text{ molL}^{-1}$ em acetonitrila ou em carbonato de propileno. O eletrólito utilizado na confecção dos dispositivos eletrocromicos foi preparado de acordo com a literatura ⁴³. Primeiramente, preparou-se uma solução a $0,5 \text{ molL}^{-1}$ LiClO_4 em carbonato de propileno, e em seguida adicionou-se 10% de polimetilmetacrilato (PMMA). Devido à baixa solubilidade do PMMA em carbonato de propileno, essa solução foi agitada em banho de ultra-som durante 20 minutos, em seguida levada a uma placa aquecedora a 60°C . Após a secagem da solução um eletrólito gelatinoso é então obtido.

3.3.4 Caracterização dos eletrodos

A caracterização eletroquímica dos filmes de PANI, SPAN e V_2O_5 foi efetuada por voltametria cíclica.

Experimentos para estudar as variações espectrais associadas aos diferentes estados redox dos filmes também foram realizadas. Espectros de absorção na região UV-VIS foram monitorados em função do potencial aplicado.

Para estudar a estabilidade e verificar o tempo de resposta ótica, ou seja, o tempo transcorrido entre a aplicação do potencial elétrico e a mudança de coloração que este causa, os filmes poliméricos e os filmes de V_2O_5 foram submetidos a saltos duplos de potencial. A absorvância em função do tempo foi monitorada simultaneamente aos experimentos de espectrocronoamperometria.

Para verificar a morfologia dos filmes, medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas.

Além disso, a técnica DCVA (voltabsorograma cíclico derivativo) que consiste no cálculo da variação da absorvância em comprimento de onda fixo com relação ao tempo e/ou potencial, foi usada. Este método é útil porque elimina os problemas normalmente encontrados com as correntes capacitivas inerentes aos voltamogramas cíclicos. Foram obtidas as curvas voltabsormétricas de ambos os materiais a 330, 430 e 620 nm. Tais curvas devem, portanto, corresponder ao voltamograma cíclico, exceto que o efeito da corrente capacitiva não aparece na medida ótica.

3.3.5 Montagem dos Dispositivos Eletrocromicos

Antes da montagem dos dispositivos os filmes de PANI, SPAN e V_2O_5 foram ciclados (30 voltametrias cíclicas a 50 mV/s) em carbonato de propileno contendo $LiClO_4$ 0,5 molL⁻¹.

Dentro de uma “glove-box”, construída pelo Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da UFPR, 50 μ L do eletrólito gelatinoso foram depositados sobre os eletrodos de ITO/PANI e ITO/SPAN com área de 1,5 cm² cada. Nas bordas desses eletrodos foram adicionadas pequenas quantidades de adesivo vedante de silicone da marca Silastic, e o conjunto ITO/ V_2O_5 (área = 1,5 cm²) foi unido e pressionado sobre esses eletrodos, obtendo, respectivamente, dispositivos eletrocromicos da seguinte configuração:

ITO/PANI/eletrólito/ V_2O_5 /ITO e ITO/SPAN/eletrólito/ V_2O_5 /ITO. A Figura 8 ilustra o esquema dos dispositivos electrocrômicos confeccionados.

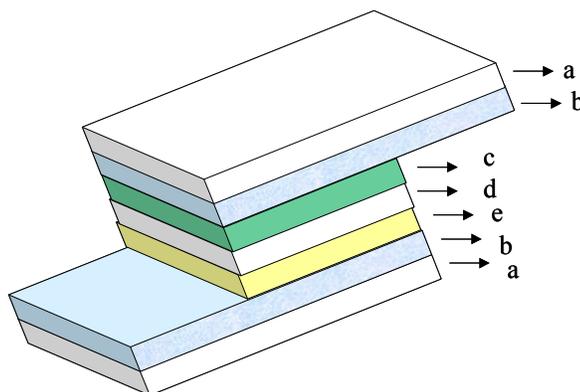


Figura 8 – Esquema de um dispositivo electrocrômico (a = vidro, b = ITO, c = PANI ou SPAN, d =LiClO₄ / carbonato de propileno / PMMA, e = V₂O₅).

Após a montagem, os dispositivos foram caracterizados por experimentos espectrocronoamperométricos de salto duplo de potencial e espectros de absorvância ou transmitância na região UV-VIS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DA PANI E DA SPAN EM MEIO NÃO AQUOSO

4.1.1 Voltametria Cíclica da PANI e da SPAN

As Figuras 9 e 10 apresentam os voltamogramas cíclicos da PANI e da SPAN durante o primeiro ciclo. Como pode ser visto, os polímeros apresentam picos redox similares, com alguns deslocamentos nos valores de potenciais. Esses picos são atribuídos aos mesmos processos de oxi-redução, característicos de polianilinas. Segundo Huang e cols.⁴⁴, o primeiro processo se refere a interconversão entre as formas leucoesmeraldina e esmeraldina, e o segundo par redox, que pode ser visto apenas em carbonato de propileno, está associado a interconversão entre as formas esmeraldina e pernigranilina.

Apesar da similaridade da resposta eletroquímica dos polímeros, houve uma mudança no perfil da voltametria do primeiro ciclo para o estado estacionário da SPAN. O estado estacionário foi alcançado aproximadamente depois de 30 ciclos para a SPAN e 10 ciclos para a PANI. Fato curioso é que os valores de corrente exibidos após alcançar esse estado são bem similares para ambos os polímeros. Esse aumento na altura do pico após varreduras sucessivas já foi reportado anteriormente para o compósito PANI – PSS (polianilina dopada com ácido p-estireno sulfônico), e foi explicado pelo aumento da área ativa sobre o eletrodo. Seguindo essa teoria, se a interação dos grupos sulfônicos com o eletrólito é capaz

de aumentar a eletroatividade do filme, então tal interação deve se refletir nas medidas de condutividade, como veremos mais adiante.

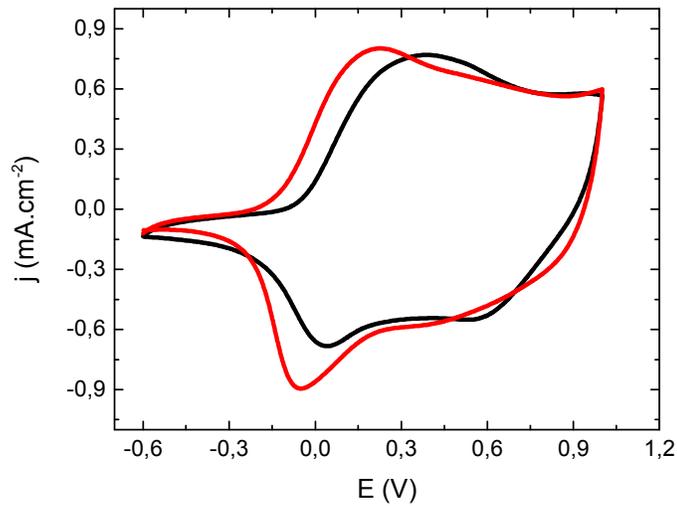


Figura 9 – Voltamograma cíclico da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em acetonitrila contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

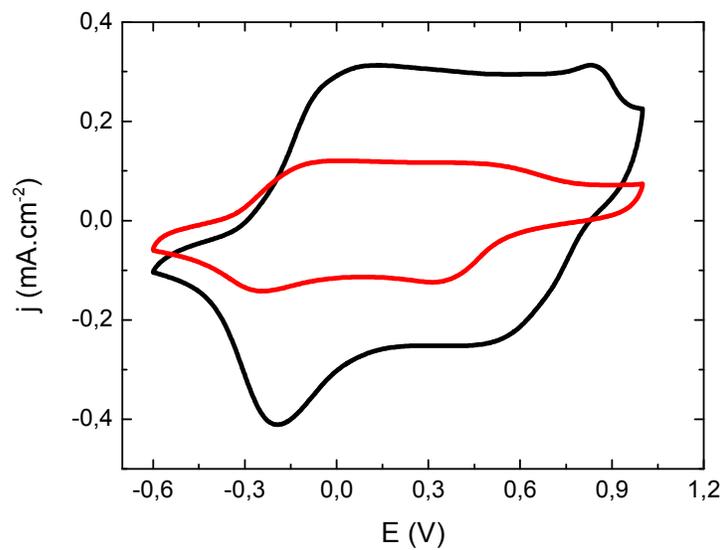


Figura 10 – Voltamograma cíclico da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em carbonato de propileno contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

A Tabela 2, a seguir, resume os valores de potenciais da PANI e da SPAN referentes a cada processo redox, em acetonitrila e em carbonato de propileno.

Tabela 2 – Potenciais referentes aos dois processos redox dos polímeros.

Solvente	Polímero	Primeiro processo redox		Segundo processo redox	
		Direção anódica	Direção catódica	Direção anódica	Direção catódica
Acetonitrila	PANI	0,35 V	0,035 V	-	0,60 V
	SPAN	0,20 V	-0,050 V	-	-
Carbonato de Propileno	PANI	0,00 V	-0,20 V	0,83 V	0,55 V
	SPAN	-0,10 V	-0,25 V	0,45 V	0,35 V

Comparando os dois voltamogramas e analisando a Tabela 2, nota-se que a SPAN apresenta uma proximidade maior dos potenciais de pico anódico e catódico, em meio não aquoso. Em meio aquoso tal fenômeno também foi observado e foi atribuído a uma cinética mais rápida do processo difusional de compensação de cargas na SPAN que na PANI ¹⁷.

Além do fato de que os dois picos anódicos são melhores definidos em carbonato de propileno do que em acetonitrila, nota-se que os valores dos potenciais de pico também variam com o tipo de solvente usado. Além disso, filmes da SPAN em carbonato de propileno exibiram valores de corrente bem inferiores aos da PANI, uma vez que ambos os polímeros foram sintetizados de modo a apresentarem aproximadamente 200 nm de espessura. Entretanto, após alguns ciclos, a área do voltamograma da SPAN sofreu um pronunciado aumento e os valores de corrente apresentados foram similares aos apresentados pela PANI no primeiro ciclo.

4.1.2 Resultados obtidos através da técnica UV-VIS *in situ*

Nesta etapa do estudo, serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao comportamento espectral da PANI e da SPAN sintetizados eletroquimicamente.

Diversos estudos UV-VIS *in situ* da PANI têm sido apresentados por diversos pesquisadores. Stilwell e Park ⁴⁵ mostraram que existem quatro diferentes espécies opticamente ativas nos filmes de PANI, que dependem diretamente do potencial aplicado: uma forma “leuco” absorvendo a 320 nm, um cátion radical a 440 nm, estados com elétrons livres localizados a 800 nm e uma forma quinóide absorvendo a 650 nm.

Resultados teóricos comprovam as transições eletrônicas da PANI, como pode ser visto no diagrama de níveis de energia proposto por Huang e MacDiarmid⁴⁶ apresentado na Figura 11.

Nesse diagrama pode ser visto que a PANI no seu estado reduzido apresenta uma transição π - π^* entre a banda ocupada de maior energia (banda a) e a banda desocupada de menor energia (banda x) a 318 nm. Quando o polímero é oxidado metade dos elétrons da banda a são removidos e causam uma desestabilização da mesma, fazendo com que sua energia se torne levemente maior. Assim, as transições da banda b e c à banda a (banda polarônica) são responsáveis, respectivamente, pelas absorções a 827 e 459 nm. Quando o polímero é posteriormente oxidado a banda a, não tendo mais elétrons, torna-se a banda desocupada de menor energia, e a absorção a 564 nm corresponde à transição da banda b à banda a.

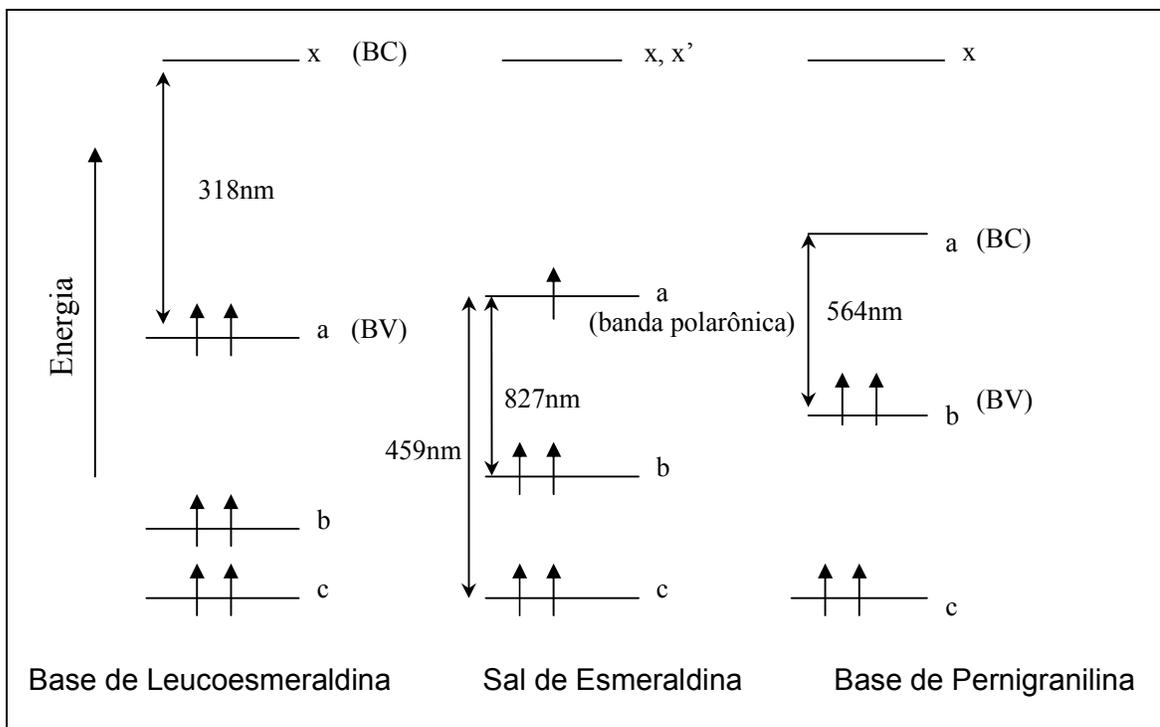


Figura 11 – Diagrama esquemático dos níveis de energia para os diferentes estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. (BC = banda de condução; BV = banda de valência), proposto por Huang & MacDiarmid⁴⁶.

A Tabela 3, a seguir, resume a localização das bandas que foram observadas na literatura para a PANI, em meio aquoso.

Para a SPAN, existe menor relato literário que para a PANI, que pode ser resumido no fato de que o grupo sulfônico produz efeitos estéricos e eletrônicos sobre o esqueleto da PANI¹⁷, o que resulta num deslocamento hipsocrômico das bandas, mas o eletrocromismo permanece o mesmo.

Tabela 3 – Correlação entre estado de oxidação, posição de bandas e coloração para a PANI em meio aquoso.

Estado de Oxidação	Posição das bandas	Coloração
Leucoesmeraldina	320 nm	Amarela
Esmeraldina	320, 450 e 850 nm	Verde
Pernigranilina	320 e 600 nm	Azul

Para a polianilina, sabe-se que a transição entre os estados leucoesmeraldina e esmeraldina é reversível, mas a passagem para o estado pernigranilina ocorre juntamente com a degradação do polímero em meio aquoso. Em meio não-aquoso, um intermediário estável azul pode ser obtido antes da formação irreversível da pernigranilina ⁴⁷. Tais mecanismos redox podem ser vistos na Figura 12.

4.1.2.1 Espectros de Absorção dos filmes de PANI e SPAN

Os polímeros condutores apresentam uma forte variação de cor em função do potencial aplicado. Para estudar as variações espectrais associadas aos diferentes estados de oxidação da PANI e da SPAN espectros de absorção na região UV-VIS foram monitorados em função do potencial aplicado ($-0,6 \text{ V} \leq E \leq 1,0 \text{ V}$) versus o pseudo-referência de prata, durante 100 segundos. Como o vidro é um material que absorve radiação ultravioleta, a janela espectral foi restringida entre 300 e 820 nm.

As Figuras 13 e 14 apresentam o comportamento espectral da PANI e da SPAN em acetonitrila e carbonato de propileno, respectivamente, em vários potenciais de polarização. Durante o processo de oxidação dos polímeros, observa-

se o aparecimento de uma banda com máximo de absorvância em $\lambda = 620$ nm, referente à coloração azul dos filmes poliméricos.

Nota-se que o comportamento espectral para ambos os polímeros é qualitativamente o mesmo, porém, pequenas diferenças relacionadas à posição das bandas podem ser observadas, como mostram as Tabelas 4 e 5.

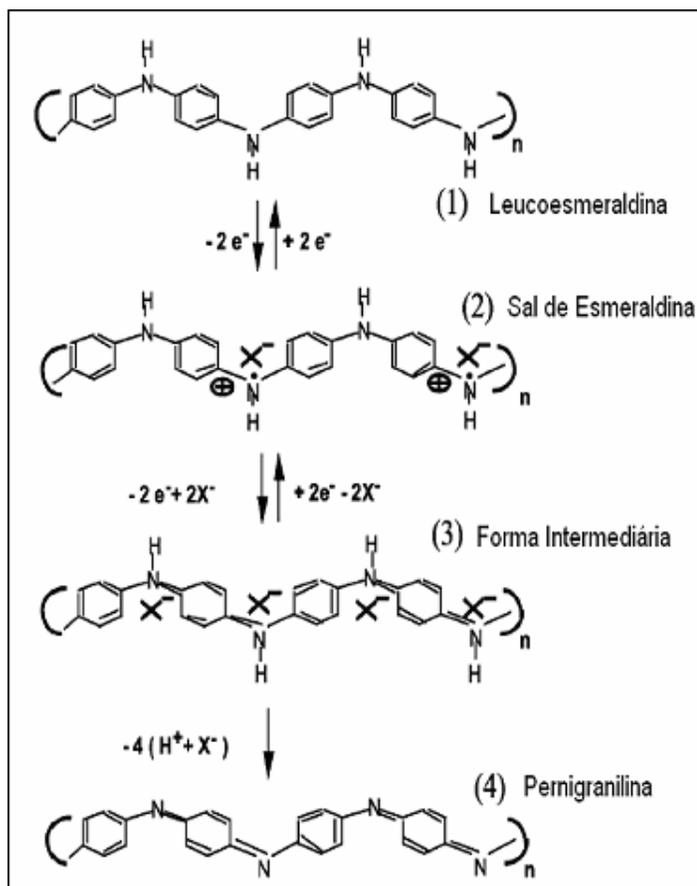


Figura 12 – Mecanismos redox da polianilina, reproduzido da referência ⁴⁷.

A primeira diferença que chama a atenção, são os valores de absorvância bem menores em acetonitrila do que em carbonato de propileno. Tal fato é curioso, porque todos os filmes foram sintetizados de modo a apresentar a mesma espessura, ou seja, todos estavam num intervalo de espessura de 185 a 210 nm.

Além disso, em acetonitrila (Tabela 4), pode-se observar o deslocamento das bandas da PANI para menores valores de comprimento de onda (maior energia) na SPAN. Este efeito é causado pela introdução do grupo $-\text{SO}_3^-$, que provoca um aumento no ângulo torsional existente entre os anéis adjacentes ¹⁷. A banda polarônica em 450 nm na PANI se encontra em 440 nm na SPAN, indicando uma maior energia do “gap” para a SPAN. O deslocamento da banda em 640 nm na PANI para 600 nm na SPAN indica uma conformação menos enovelada na PANI. Tais deslocamentos para menores comprimentos de onda confirmam dados previamente reportados na literatura ¹⁷.

Em carbonato de propileno (Tabela 5), pode-se observar que não há deslocamentos significativos das bandas de absorção entre os dois polímeros. Nesse caso, a interação do solvente com a SPAN deve anular os efeitos estéricos resultantes da introdução do grupo sulfônico.

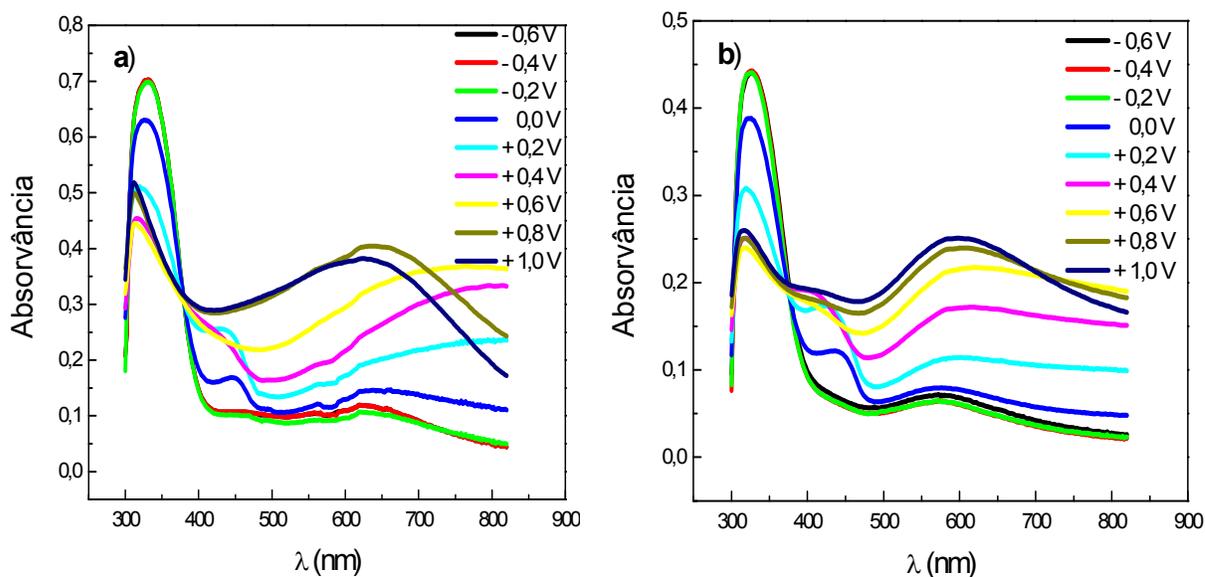


Figura 13 – Espectros de absorção da PANI (a) e da SPAN (b) em acetonitrila contendo LiClO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.

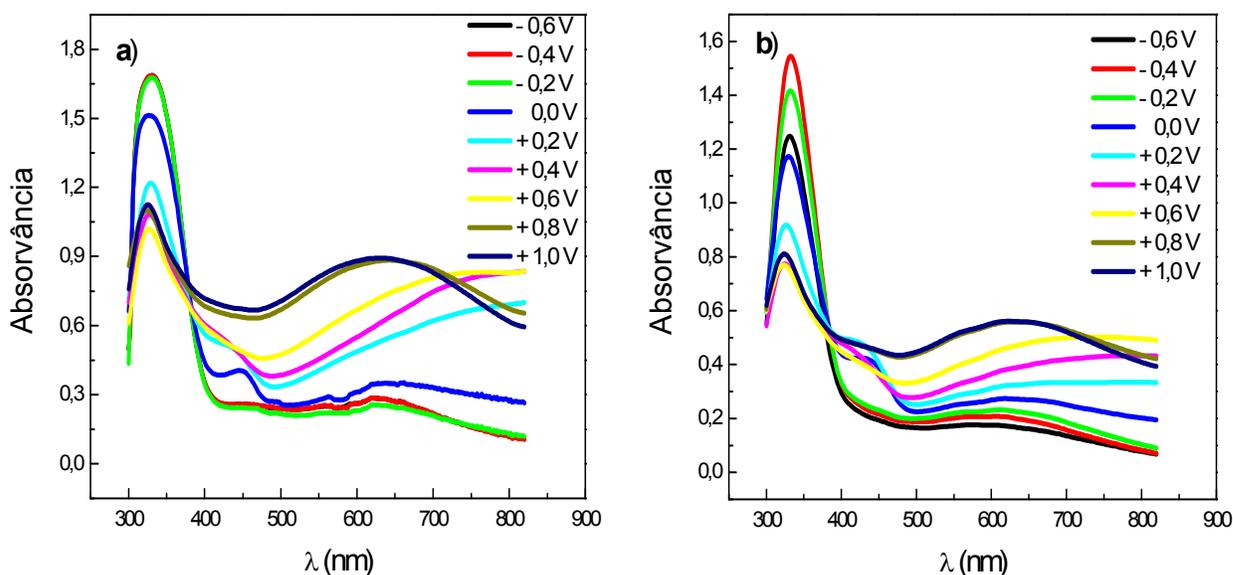


Figura 14 – Espectros de absorção da PANI (a) e da SPAN (b) em carbonato de propileno contendo LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.

Tabela 4 – Correlação entre intervalos de potenciais aplicados e coloração observada para a PANI e a SPAN em meio de LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Coloração	Intervalos de potenciais para a PANI / mV	Localização das bandas para a PANI / nm	Intervalos de potenciais para a SPAN / mV	Localização das bandas para a SPAN / nm
Amarela	-600 à -200	330	-600 à -200	326
Verde	0 à +200	326, 450 e >800	0 à +400	324, 440 e >800
Azul	+800 à 1000	312 e 640	+600 à 1000	315 e 600

Tabela 5 – Correlação entre intervalos de potenciais aplicados e coloração observada para a PANI e a SPAN em meio de LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno.

Coloração	Intervalos de potenciais para a PANI / mV	Localização das bandas para a PANI / nm	Intervalos de potenciais para a SPAN / mV	Localização das bandas para a SPAN / nm
Amarela	-600 à -200	330	-600 à -200	330
Verde	0 à +200	326, 450 e >800	0 à +200	328, 440 e >800
Azul	+800 à 1000	324 e 640	+600 à 1000	323 e 640

Tentando entender melhor o efeito do solvente, foram tomados os espectros *ex-situ* de ambos os polímeros recém-sintetizados e após a ciclagem necessária à obtenção de perfis voltamétricos estáveis (10 voltametrias cíclicas em acetonitrila e 30 voltametrias cíclicas em carbonato de propileno a 50 mV/s). Tais espectros podem ser vistos na Figura 15.

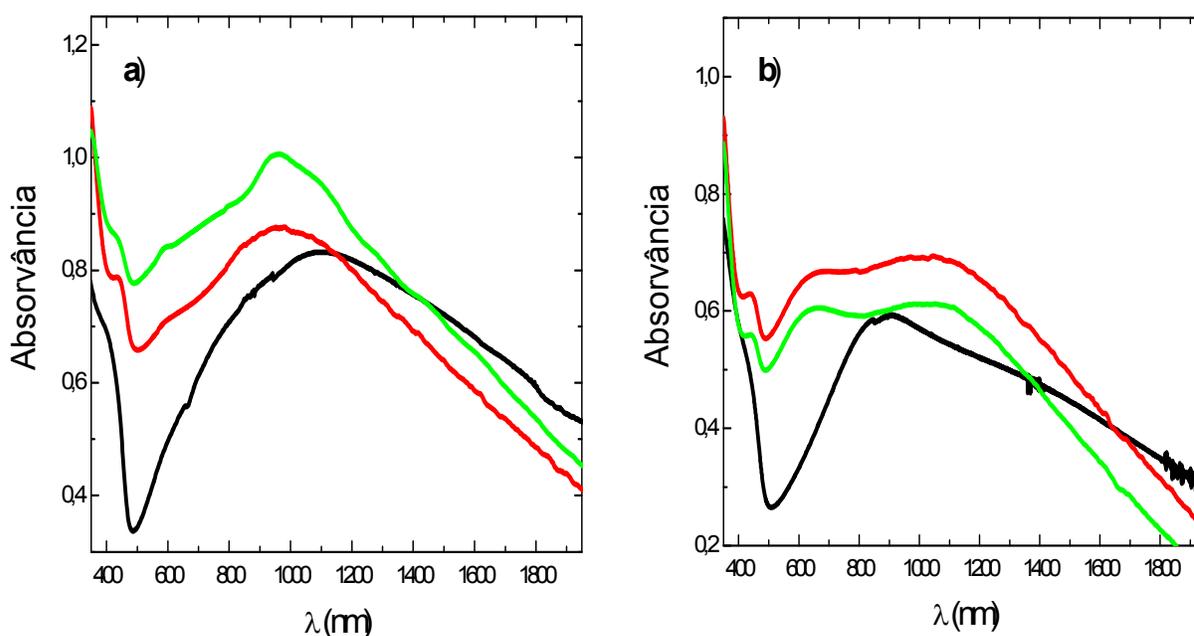


Figura 15 – Espectros de absorção dos filmes da PANI (a) e da SPAN (b), recém sintetizados (em preto) e ciclados em carbonato de propileno (vermelho) e em acetonitrila (verde) contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

Na Figura 15 observa-se claramente que para a PANI (a), ocorreu um deslocamento do pico a 1100 nm do filme recém-sintetizado para valores de menores comprimentos de onda, ou seja, para 950 nm tanto em acetonitrila quanto em carbonato de propileno. Isso é um indicativo de que ambos os solventes dificultaram a transição referente a esta banda. Por outro lado, fenômeno contrário ocorre com os filmes de SPAN (b), ou seja, filmes recém-sintetizados apresentam

comprimento de onda máximo a 890 nm e filmes ciclados em solventes orgânicos apresentaram maiores valores de comprimento de onda. Além disso, houve o aparecimento de uma nova banda referente à excitação eletrônica de anéis benzenóides a quinóides, indicando que a SPAN tende a se oxidar ao ar. Tais bandas encontram-se aproximadamente a 1050 e 650 nm em acetonitrila e em 1100 e 660 nm em carbonato de propileno. Assim, apenas com estes dados, podemos afirmar que o carbonato de propileno é um bom solvente para estudar o eletrocromismo da SPAN.

4.1.3 Tempo de Resposta

Para verificar o tempo de resposta ótica dos polímeros, que pode ser definido como o tempo em que a amostra leva para alterar sua coloração depois de aplicado um potencial anódico ou catódico ²⁷, experimentos de cronoamperometria com aquisição simultânea da absorvância a 620 nm foram realizados. Para essas medidas, o potencial foi fixado em +0,6 V (potencial de oxidação) e -0,5 V (potencial de redução) durante um tempo de 60 segundos para cada salto. Literatura recente ⁴⁸ define tempo de coloração (clareamento) como o tempo gasto para a transmitância diminuir (aumentar) para dois terços da diferença entre a transmitância de estado estacionário das formas clara (escura) e escura (clara).

A Figura 16 apresenta as propriedades óticas e elétricas dos polímeros em acetonitrila e em carbonato de propileno, respectivamente. Observa-se que, em acetonitrila, a PANI apresentou tempo de resposta de 2,6s para o escurecimento e de 1,5s para o processo de clareamento enquanto que a SPAN apresentou tempo

de resposta de 0,93s para o escurecimento e de 0,74s para o processo de clareamento.

Em carbonato de propileno a PANI apresentou 3,4s e 0,72s para escurecimento e clareamento, respectivamente. Entretanto, a SPAN apresentou resposta mais rápida que a PANI para o escurecimento 2,3s e não para o clareamento 1,55s. Como pode ser visto na Figura 16, à variação da transmitância (ΔT) e da resposta elétrica (valores de densidade de corrente apresentados) em acetonitrila parece ser melhor do que o carbonato de propileno. Assim, torna-se necessária uma caracterização espectroeletroquímica mais completa para definir-se o melhor solvente. Tais caracterizações serão vistas no item a seguir.

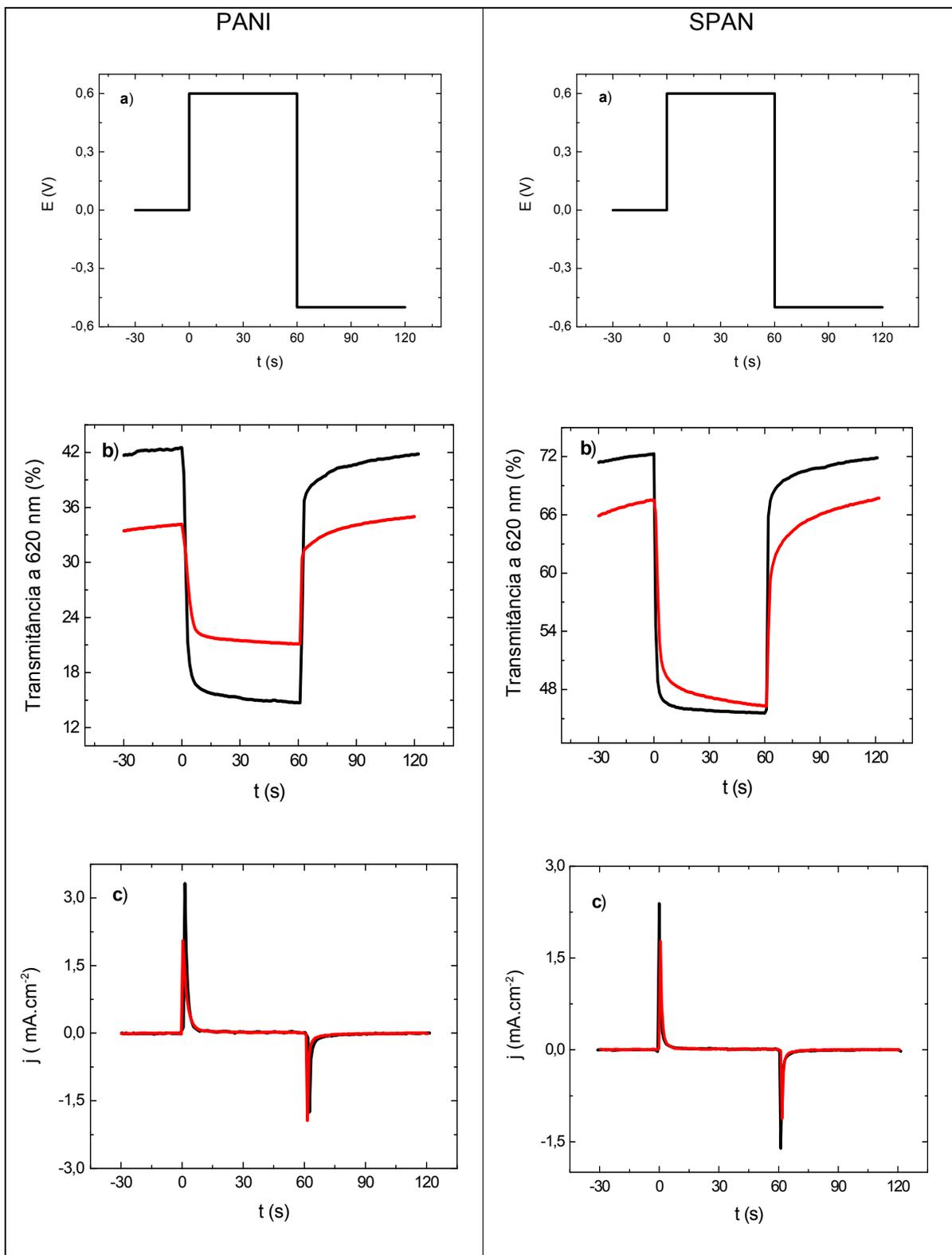


Figura 16 – Espectrocronoamperometria dos eletrodos ITO/PANI e ITO/SPAN. (a) Salto duplo de potencial, (b) resposta ótica e (c) resposta elétrica em acetonitrila (preto) e em carbonato de propileno (vermelho) contendo LiClO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$. $E_1 = 0,6 \text{ V}$ e $E_2 = -0,5 \text{ V}$, $t = 60$ segundos.

4.1.4 Caracterização Espectroeletróquímica

Visando estudar a estabilidade e calcular parâmetros electrocromicos, bem como estabelecer o melhor solvente, os filmes de PANI e SPAN foram submetidos a 180 saltos duplos de potencial em carbonato de propileno, sendo a absorvância monitorada em função do tempo. Os ciclos de cronoamperometria foram feitos fixando um tempo de 60 segundos para cada salto e o potencial foi fixado em +0,6 V, correspondente a forma oxidada (azul) e -0,5 V correspondente à forma reduzida (amarelo pálido) do filme polimérico. Procedimento idêntico foi repetido usando-se acetonitrila como solvente; entretanto, neste solvente, após 60 saltos os polímeros sofreram degradação e não foi possível calcular nenhum parâmetro devido aos baixos valores de corrente e de ΔT (variação da transmitância) apresentados. Tal procedimento permitiu o cálculo de alguns parâmetros conforme mostrado nas Figuras 17 e 18. Cumpre ressaltar que em acetonitrila foram usados os saltos 1, 30 e 60 e em carbonato de propileno foram usados os saltos 1, 60, 120 e 180.

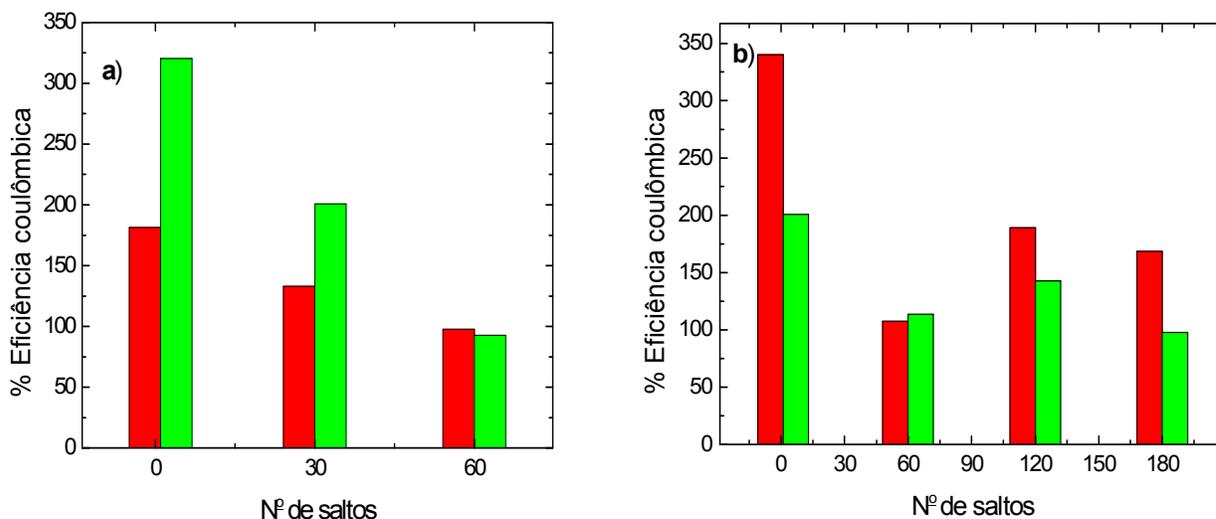


Figura 17 – Variação da % eficiência coulômbica para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em acetonitrila (a) e em carbonato de propileno (b).

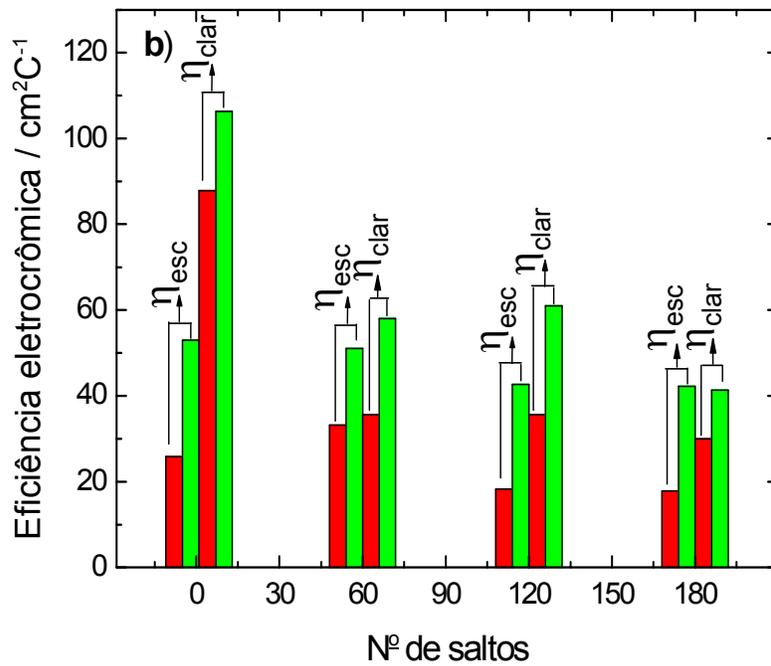
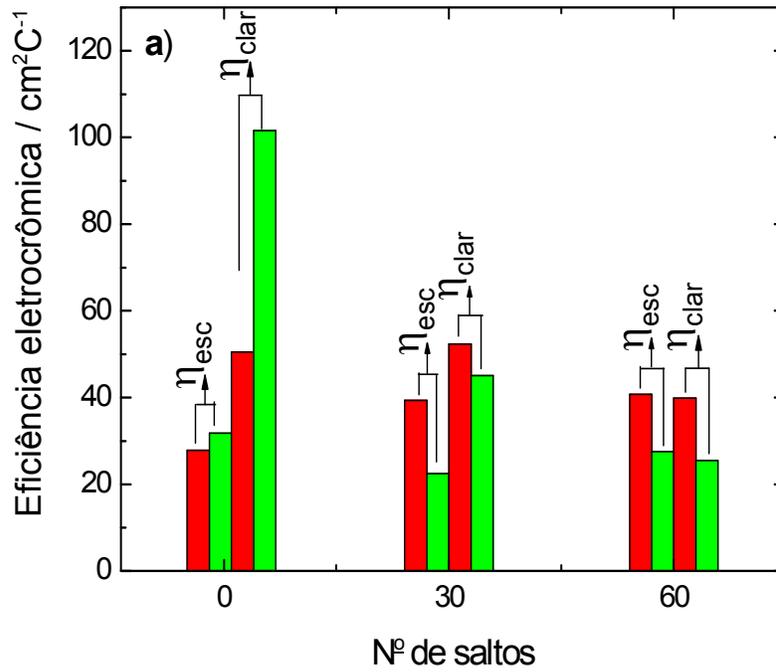


Figura 18 – Variação da eficiência electrocrômica de escurecimento (η_{esc}) e de clareamento (η_{clar}) para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em acetonitrila (a) e em carbonato de propileno (b).

A eficiência coulômbica (EC) é definida pela razão entre as cargas de oxidação e redução ($EC = Q_o / Q_r$). O comportamento ideal esperado para um material eletroativo é $EC = 100 \%$, ou seja, a carga consumida na oxidação é igual à carga consumida na redução⁵. Nota-se que em todos os casos estudados, exceto para o salto de número 60 em carbonato de propileno, a EC diminui com o aumento do número de saltos, fato que é bastante pronunciado na SPAN em acetonitrila. Além disso, observa-se que ambos os polímeros apresentaram valores bem distantes de 100% em ambos os meios.

A eficiência de coloração ou eficiência eletrocromica (η) é definida pela razão entre a variação ótica e a variação de carga, através da seguinte equação:

$$\eta = \frac{\Delta_{abs}}{Q}$$

onde, Q é a densidade de carga injetada correspondente à variação ótica ou variação de absorvância, Δ_{abs} . Os valores de Δ_{abs} foram obtidos a partir de medidas de variação de absorvância cinéticas, no comprimento de onda fixo 620 nm, realizadas durante saltos de potencial. Os valores de densidade de carga foram obtidos pela integração das curvas cronoamperométricas.

A Figura 18 apresenta os valores de η para o processo de escurecimento (oxidação) e para o de clareamento (redução). Em acetonitrila e em carbonato de propileno, a η diminuiu com o aumento do número de saltos. Além disso, pode-se observar que em acetonitrila a SPAN é um material de eletrocromismo pior do que a PANI, mas em carbonato de propileno ocorre justamente o inverso.

Além da cronoamperometria, foi utilizada a voltametria cíclica como técnica complementar ao estudo da estabilidade dos polímeros. Para isso, foram realizadas

voltametrias cíclicas antes e após os experimentos espectrocronoamperométricos, conforme pode ser visto na Figura 19. Foi observada uma diminuição da área dos voltamogramas cíclicos em todos os casos, exceto para a SPAN em carbonato de propileno. Nesse caso, curiosamente a voltametria apresentou área maior no final do experimento do que no início do experimento. Esse aumento da corrente pode estar relacionado ao aumento da área e/ou condutividade do polímero.

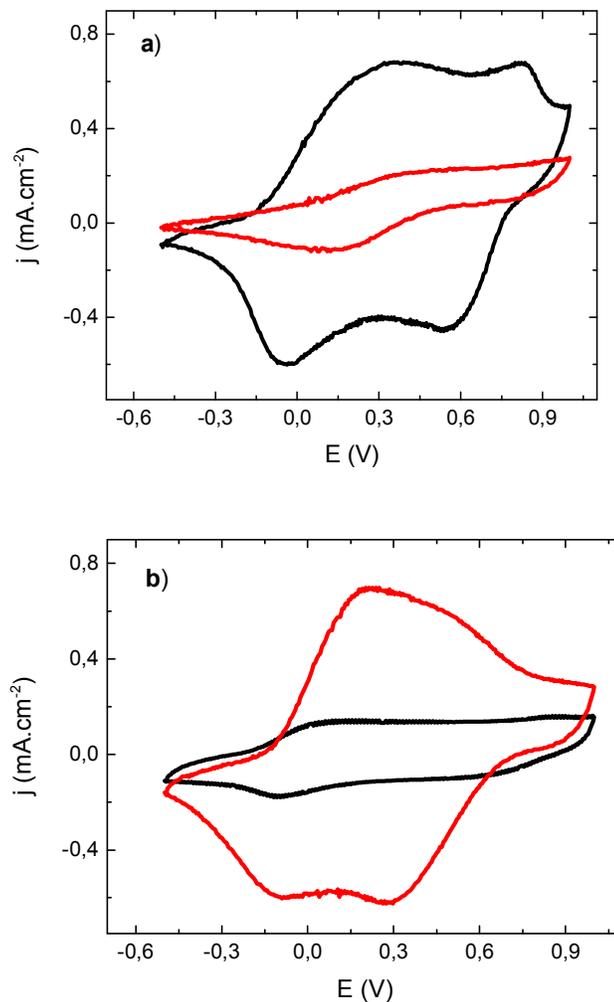


Figura 19 – Comparação entre os voltamogramas da PANI (a) e da SPAN (b) antes (preto) e após (vermelho) os experimentos de cronoamperometria em carbonato de propileno contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV/s}$.

4.1.5 Microscopia de força atômica

Visando averiguar se a causa do comportamento abordado no item anterior era morfológica, usou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM), conforme pode ser visto nas Figuras 20 e 21.

Analisando tais figuras, fica claro que ambos os polímeros sofreram grandes alterações morfológicas após o experimento de saltos de potencial. Porém, nota-se que na PANI, o aumento de espessura foi bem maior que o ocorrido na SPAN. Isso se deve ao fato que o balanço de cargas na PANI é feito por cátions e ânions e na SPAN é predominantemente feito por cátions. Assim, se o aumento de corrente pudesse estar relacionado à maior área superficial do filme polimérico, esse aumento deveria ocorrer na PANI e não SPAN, como observado experimentalmente.

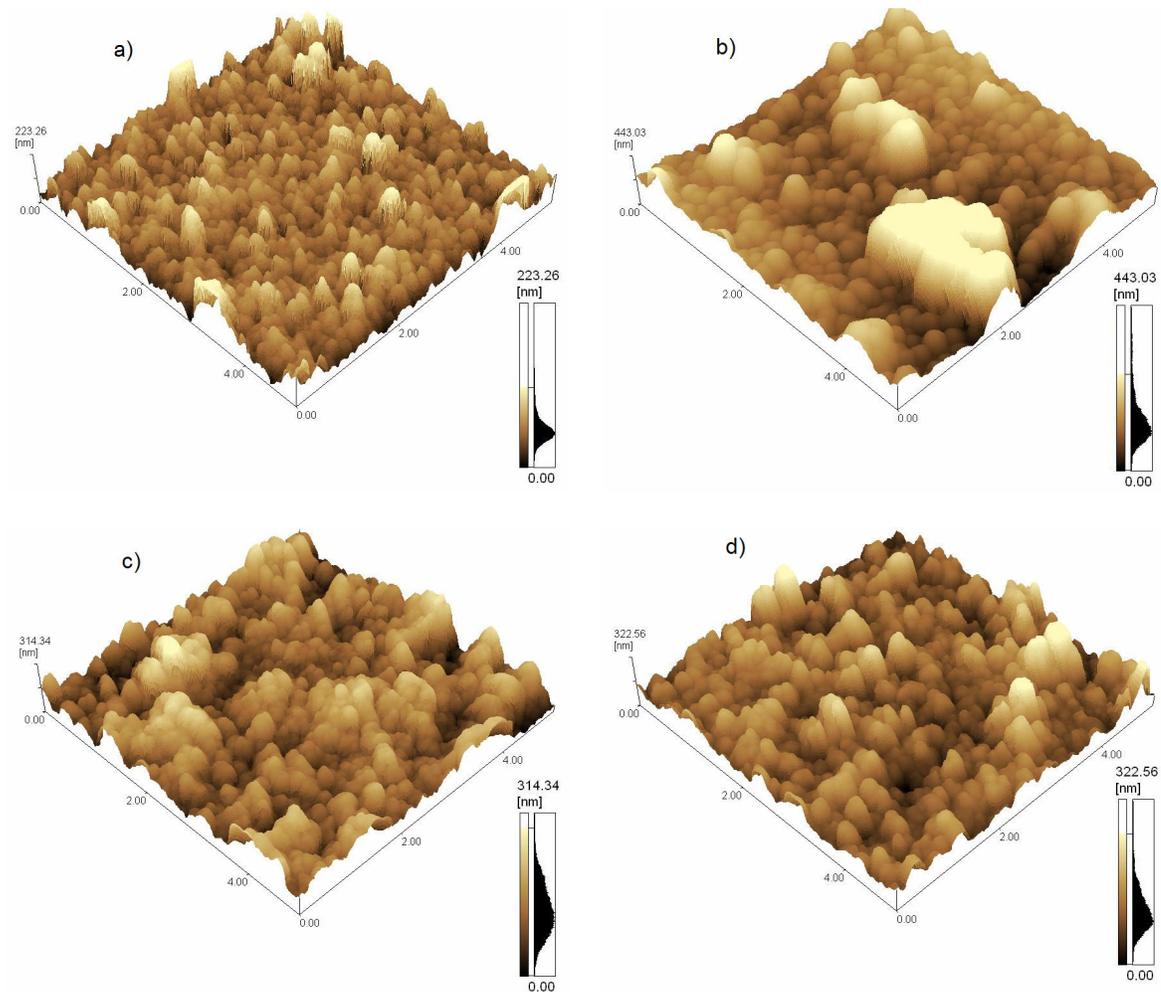


Figura 20 – Microscopia de força atômica da PANI (a e b) e da SPAN (c e d) antes (a e c) e após (b e d) os experimentos espectrocronoamperométricos em acetonitrila.

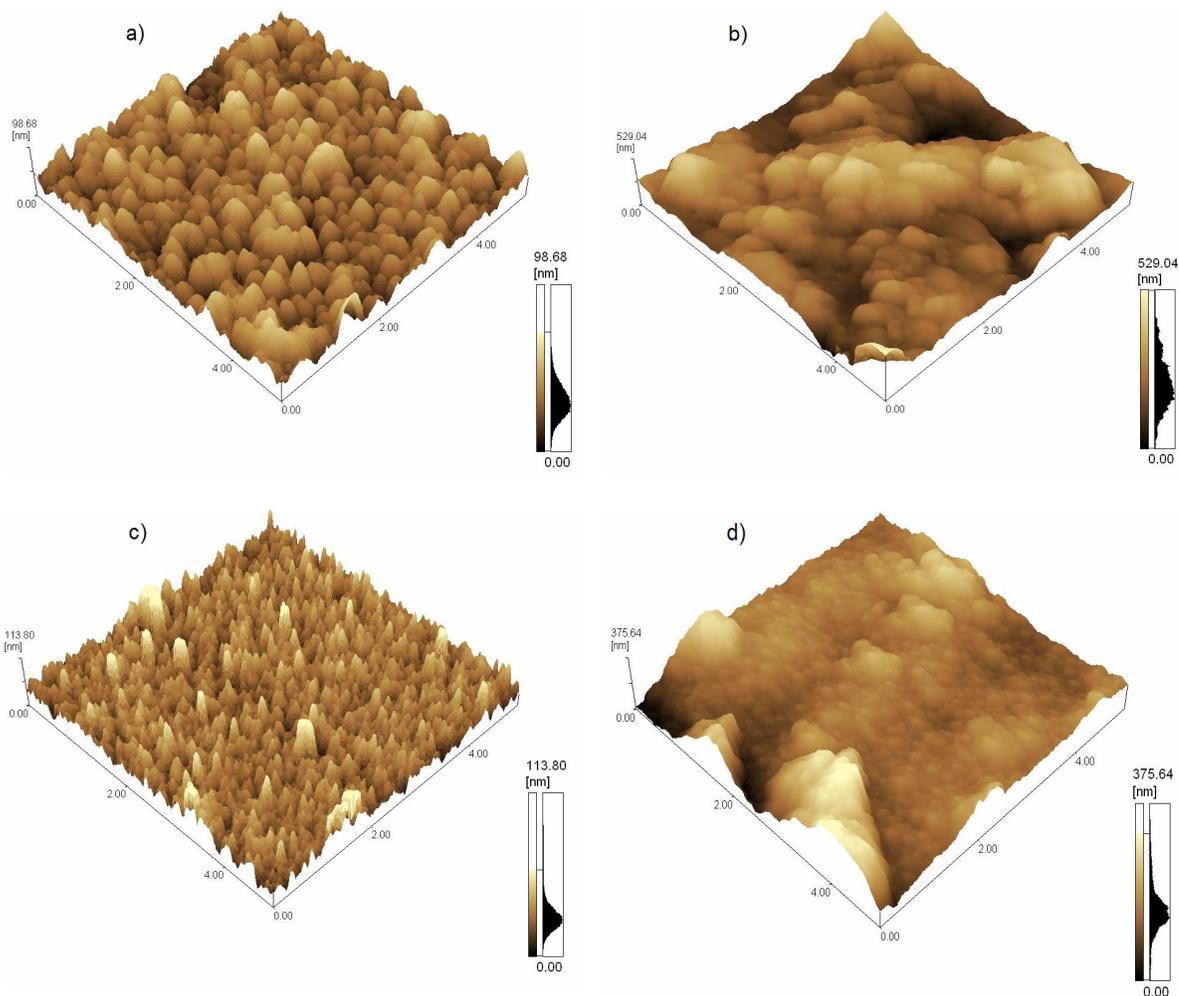


Figura 21 – Microscopia de força atômica da PANI (a e b) e da SPAN (c e d) antes (a e c) e após (b e d) os experimentos espectrocronoamperométricos em carbonato de propileno.

Assim, como a alteração morfológica da SPAN ocorreu de forma contrária ao esperado, medidas de condutividade elétrica foram realizadas. Para isso, foi usada a eletrodeposição nas mesmas condições descritas no item 3.3.1, sendo que os eletrodos de trabalho utilizados foram lâminas de vidro recobertas com ouro. Tal medida foi necessária porque semicondutores podem alterar os dados de

condutividade medidos, já metais de alta função trabalho não. Assim, são montados dispositivos em estrutura sanduíche ou seja: ouro/polímero/alumínio e são feitas medidas elétricas de corrente versus tensão. Maiores detalhes sobre este método de estimativa de condutividade encontram-se no item 3.2.4. A Tabela 6 a seguir, mostra os valores de condutividade para filmes dos polímeros recém-sintetizados e após 30 voltametrias cíclicas a 50 mV/s em carbonato de propileno.

Tabela 6 – Condutividade da PANI e da SPAN em carbonato de propileno.

Polímero	Condutividade / 10^{-4} Scm^{-1}
PANI recém sintetizada	12,7
PANI após ciclagem em carbonato de propileno	0,152
SPAN recém sintetizada	1,37
SPAN após ciclagem em carbonato de propileno	3,4

A realização desta medida foi bastante útil porque esclareceu que o aumento de densidade de corrente na SPAN deve-se ao aumento de condutividade do polímero. As medidas de UV-VIS-NIR (Figura 15) também confirmam esse aumento de condutividade da SPAN.

4.1.6 Curvas Voltabsormétricas

Visando uma melhor compreensão do comportamento electrocrômico, foram analisadas as curvas voltabsormétricas de ambos os materiais a 320, 430 e 620 nm.

Esse método parte do princípio de que, em processos eletroquímicos as alterações de absorvância são proporcionais às cargas dos processos de oxi-redução, sendo assim, a diferenciação da absorvância em relação ao tempo deve corresponder ao voltamograma cíclico, exceto que o efeito da corrente capacitiva não aparece na medida ótica. Nos comprimentos de onda onde as curvas dA/dt e j vs V coincidirem, as espécies que participam das reações redox serão as mesmas que proporcionam alteração da coloração no comprimento de onda estudado ⁵.

Infelizmente, nenhuma análise com relação à medida realizada a 320 nm pôde ser feita porque o nível de ruído nesse comprimento de onda foi muito alto e assim, a derivação, que normalmente aumenta o nível de ruído, não pode ser feita.

Para todas as medidas realizadas, como já era esperado, o perfil da diferenciação da absorvância não correspondeu na sua totalidade ao perfil da voltametria cíclica, em nenhum dos comprimentos de onda estudados e como pode ser observado nas Figura 22 e 23, a resposta apresentada pelos dois polímeros é ligeiramente distinta.

Analisando as curvas, pode-se concluir a complexidade do sistema formado, pois, o valor medido da absorvância nas curvas dA/dt em um determinado comprimento de onda pode ser a soma das absorvâncias de várias espécies, devido à presença de largas bandas de absorção.

Os potenciais de pico de corrente anódica e catódica dos voltamogramas coincidem com o máximo e o mínimo das curvas dA/dt para as medidas realizadas a 430 nm, o que indica que a transferência de elétrons ocorrida é responsável pela alteração de cor ocorrida neste comprimento de onda.

Fato inédito observado é que os valores dA/dt são muito semelhantes entre si nos dois comprimentos de onda estudados, ou seja, a conversão leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/vernigranilina possuem coloração significativa. Na literatura ⁵ há dados de maiores valores dA/dt para medidas realizadas a ~ 600 nm, indicando que apenas a coloração referente à transição esmeraldina/vernigranilina deva ser explorada num dispositivo eletrocromico.

A conclusão desse estudo com relação ao solvente, é que o carbonato de propileno é o melhor solvente para estudar o eletrocromismo da SPAN. Além disso, ao contrário do que se imaginava, as propriedades óticas e elétricas da SPAN não são tão melhores que as da PANI conforme imaginado ¹³.

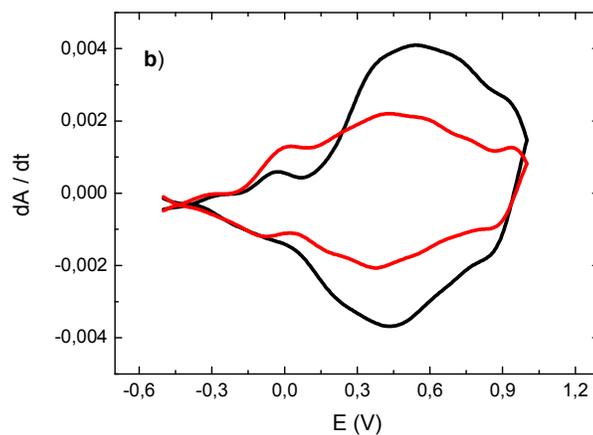
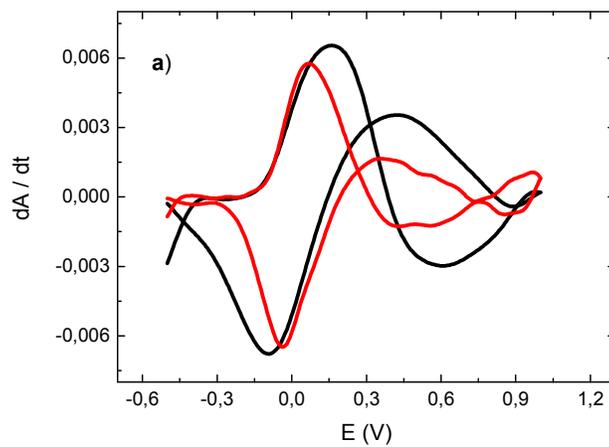
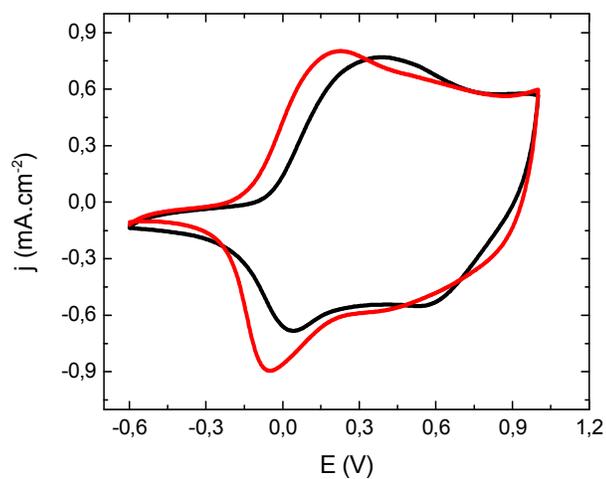


Figura 22 – Comparação entre os perfis voltamétricos e voltabsorâmétricos em (a) $\lambda = 430$ nm e (b) $\lambda = 620$ nm da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em LiClO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ em acetonitrila.

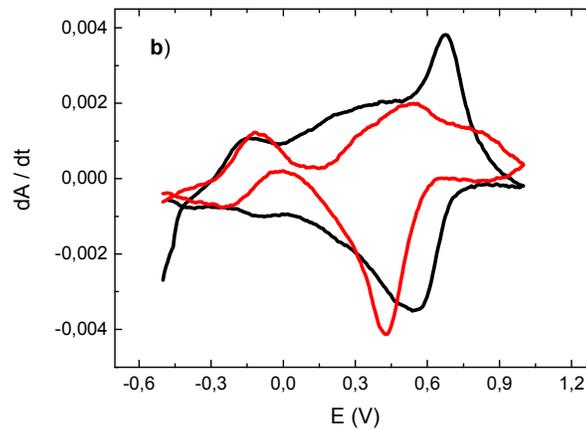
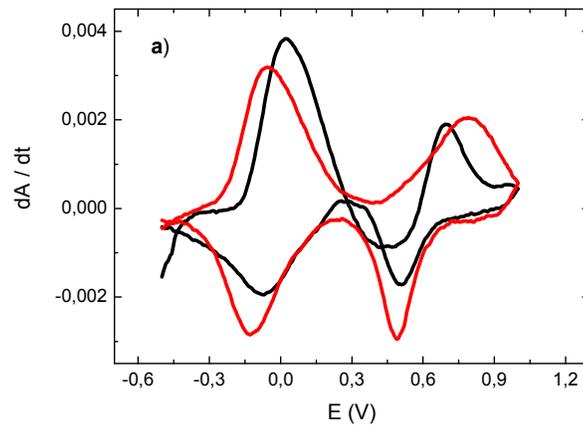
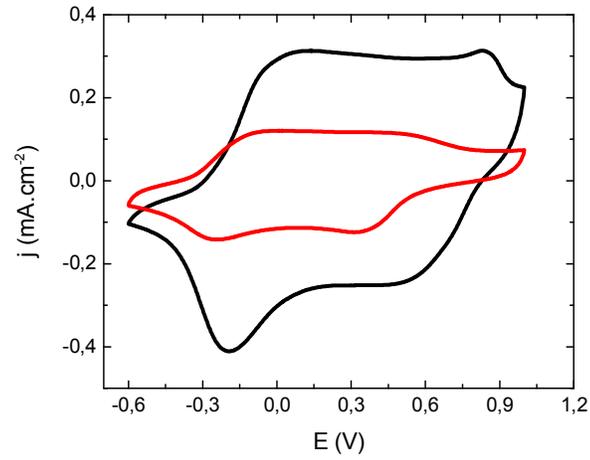


Figura 23 – Comparação entre os perfis voltamétricos e voltabsorâmétricos em (a) $\lambda = 430$ nm e (b) $\lambda = 620$ nm da PANI (preto) e da SPAN (vermelho) em LiClO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ em carbonato de propileno.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

4.2.1 PANI e SPAN

4.2.1.1 Voltametrias Cíclicas

Na figura 24 são apresentados os voltamogramas cíclicos da PANI (a) e da SPAN (b) a diversas velocidades de varredura, onde estão indicados os picos anódicos I e II e catódicos III e IV.

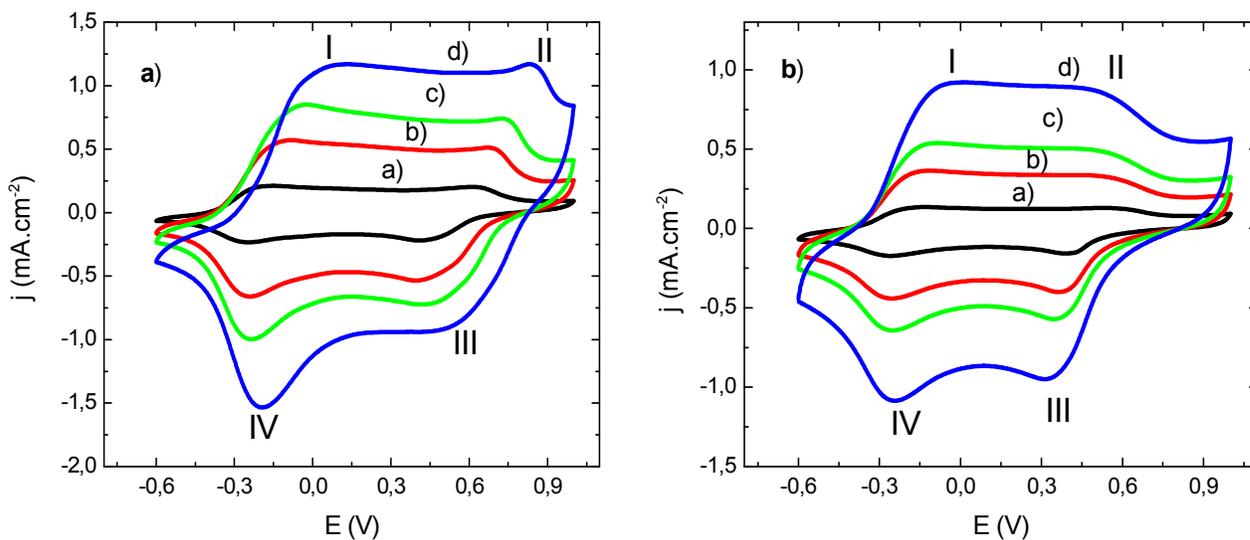


Figura 24 – Voltamogramas cíclicos da PANI (a) e da SPAN (b) em carbonato de propileno / LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ nas seguintes velocidades de varredura: a) 10 mV/s ; b) 30 mV/s ; c) 50 mV/s e d) 100 mV/s .

Em ambos os casos, nota-se um aumento da corrente de pico, i_p , com o aumento da velocidade de varredura.

Sabendo que a relação entre a corrente de pico, i_p , e a raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$, deve ser linear para processos com controle difusional, observou-se na Figura 25 que tanto para filmes de SPAN quanto para filmes de

PANI essa relação foi observada. A diferença é que as inclinações referentes aos processos relacionados à SPAN são menores, indicando, provavelmente, uma cinética de transferência de carga mais rápida.

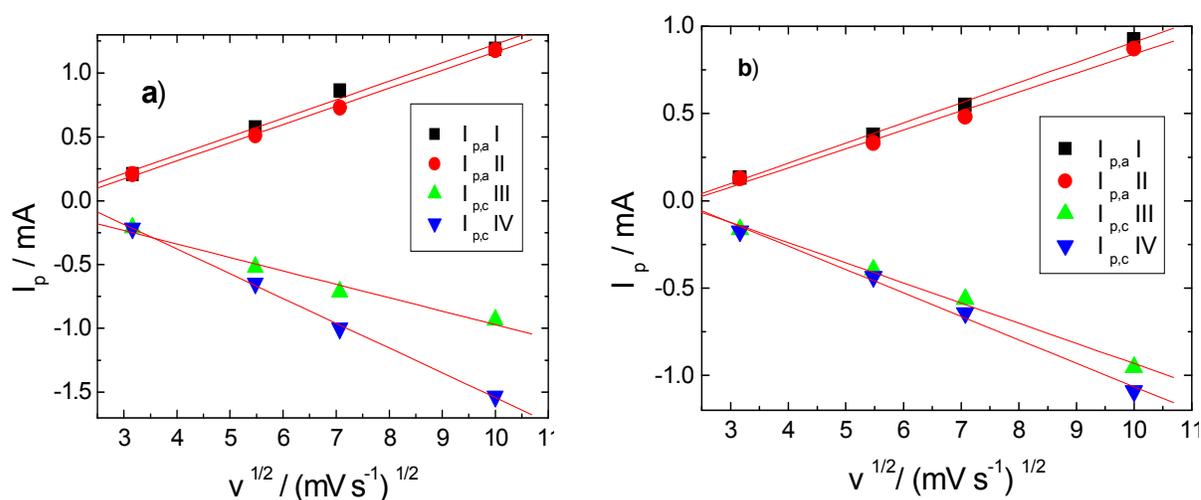


Figura 25 – Relação entre a corrente de pico anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura obtidas dos filmes de PANI (a) e SPAN (b) em meio de LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno.

4.2.1.2 Tempo de Resposta

Como foi visto no item 4.3.1, ao se usar um tempo de 60 segundos para cada salto cronoamperométrico, ambos os polímeros sofreram degradação de modo muito rápido. Assim, novos experimentos foram feitos, usando-se os mesmos potenciais, ou seja $+0,6 \text{ V}$ (potencial de oxidação) e $-0,5 \text{ V}$ (potencial de redução) mas com um tempo reduzido para cada salto, ou seja, de apenas 20 segundos uma vez que esse é o tempo aproximado de resposta para os polímeros. Foram feitos 1000 experimentos de espectrocronoamperometria com aquisição simultânea da absorvância a 620 nm . Além disso, a SPAN foi pré-condicionada através de 30 ciclos

de voltametria cíclica a 100 mV/s para atingir uma condição estacionária onde o perfil voltamétrico não varia com o tempo, como pode ser visto na Figura 26.

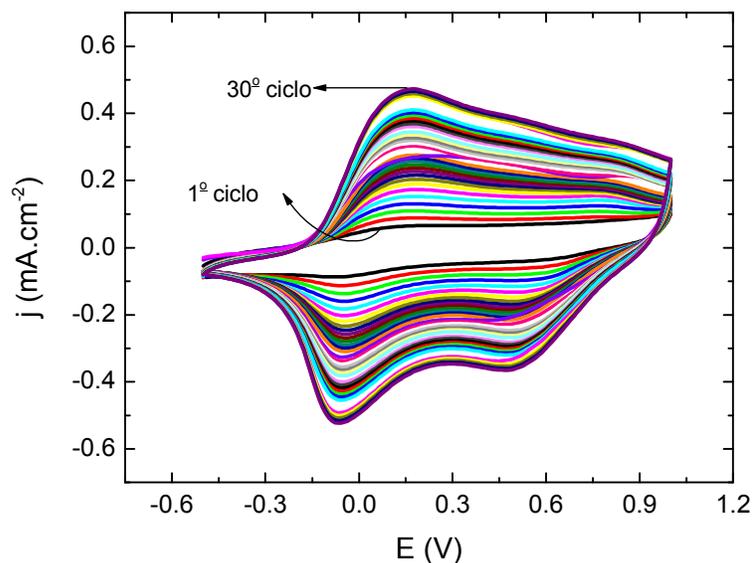


Figura 26 – Voltametrias Cíclicas obtidas na ciclagem da SPAN em meio de LiClO_4 0,5 mol.L⁻¹ e carbonato de propileno.

As figuras 27 e 28 correspondem, respectivamente, aos ciclos iniciais (em preto) e finais (em vermelho) de saltos de potencial para a PANI e para a SPAN.

Analisando-se a figura 27, nota-se que a PANI exibiu transmitância de 19,5% no estado reduzido e 47,3% no estado oxidado, resultando em $\Delta T = 27,8\%$ para os primeiros ciclos. Para os ciclos finais, os valores exibidos foram de 18% e 35,7%, resultando num ΔT de apenas 17,7%. Apesar desta queda no contraste ótico, os valores iniciais e finais da densidade de corrente permaneceram bem próximos.

Analisando-se a figura 28, nota-se que a SPAN exibiu transmitância de 27,2% no estado reduzido e 43,1% no estado oxidado, resultando em $\Delta T = 15,9\%$ para os primeiros ciclos. Para os ciclos finais, os valores exibidos foram de 30,1% e 44,5%,

resultando num ΔT de apenas 14,4%. Além desta queda no contraste ótico, também houve uma queda considerável nos valores de densidade de corrente.

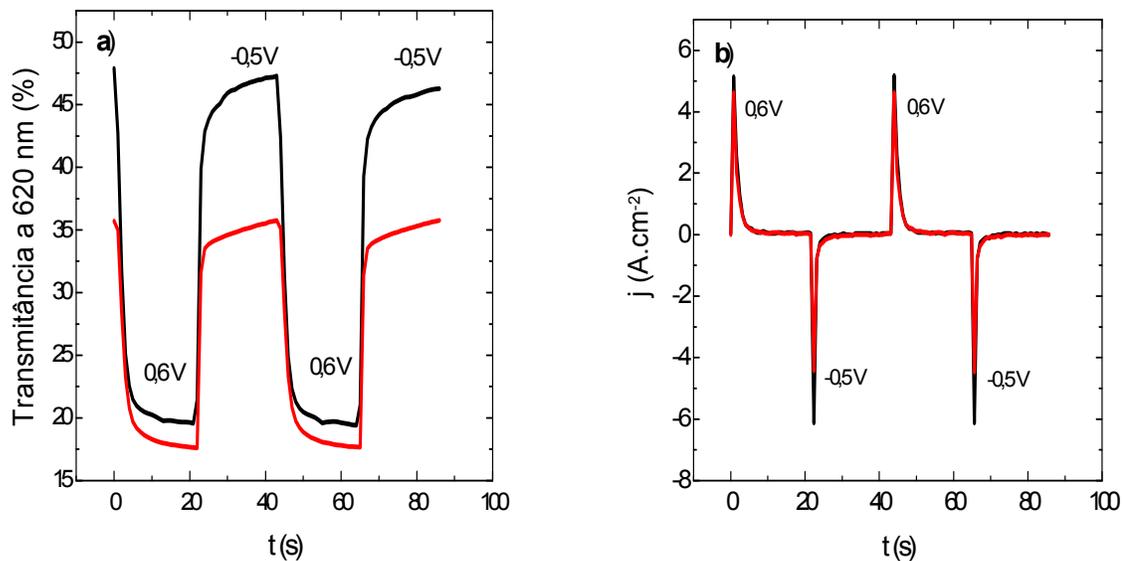


Figura 27 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) da PANI em solução de LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno após aplicação de 1000 saltos de potencial. Os potenciais aplicados foram de $-0,5 \text{ V}$ e de $0,6 \text{ V}$ por 20s cada um. Os primeiros ciclos estão em preto e os finais em vermelho.

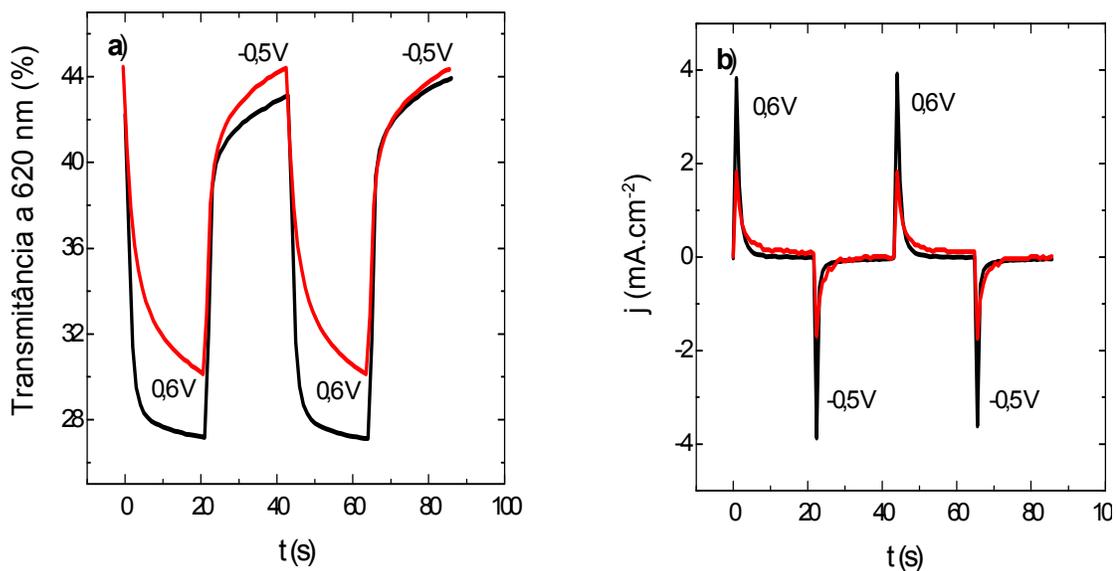


Figura 28 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) da SPAN em solução de LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno após aplicação de 1000 saltos de potencial. Os potenciais aplicados foram de $-0,5 \text{ V}$ e de $0,6 \text{ V}$ por 20s cada um. Os primeiros ciclos estão em preto e os finais em vermelho.

Comparando-se os dois polímeros nota-se que apesar dos valores de transmitância da PANI serem inicialmente bem maiores que os da SPAN, o primeiro sofreu uma queda de aproximadamente 10,1% na variação da transmitância após os 1000 saltos ao passo que a SPAN sofreu uma queda de aproximadamente 1,5%. Conclui-se portanto, que a SPAN parece ter uma estabilidade ligeiramente maior que a PANI com relação à sua resposta ótica.

4.2.1.3 Caracterização Espectroeletróquímica

Visando quantificar o comportamento eletrocromico da PANI e da SPAN em carbonato de propileno, as medidas de cronoamperometria com aquisição simultânea da absorvância a 620 nm, realizadas conforme descrito no item anterior, foram analisadas. Tal análise permitiu a construção da Figura 29. Cumpre ressaltar que foram usados apenas os saltos 1, 250, 500, 750 e 1000.

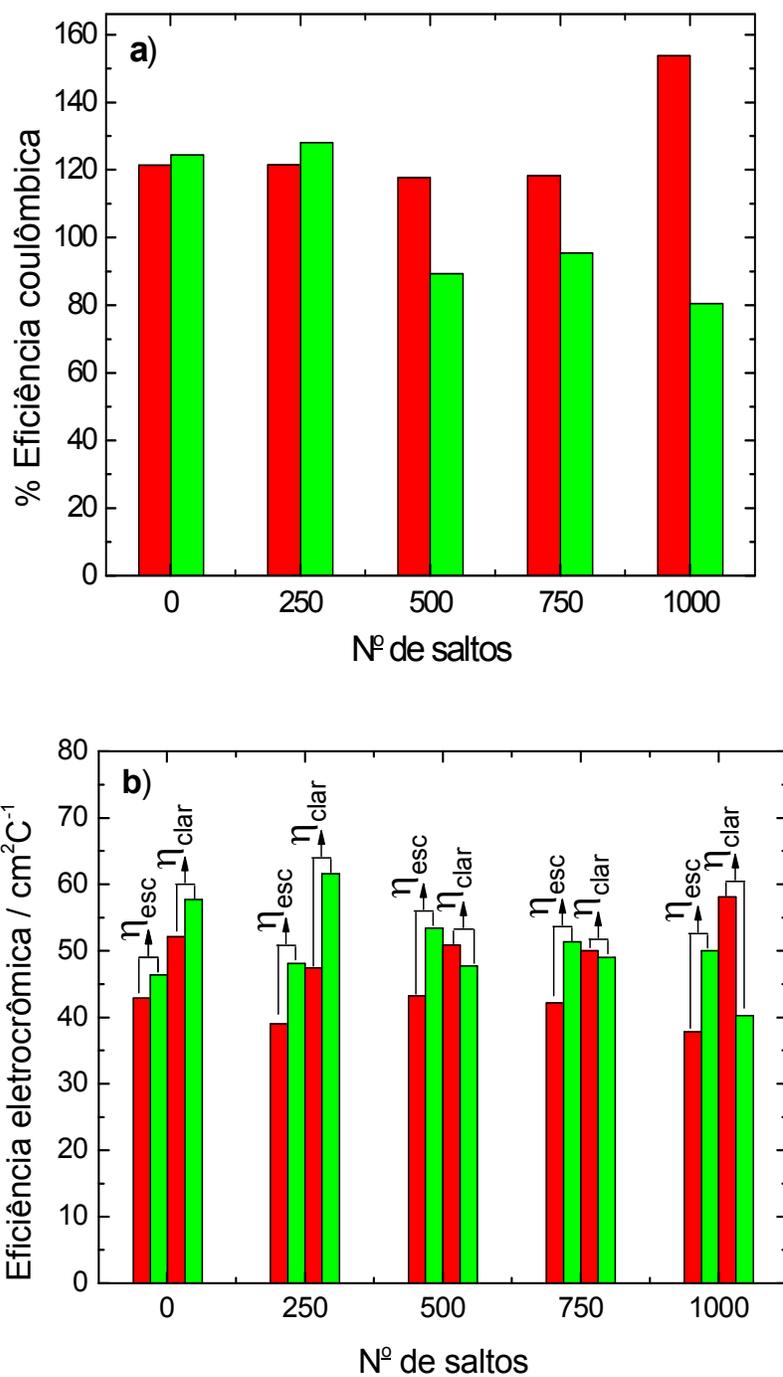


Figura 29 – Variação da % eficiência coulômbica (a) e da eficiência electrocrômica (b) de escurecimento (η_{esc}) e de clareamento (η_{clar}) para a PANI (vermelho) e SPAN (verde) em carbonato de propileno.

A partir da Figura 29 (b), nota-se que a SPAN (verde) apresentou ser um material electrocrômico melhor do que a PANI (vermelho), conforme esperado em relação a eficiência electrocrômica de escurecimento. O que não era esperado é que nos ciclos finais a PANI apresentasse eficiência electrocrômica de clareamento superior a da SPAN. Assim, será necessário a construção de um dispositivo electrocrômico contendo a SPAN e outro contendo a PANI para verificarmos se as propriedades electrocrômicas da SPAN se mostram realmente melhores que as da PANI. Na construção do dispositivo será usado óxido de vanádio (V_2O_5) como contra-eletrodo complementar e as seções seguintes tratam da caracterização do mesmo.

4.2.2 V_2O_5

4.2.2.1 Voltametria Cíclica

Para esse estudo, utilizou-se o mesmo aparato electroquímico descrito anteriormente, a única diferença é que o filme não foi electrodepositado sobre o ITO e sim, depositado por “spin-coating” conforme detalhado na seção experimental.

A Figura 30 mostra um típico voltamograma cíclico para filmes de V_2O_5 , a várias velocidades de varredura, onde estão indicadas as três cores apresentadas pelo filme. A mudança de cor é acompanhada pelo aparecimento de dois picos bem definidos de redução e oxidação. No primeiro pico de redução (pico 1) apenas uma fração dos íons V^{+5} é reduzida V^{+4} ; o restante é reduzido no 2º pico (pico 2). Tais estados de oxidação são responsáveis pelo aparecimento das três cores

apresentadas ³¹, ou seja, amarelo = V⁺⁵; verde = valências mistas V⁺⁵ e V⁺⁴; azul = V⁺⁴.

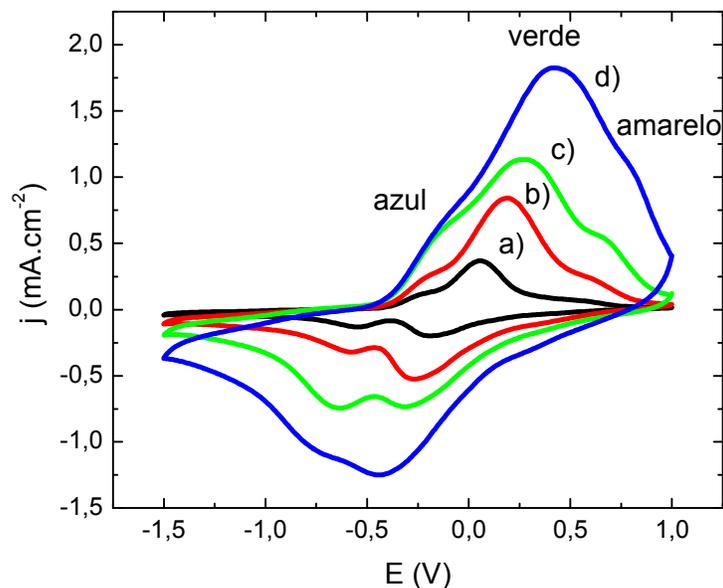
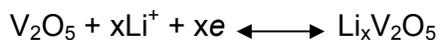


Figura 30 – Voltamogramas cíclicos do V₂O₅ em: a) 10 mV/s; b) 30 mV/s; c) 50 mV/s e d) 100 mV/s em carbonato de propileno / LiClO₄ a 0,5 mol.L⁻¹.

Analisando a varredura catódica, nota-se que a densidade de corrente começa a aumentar, significativamente, em potenciais abaixo de +0,4 V e acima de -1,0 V. Essa mudança de cor e o aumento da densidade de corrente tem sido atribuído ao processo de redução dos íons V⁺⁵ pela dupla injeção de elétrons e íons Li⁺ na matriz do óxido, formando Li_xV₂O₅ ⁴⁹ de acordo com a equação:



Na varredura anódica, a densidade de corrente começa a aumentar em -0,4 V, o primeiro e o segundo pico de oxidação surgem em -0,13 V e +0,4 V, respectivamente. Após +0,4 V a cor verde desaparece e o filme retorna à sua cor

original (amarelo), indicando que os elétrons e os íons Li^+ foram removidos da estrutura do V_2O_5 .

Pela Figura 30, nota-se também que, quando se aumenta a velocidade de varredura os picos catódicos movem-se para potenciais mais baixos e os picos anódicos para potenciais mais altos. Além disso, a densidade de corrente aumenta com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo que o processo eletrocromico nos filmes de V_2O_5 é controlado pela difusão dos íons Li^+ ³¹.

4.2.2.2 Espectros de Absorção

Para estudar as variações espectrais associadas aos diferentes estados de oxidação dos filmes de V_2O_5 , espectros na região UV-VIS foram monitorados em função do potencial aplicado (+0,7 V a -0,8 V, tomados de 100 em 100 mV). O comportamento espectral dos polímeros revelou que os filmes sofreram transição: amarelo – verde – azul sob redução, como pode ser visto na Figura 31.

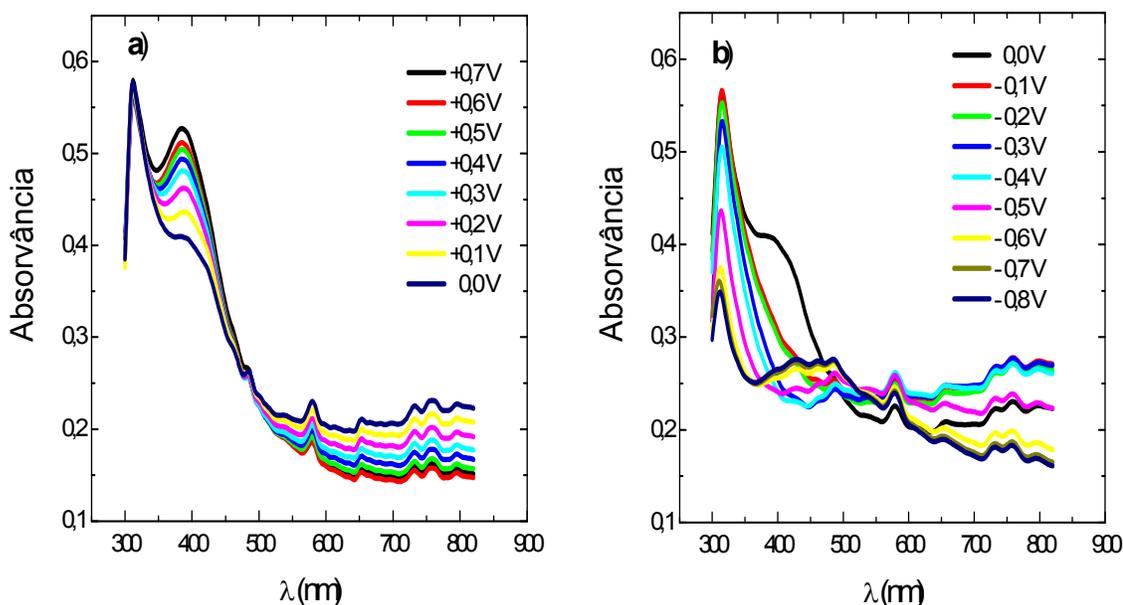


Figura 31 – Espectros de Absorção do V₂O₅ em solução de LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em carbonato de propileno obtidos com o eletrodo polarizado tomados de 100 em 100 mV. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos no gráfico e são: a) de 0,7 a 0,0 V e b) de -0,1 a -0,8 V.

Quando polarizado em potenciais positivos (+0,7 V até 0,0 V) o filme apresentou uma forte absorção ótica em 390 nm. Em potenciais mais negativos (-0,6 V até -0,8 V) essa banda desaparece e surge uma nova banda em comprimento de onda maior (450 nm), ou seja menor energia.

4.2.2.3 Tempo de Resposta

A Figura 32 mostra os ciclos de coloração e descoloração dos filmes de V₂O₅. O filme foi submetido a 180 saltos duplos de potencial, sendo que o potencial foi fixado em -0,8 V (forma reduzida) e +0,7 V (forma oxidada) num intervalo de 60 segundos para cada salto, pois um tempo de 20 segundos não foi suficiente para perceber visualmente a mudança de cor.

A partir da Figura 32, pode-se fazer uma comparação dos valores de ΔT no início e no fim dos 180 saltos duplos de potencial. Para os primeiros ciclos o filme de V_2O_5 apresenta transmitância de 44% no estado reduzido e 73,1% no estado oxidado, resultando em $\Delta T = 29,1\%$, já nos últimos ciclos o filme apresentou um valor de 48,6% e 65%, para o estado reduzido e oxidado respectivamente, resultando num ΔT de apenas 16,4%. Apesar da queda ocorrida no contraste ótico, os valores de ΔT (12,7%) para os filmes de V_2O_5 foram maiores do que os valores para os filmes polimérico, porém os valores iniciais e finais da densidade de corrente permaneceram bem próximos para ambos os materiais.

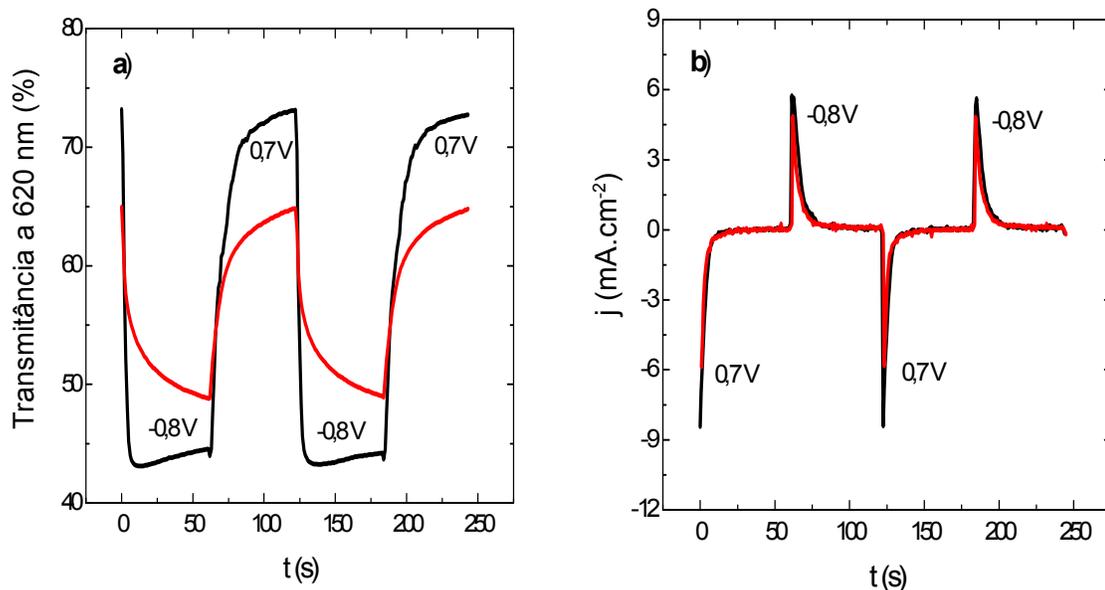


Figura 32 – Resposta ótica (a) e elétrica (b) do V_2O_5 em solução de $LiClO_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno. O potencial aplicado foi $E_1 = +0,7 \text{ V}$ (60 s) e $E_2 = -0,8 \text{ V}$ (60 s) e foram feitos 180 saltos. Os primeiros estão em preto e os últimos em vermelho.

Para analisar a estabilidade do filme de V_2O_5 , voltametrias cíclicas antes e após os experimentos espectrocronoamperométrico foram realizadas. Observa-se uma diminuição da área do voltamograma cíclico após os experimentos, conforme

pode ser visto na Figura 33, o que indica que este material também tem estabilidade limitada.

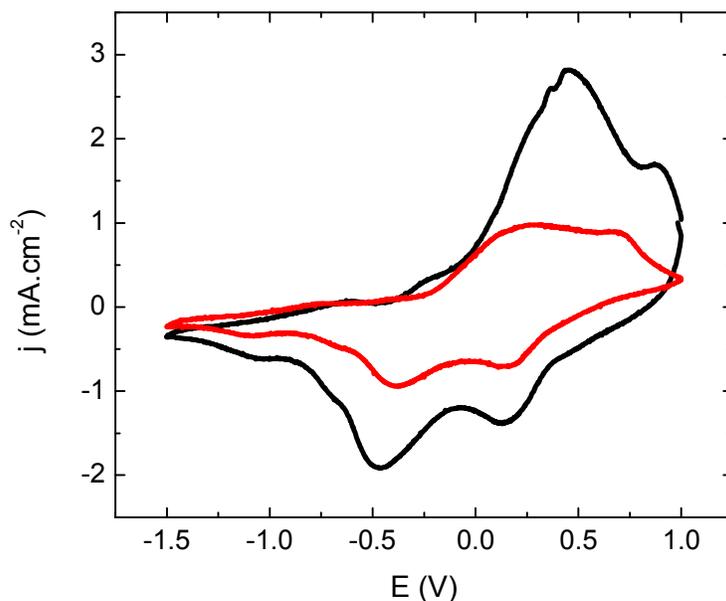


Figura 33 – Voltamograma cíclico do V_2O_5 antes (preto) e após (vermelho) os experimentos de cronoamperometria em carbonato de propileno contendo $LiClO_4$ a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v = 100 \text{ mV/s}$.

4.2.2.4 Caracterização Espectroeletróquímica

Para estudar a estabilidade electrocrômica do filme de V_2O_5 , foram aplicados 180 saltos duplos de potencial, sendo que a absorvância, a 620 nm, foi monitorada em função do tempo. Os potenciais aplicados foram -0,8 V (forma reduzida) e +0,7 V (forma oxidada) num intervalo de 60 segundos para cada salto. A Figura 34 exhibe os parâmetros calculados para os saltos de número 1, 60, 120 e 180.

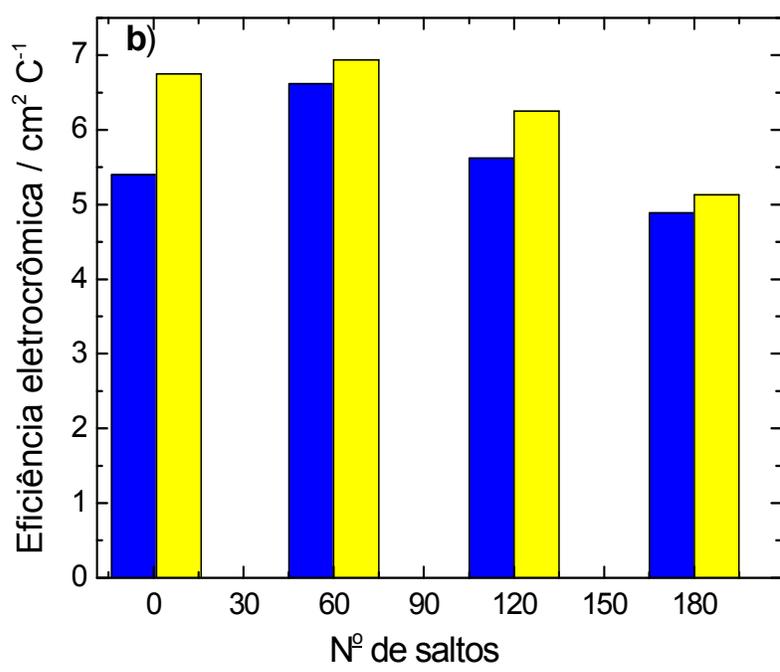
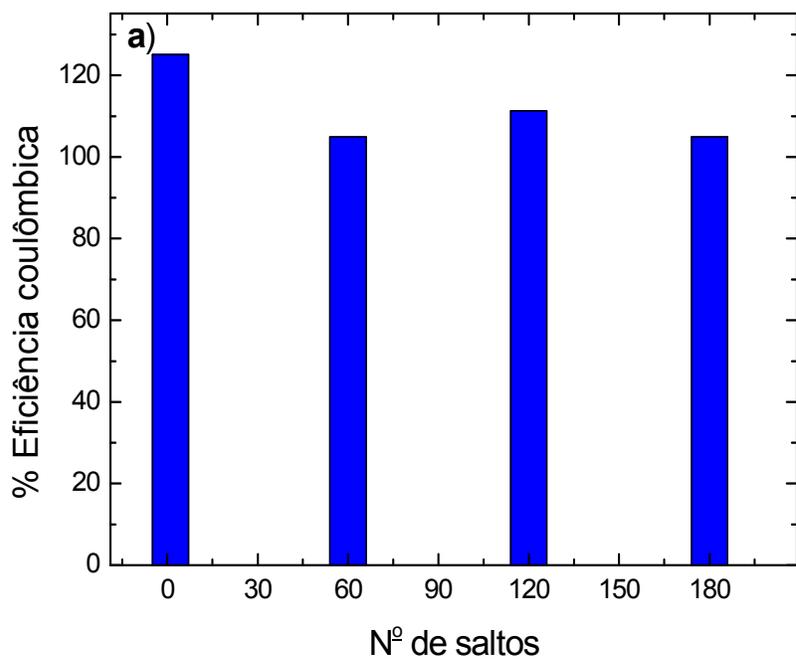


Figura 34 – Variação da % eficiência coulômbica (a) e da eficiência electrocrômica (b) de escurecimento (η_{esc} – em azul) e de clareamento (η_{clar} – em amarelo) para o V_2O_5 em carbonato de propileno.

Analisando-se a Figura 34, observa-se que este material apresentou eficiência coulômbica ao redor dos 100% apesar da análise dos voltamogramas iniciais e finais (Figura 30) indicar que ocorreu uma degradação significativa. Com relação à eficiência eletrocromática, tanto de escurecimento (em azul) quanto de clareamento (em amarelo), observa-se que os valores foram aproximadamente dez vezes menores que dos polímeros estudados. Além disso, foi observada uma diminuição da eficiência de escurecimento em torno de 9% e da eficiência de clareamento em torno de 24%. Esse estudo revelou, portanto, que este material mostrou-se conveniente como contra-eletródo na montagem de um dispositivo eletrocromático à base de polianilina.

4.3 MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO ELETROCROMÁTICO

Conforme citado anteriormente, ao contrário do que se imaginava, a SPAN não se mostrou com propriedades eletrocromáticas muito superiores às da PANI. Assim, optou-se por construir 2 dispositivos eletrocromáticos, com a seguinte configuração: ITO/SPAN/eletrólito/ V_2O_5 /ITO, o qual será chamado de (SPAN / V_2O_5) e ITO/PANI/eletrólito/ V_2O_5 /ITO, chamado de (PANI / V_2O_5). A preparação do eletrólito e o procedimento de montagem dos dispositivos eletrocromáticos encontram-se descritos na parte experimental, itens 3.3.3.e 3.3.5, respectivamente.

4.3.1 Caracterização do primeiro Dispositivo SPAN / V_2O_5

Inicialmente, foram adquiridos espectros do dispositivo na região do visível. Para isso, ligou-se o cabo do eletrodo de trabalho do potenciostato no ITO contendo SPAN e os cabos dos eletrodos referência e contra no ITO contendo V_2O_5 . Assim, como o dispositivo funciona sem um eletrodo de referência, esses espectros foram feitos visando descobrir o potencial a ser aplicado de modo a se ter um dispositivo com cor azul (escurecimento) e com cor amarelada (clareamento). Analisando-se a Figura 35, observa-se que os potenciais necessários ao escurecimento e clareamento foram, respectivamente, +1,0 V e -1,5 V. Ainda com relação a esta figura, pode-se ver que a resposta espectral é praticamente a da SPAN. Tal fato é justificado pelos maiores valores de eficiência eletrocromica apresentados pela SPAN com relação ao V_2O_5 . A Figura 36 contém as fotos do dispositivo nos potenciais citados.

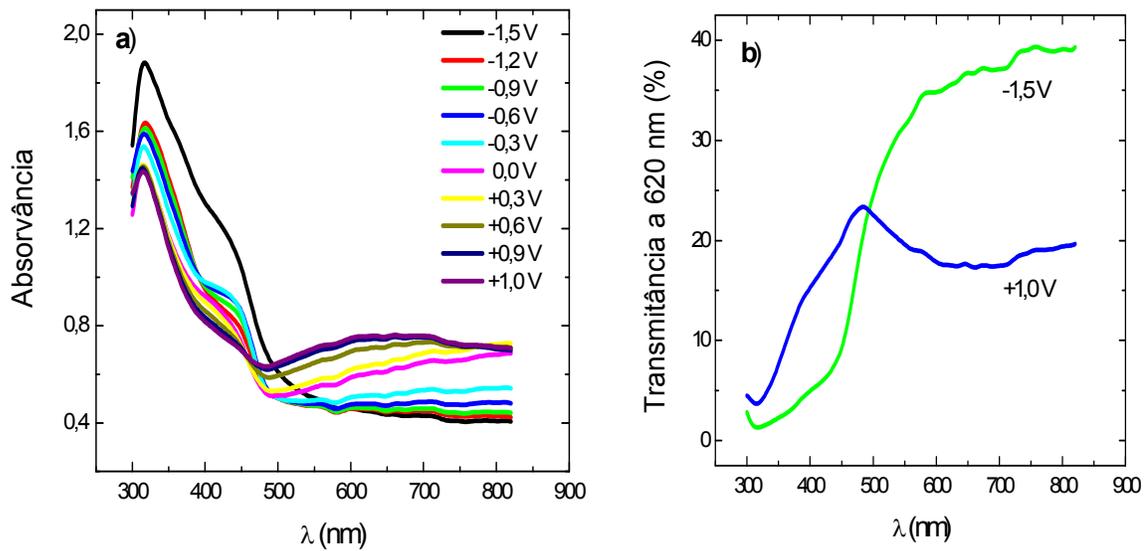


Figura 35 – Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) do dispositivo electrocrômico SPAN / V_2O_5 . Os potenciais aplicados encontram-se inseridos no gráfico.

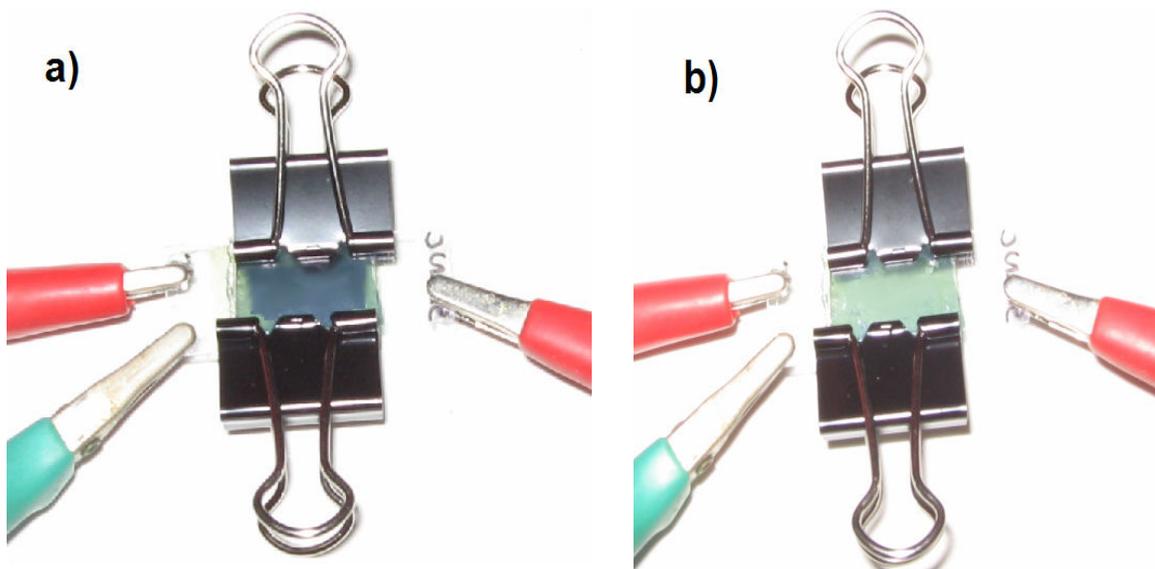


Figura 36 – Dispositivo electrocrômico constituído por SPAN/electrólito/ V_2O_5 em funcionamento. Potenciais aplicados: (a) $E = +1,0$ V – forma escura e (b) $E = -1,5$ V – forma clara.

Uma típica resposta da medida da transmitância *in-situ* em 620 nm e a correspondente resposta da densidade de corrente em função do tempo do dispositivo eletrocromico é mostrado na Figura 37 (a) e (b), respectivamente. Os potenciais aplicados foram os citados anteriormente, ou seja: $E_1 = -1,5$ V e $E_2 = +1,0$ V, num intervalo de 10 segundos para cada salto. O dispositivo exibiu transmitância de 21,3% no estado colorido e de 29,2% no estado descolorido, resultando em $\Delta T = 7,9\%$. Para os ciclos finais, os valores exibidos foram 27,5% e 22,2%, resultando num valor de $\Delta T = 5,3\%$. Percebe-se que os valores de ΔT e de densidade de corrente no início e após 1000 saltos duplos de potencial estão bem inferiores aos obtidos para os filmes separadamente.

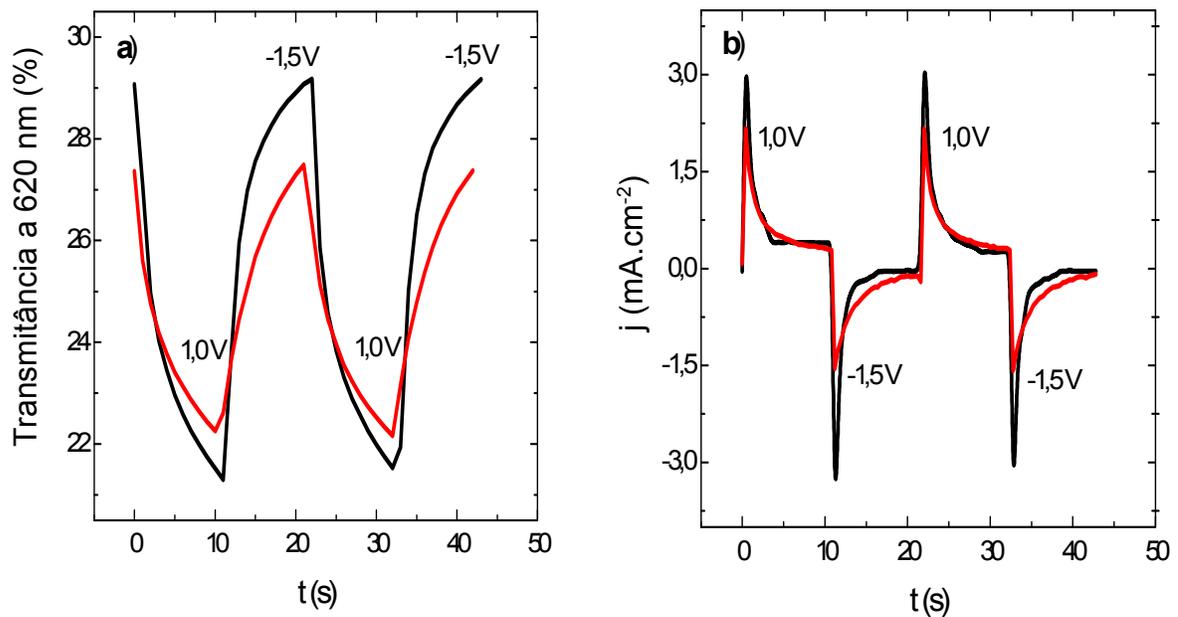


Figura 37 – Resposta óptica (a) e elétrica (b) do dispositivo SPAN / V_2O_5 . Os potenciais aplicados foram de $-1,5$ V por 10s e de $+1,0$ V por 10s. Foram realizados 1000 saltos. As curvas em preto referem-se aos ciclos iniciais e as em vermelho referem-se aos ciclos finais.

A memória ótica dos polímeros, que pode ser definida como o tempo em que o filme não altera a sua coloração depois que cessa a aplicação do potencial ²⁷, foi estudado nos estados oxidado (azul) e reduzido (amarelo-esverdeado) do dispositivo eletrocromico.

O dispositivo foi polarizado a determinados potenciais (-1,5 V e +1,0 V), abriu-se o circuito após a estabilização da corrente e a transmitância em função do tempo foi monitorada durante 1000 segundos, como mostra a Figura 38. Estes resultados serão comparados com outro dispositivo a seguir.

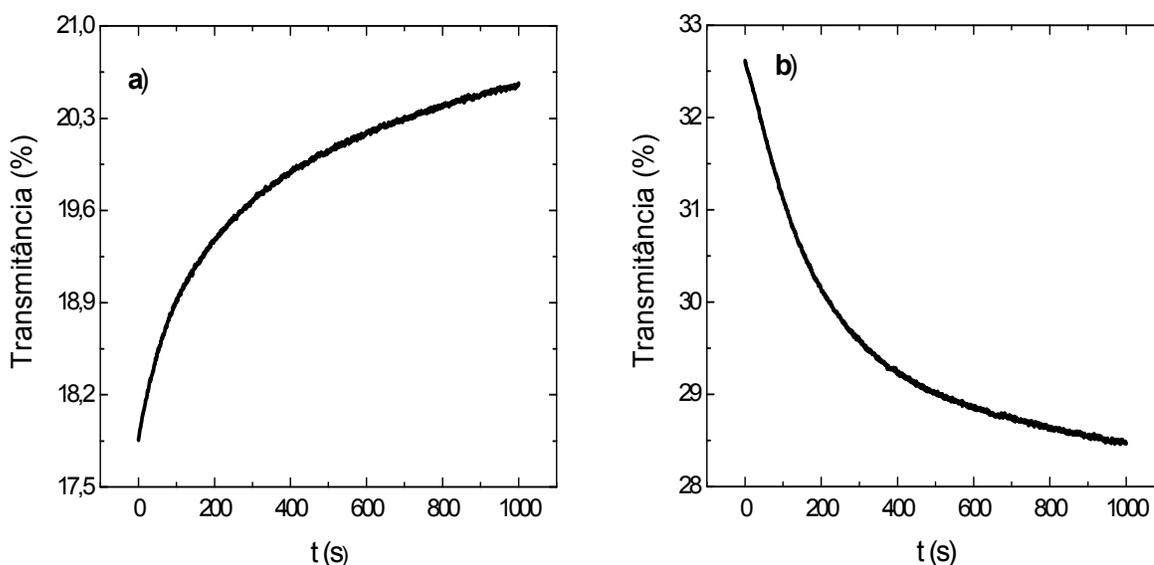


Figura 38 – Memória ótica do dispositivo SPAN / V₂O₅. Os potenciais aplicados foram de (a) +1,0 V (b) -1,5 V.

4.3.2 Caracterização do segundo Dispositivo PANI / V₂O₅

A caracterização para este tipo de dispositivo foi feita de modo análogo ao anterior e assim, as respostas espectrais, óticas e elétricas podem ser vistas nas

Figuras 39 e 40. Para este tipo de dispositivo, a caracterização não pôde ser feita por 1000 saltos, porque o dispositivo passou a apresentar contraste azul escuro - azul claro e não azul escuro – amarelo esverdeado como o anterior. Assim, pode-se concluir que apenas depois da montagem do dispositivo, ficou evidenciado que a SPAN possui propriedades electrocromicas superiores às da PANI.

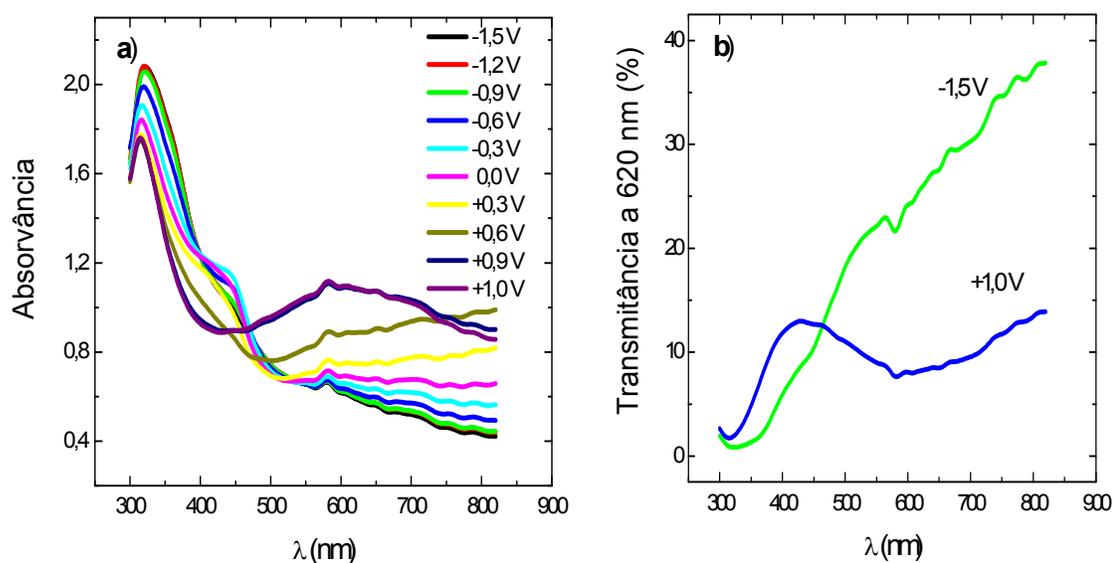


Figura 39 – Espectros de absorvância (a) e transmitância (b) do dispositivo electrocromico PANI / V₂O₅. Os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos.

Analisando-se as Figuras 38 e 41, verifica-se que nenhum dos dispositivos apresentou-se com memória ótica boa. Curiosamente, o dispositivo contendo PANI apresentou-se com uma tendência de transmitância contrária à apresentada pela SPAN.

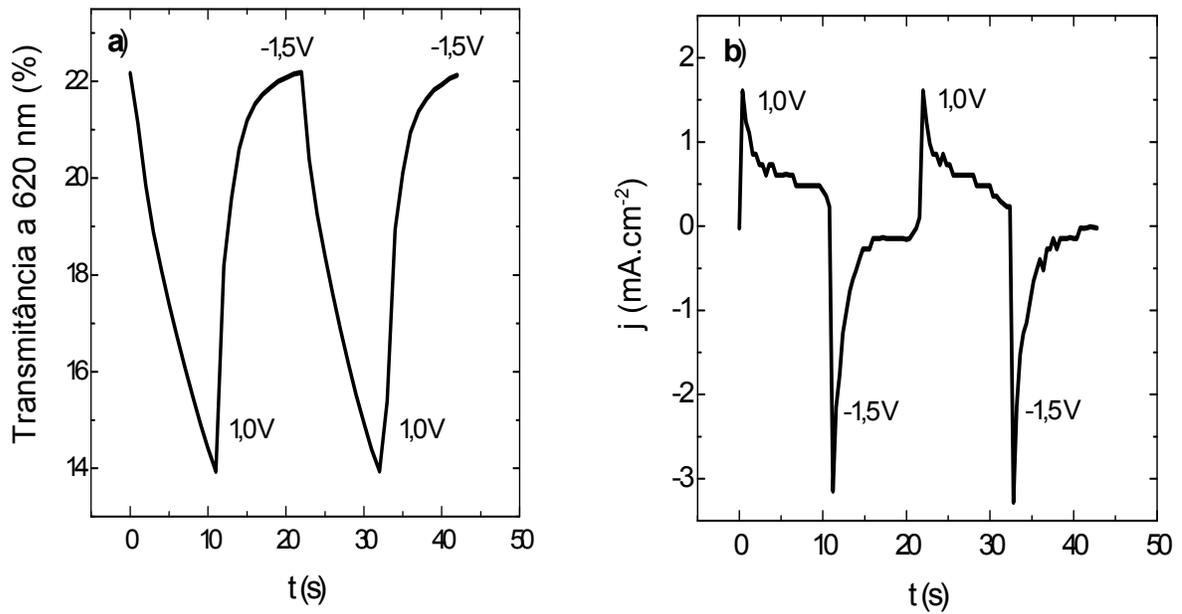


Figura 40 – Resposta óptica (a) e elétrica (b) do dispositivo PANI / V₂O₅. Os potenciais aplicados foram de -1,5 V por 10s e de +1,0 V por 10s. As curvas referem-se apenas aos ciclos iniciais.

Procedimento idêntico ao citado acima foi realizado para se obter a resposta de memória do dispositivo PANI / V₂O₅. A Figura 41 apresenta tal resultado.

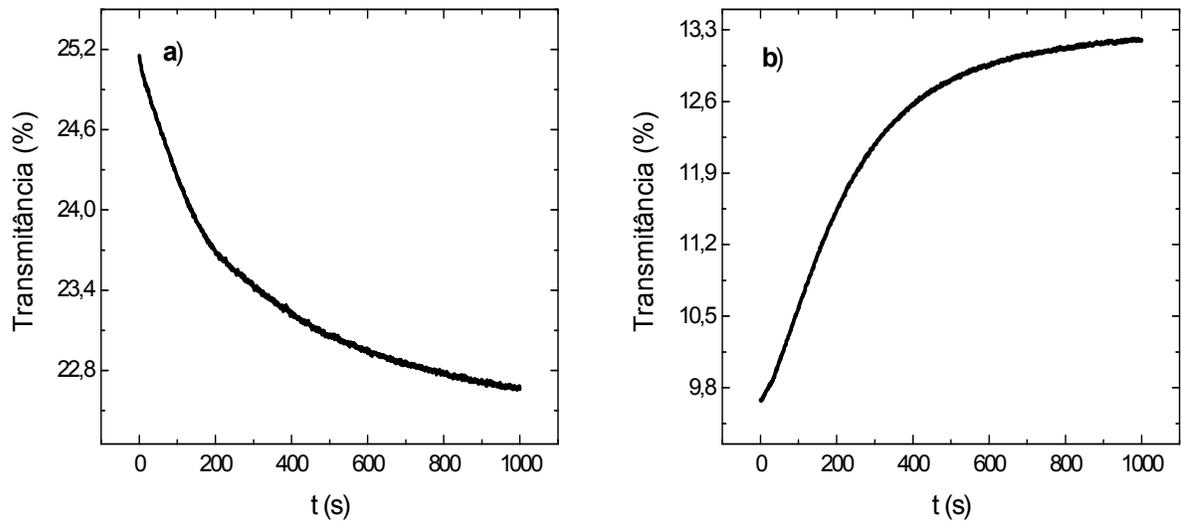


Figura 41 – Memória óptica do dispositivo PANI / V₂O₅. Os potenciais aplicados foram de (a) +0,9 V e (b) -1,5V.

5 CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos na voltametria cíclica dos processos redox e nas curvas corrente de pico versus velocidade de varredura elevada a meio (I_p vs $v^{1/2}$), pode-se concluir que a SPAN apresenta uma cinética mais rápida do processo difusional de compensação de cargas com relação a PANI.

Foi observado, através dos espectros de absorção, que a resposta electrocrômica entre os dois polímeros é semelhante. Apesar do comportamento espectral UV-VIS da PANI e da SPAN ser qualitativamente o mesmo, o deslocamento para comprimentos de onda menores foi observado na SPAN devido à torsão causada nos anéis benzênicos pela introdução do grupo $-\text{SO}_3^-$ em acetonitrila. Em carbonato de propileno praticamente não houve deslocamento de bandas entre os dois polímeros e curiosamente, a SPAN apresentou condutividade 2,5 vezes maior que a PANI após ciclagem nesse solvente. Tal fato, juntamente com a análise de alguns espectros de UV-VIS *ex situ*, indica que deve estar havendo uma interação entre os grupos sulfônicos e este solvente de modo a produzir uma conformação menos enovelada da SPAN neste meio.

Através da caracterização espectroelectroquímica, pode-se afirmar que o carbonato de propileno é um solvente mais adequado do que a acetonitrila para a confecção de um dispositivo electrocrômico que tenha a SPAN como eletrodo de trabalho.

Com relação à resposta ótica, a SPAN apresentou uma estabilidade ligeiramente maior que a PANI após 1000 saltos duplos de potencial.

O procedimento usado para a obtenção de filmes finos de V_2O_5 a partir de um alcóxido mostrou-se eficiente na preparação de um material que pode ser usado como contra eletrodo em dispositivos eletrocromáticos.

A confecção de dispositivos eletrocromáticos utilizando-se filmes de SPAN ou PANI, V_2O_5 e eletrólito gelatinoso mostrou-se necessário para elucidar que as propriedades eletrocromáticas da SPAN de contraste ótico e estabilidade são melhores que as da PANI.

Em resumo, conclui-se que é plenamente viável a confecção de um dispositivo eletrocromático tendo SPAN como eletrodo de trabalho e V_2O_5 como contra eletrodo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MATTOSO, L.H.C. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v.19, p.388-399, 1996.
- 2 ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M-A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, v.16, p.560-569, 1993.
- 3 GAZOTTI, W.A.; NOGUEIRA, A.F.; GIROTTO, E.M.; MICARONI, L.; MARTINI, M.; NEVES, S.; DE PAOLI, M-A. Optical devices based on conductive polymers. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, volume 10: Light-Emitting Diodes, Lithium Batteries, and Polymer Devices; ed by Nalwa, H. S, Nova York, p.53-66, 2001.
- 4 GOFF, A.H-L. Chapter 14: Electrochromism in polyaniline. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, volume 3: Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties, ed by Nalwa, H.S., John Wiley & Sons Ltd., Chichester/ England, p.745-784, 1997.
- 5 GAZOTTI Jr., Wilson Antonio. **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico**. Campinas, março de 1998 – Tese (Doutorado) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.
- 6 MACHADO, Dirnei Aparecido. **Dispositivo Eletrocromico Flexível de Grande Área Usando Polímeros Condutores**. Campinas, dezembro de 2001 – Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.
- 7 ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SCROSATI, B. Chapter 11: Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, volume 4: Conductive Polymers: Transport, Photophysics and applications, ed by NALWA, H.S., John Wiley & Sons Ltd., Chichester/ England, p. 611-617, 1997.
- 8 HU, H.; ORTIZ-AGUILAR, B.E.; HECHAVARRÍA, L. Effect of pH value of poly(ethylenimine)-H₂SO₄ electrolyte on electrochromic response of polyaniline thin films. **Optical Materials**, In Press, Corrected Proof, Available online 4 January 2006.
- 9 KULESZA, P.J.; MIECZNIKOWSKI, K.; CHOJAK, M.; MALIK, M.A.; ZAMPONI, S.; MARASSI, R. Electrochromic features of hybrid films composed of polyaniline and metal hexacyanoferrat. **Electrochimical Acta**, v.46, p. 4371-4378, 2001.
- 10 WEI, X-L.; WANG, Y.Z.; LONG, S.M.; BOBECZKO, C.; EPSTEIN, A.J. Synthesis and Physical Properties of Highly sulfonated polyaniline. **J. Am. Chem. Soc.**, v.118, p.2545-55, 1996.

-
- 11 YUE, J.; EPSTEIN, A.J. Electronic Control of pH at Sulfonated Polyaniline Electrodes. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p.1540-2, 1992.
- 12 YUE, J.; WANG, Z.H.; CROMACK, K.R.; EPSTEIN, A.J.; MACDIARMID, A.G. Effect of Sulfonic Acid Group on Polyaniline Backbone. **J. Am. Chem. Soc.**, v.113, p.2665-71, 1991.
- 13 YUE, J.; EPSTEIN, A.J. Synthesis of Self-doped Conducting Polyaniline. **J. Am. Chem. Soc.**, v.112, p.2800-1, 1990.
- 14 LEE, J.Y.; CUI, C.Q.; SU, X.H.; ZHOU, M.S. Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid. **J. Electroanal. Chem.**, v.360, p.177-187, 1993.
- 15 BARBERO, C.; KOTZ, R. Electrochemical Formation of a Self-Doped Conductive Polymer in the Absence of a Supporting Electrolyte. The copolymerization of o-Aminobenzenesulfonic Acid and Aniline. **Adv. Mater.**, v.6, p.577-580, 1994.
- 16 MELLO, R.M.Q.; TORRESI R.M.; DE TORRESI S.I.C.; TICIANELLI E.A. Ellipsometric, electrogravimetric, and spectroelectrochemical studies of the redox process of sulfonated polyaniline. **Langmuir**, v.16, n.20, p.7835-7841, 2000.
- 17 MELLO, Regina Maria Queiroz. **Preparação e caracterização do comportamento eletroquímico de filmes de polianilina sulfonada**. São Carlos, 1999. Tese (Doutorado) - IQSC, Universidade de São Carlos.
- 18 LI, C.; MU, S. Electrochromic properties of sulfonic acid ring-substituted polyaniline in aqueous and non-aqueous media. **Synthetic Metals**, v.144, p.143-149, 2004.
- 19 SOMANI, P.R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and device: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, p.117-133, 2002.
- 20 ROSSEINSKY, D.R.; MORTIMER, R.J. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. **Advanced Materials**, v.13, p.783-793, 2001.
- 21 TAUNIER, S.; GUERY, C.; TARASCON, J-M. Design and characterization of a three-electrode electrochromic device, based on the system WO_3/IrO_2 . **Electrochim. Acta**, v.44, p.3219-3225, 1999.
- 22 MORTIMER, R.J. Organic electrochromic materials. **Electrochim. Acta**, v.44, p.2971-2981, 1999.
- 23 PAOLI, M-A.; GAZOTTI, W.A. Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.13. p.1-15, 2002.

-
- 24 OLIVEIRA, S.C.; TORRESI, R.M.; TORRESI, S.I.C. Uma visão das tendências e perspectivas em Eletrocromismo: A Busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v.23, p.79-87, 2000.
- 25 MASTRAGOSTINO, M. Applications of Electroactive Polymer, Scrosati, B., ed. Chapman and Hall Inc., London, p.223, 1993.
- 26 MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C.; FERLONI, P.; MARINANGELI, A. Polymer-based electrochromic devices. **Solid State Ionics**, v.53-56, p.471-478, 1992.
- 27 ARGUN, A.A.; AUBERT, P-H.; THOMPSON, B.C.; SCHWENDEMAN, I.; GAUPP, C.L.; HWANG, J.; PINTO, N.J.; TANNER, D.B.; MACDIARMID, A.G.; REYNOLDS, J.R. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. **Chem. Mater.**, v.16, p.4401-12, 2004.
- 28 HYODO, K. Electrochromism of Conducting Polymers. **Electrochimica Acta**, v.39, p.265-272, 1994.
- 29 ZHANG, J G.; TRACY, C E.; BENSON, D K.; DEB, S K. The influence of microstructure on the electrochromic properties of LiWO_3 thin films: part I – ion diffusion on electrochromic properties. **J. Mater. Res.**, v.10, p.2649-56, 1993.
- 30 ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SCROSATI, B. Chapter 11: Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices in. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, volume 4: Conductive Polymers: Transport, Photophysics and applications; ed by NALWA, H.S., John Wiley & Sons Ltd., Chichester/ England, p.611-617, 1997.
- 31 BENMOUSSA, M.; OUTZOURHIT, A.; BENNOUNA A.; AMEZIANE, E.L. Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: structural and optical studies. **Thin Solid Films**, v.405, p.11-16, 2001.
- 32 WANG, Z.; CHEN, J.; HU, X. Electrochromic properties of aqueous sol-gel derived vanadium oxide films with different thickness. **Solid State Ionics**, v.375, p. 238-241, 1999.
- 33 LIVAGE, J. Sol-gels ionics. **Solid State Ionics**, v.50, p.307-313, 1992.
- 34 ROSÁRIO, Adriane Vianna. **Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb_2O_5** . São Carlos, 2002. Tese (Doutorado) – IQSC, Universidade Federal de São Carlos.
- 35 LIVAGE, J. Vanadium Pentoxide Gels. **Chem. Mater.**, v.3, p.578-593, 1991.

-
- 36 LIVAGE, J. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v.86-88, p.935-942, 1996.
- 37 LIVAGE, J. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v.190-192, p.391-403, 1999.
- 38 <http://www.jenck.com/shim-spm9500-t.htm>
- 39 VALASKI, Rogério. **Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados**. Curitiba, março de 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná.
- 40 MELLO, R.M.Q.; SERBENA, J.P.M.; BENVENHO, A.R.V.; HUMMELGEN, I.A. Electrochemical preparation poly (p-phenylene) thin films. **J. Solid State Electrochem**, v.7, p.463-467, 2003
- 41 MASETTI, E.; VARSANO, F.; DECKER, F.B.; KRASILNIKOVA, A. Sputter deposited cerium–vanadium oxide: optical characterization and electrochromic behavior. **Electrochim. Acta.**, v.46, p.2085–2090, 2001.
- 42 NUNES, Giovana Gioppo. **Alcóxidos Polinucleares Heterometálicos de Vanádio, Ferro e Titânio: Síntese, Caracterização e Aplicações**. Curitiba, 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná.
- 43 TUNG, T-S.; HO, K-C. Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian blue. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, p.521-537, 2006.
- 44 HUANG, W. S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A.G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, v.82, p.2385-2400, 1986.
- 45 STILWELL, D.E.; PARK, S-M. Electrochemistry of Conductive Polymers. **J. Electrochem. Soc.**, v.136, p. 427-433, 1989.
- 46 HUANG, W.S.; MACDIARMID, A.G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v.34, p.1833-45, 1993.
- 47 MARCEL, C.; TARASCON, J.M. An all-plastic $WO_3 \cdot H_2O_2$ / polyaniline electrochromic device. **Solid State Ionics**, v.143, p.90-101, 2001.
- 48 CUMMINS, D.; BOSCHLOO, G.; RYAN, M.; CORR, D.; RAO, S.N.; FITZMAURICE, D. Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. **J. Phys. Chem. B.**, v.104, p. 11449-11459, 2000.
- 49 COGAN, S. F.; NGUYEN, N.M.; PERROTTI, S.J.; RAUH, R.D. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxi. **J. Appl. Phys.**, v.66, p.1333-37, 1989.