

SERGIO HUMBERTO DOMINGUES

**ESTUDO DOS MATERIAIS ELETROCRÔMICOS:
POLI(3-OCTILTIOFENO) E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO**

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. Liliana
Micaroni

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Adriane
Viana do Rosário

**CURITIBA
2007**

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Lilita Micaroni, pela orientação, ensinamentos e amizade;

À Prof^a. Dr^a. Adriane Viana do Rosário, pela co-orientação, pela sua grande ajuda no desenvolvimento deste projeto e pela amizade;

Aos professores Dr^a. Silmara das Neves e Dr. Ademir Carubelli, por aceitarem a participação na banca de defesa da Dissertação;

Aos professores Dr. Ademir Carubelli e Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello, pela participação como membros da banca de qualificação;

À minha mãe Ana Maria Dzioba e ao meu irmão Valter José Dzioba Turmina, por sempre terem acreditado em mim;

Ao meu tio João Carlos Dzioba “*in memoriam*” por sempre ter me apoiado e ter me mostrado os encantos da Química;

Ao Sr. Sergio Domingues e família;

Às famílias Dzioba, Domingues, Tiboni, Yamashiro, Suziki, Vicentin e Silva, pelo apoio em todo esse percurso;

Aos meus irmãos e irmãs Joel, Emir, Rafael, Guilherme, José Augusto, Fernando, Kimura, Leonardo, Guilherme, Fabiano, Carlos, Clebson, Danilo, Erlon, Ney, Netinho, Antônio, Aline Tiboni, Raquel Thomaz da Silva e Vanessa.

A todos alunos integrantes do LEAP que estiveram presente durante o período de desenvolvimento deste trabalho (Daiane, Emerson, Leandro, Martina, Rodrigo e Ronaldo);

Aos meus amigos Giovana, Ana, Gabriela, Silvio, Fran, Aline Hara, Diogo, Alysson, Agne, Fernanda, José Guedin, Murilo, Juliana, Mayara, Jorge, Eryza, Mariane, Ana Cristina, Denis, Douglas, Thiago, Ricardo, Cristiano, Carlos H., Fabio Lisboa, Fabio Bento, Luciana, Vinicius, Priscila, Tainha, Rodrigo Palmer, Tathiana, Robson, Caio, Alexandra, Gustavo, Flávia, Angelo; Cida.

À Carla Daniele Canestraro (DINE/DF-UFPR), pelas medidas de MFA;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica/UFPR, pelas medidas de MEV;

Ao grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos/DF-UFPR, pelas medidas de espessura;

À Doutora Michele S. Meruvia e ao Prof^o. Dr. Irineu Mazzaro, DF/UFPR, pelas medidas de XRD;

À Prof^a. Dr^a. Jaísa Fernandes Soares, DQUI/UFPR, pelo empréstimo do “*spin-coater*”;

Às agências financiadoras CNPq (Processos nº 473299/2004-6 e nº 476800/2004-8), CT-Energ/CNPq e Fundação Araucária, pela concessão de suporte financeiro;

À agência financiadora Capes, pela bolsa concedida;

À DEUS.

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – O eletrocromismo e os Materiais Eletrocromicos.....	1
1.2 – Teoria de Bandas para semicondutores.....	3
1.3 – Polímeros condutores.....	5
1.3.1 – Poli (3-Octiltiofeno).....	10
1.4 – Óxidos de Metais de Transição.....	11
1.4.1 – Óxido de Tungstênio.....	13
1.4.2 – Métodos de Preparação dos Filmes.....	15
1.4.2.1 – Método do Complexo Polimerizado.....	16
2 – OBJETIVOS.....	19
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 – Limpeza do Substrato.....	20
3.2 – Síntese do Polímero Condutor.....	20
3.3 – Síntese do Óxido de Tungstênio.....	21
3.4 – Caracterizações dos filmes.....	22
3.5 – Caracterização das Soluções Precursoras dos Óxidos.....	24
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 – Poli(3-octiltiofeno).....	25
4.1.1 – Síntese Eletroquímica do Poli(3-octiltiofeno).....	25
4.1.2 – Caracterização Eletroquímica do Poli(3-Octiltiofeno).....	26
4.1.3 – Caracterizações Espectroeletroquímicas do Poli(3-Octiltiofeno).....	27
4.1.3.1 – Espectros de Transmitância.....	27
4.1.3.2 – Estudos de Espectrocronoamperometria.....	28
4.1.4 – Estudo da Memória Óptica do Poli(3-Octiltiofeno).....	35
4.1.5 – Caracterização Morfológica.....	36
4.2 – Óxido de Tungstênio.....	37
4.2.1 – Síntese do Óxido de Tungstênio pelo método de complexo polimerizado (PECHINI).....	37
4.2.1.1 – Síntese utilizando o Metatungstato de Amônio.....	37
4.2.1.1.2 – Otimização do Processo de Queima.....	37
4.2.1.1.2.1 – Caracterização Eletroquímica dos Filmes.....	39
4.2.1.1.2.2 – Caracterização Espectroeletroquímica.....	40

4.2.1.2 – Estudo Comparativo de Diferentes Precursores Metálicos.....	48
4.2.2 – Análise Térmica das Soluções Precursoras.....	49
4.2.3 – Caracterização Eletroquímica.....	55
4.2.4 – Caracterizações Espectroeletroquímicas.....	55
4.2.5 – Caracterizações Estrutural e Morfológica dos Filmes Sintetizados com Metatungstato de Amônio (a) e Tungstênio Metálico (b).....	61
4.2.6 – Memória Óptica.....	65
5 – CONCLUSÃO	67
6 – TRABALHOS FUTUROS	69
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

ABREVIações

AC – ácido cítrico
BC – banda de condução
BV – banda de valência
CE – contra eletrodo
E – potencial aplicado
EG – etileno glicol
ER – eletrodo de referência
ET – eletrodo de trabalho
ITO – óxido de estanho dopado com índio
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MFA – microscopia de força atômica
POT – poli(3-octiltiofeno)
rpm – rotações por minuto
UV-Vis – ultravioleta e visível
v – velocidade de varredura
XRD – difratometria de raios-X

SÍMBOLOS

ΔDO – variação de densidade óptica

e^- – elétron

EC – eficiência coulômbica

E_g – energia do gap

η – eficiência eletrocromica

η_{cla} – eficiência eletrocromica de clareamento

η_{esc} – eficiência eletrocromica de escurecimento

j – densidade de corrente

λ – comprimento de onda

q – densidade de carga de síntese

q_o – carga anódica

q_r – carga catódica

T – temperatura

%T – porcentagem de transmitância

ΔT – variação de transmitância

τ – tempo de resposta

τ_{cla} – tempo de resposta de clareamento

τ_{esc} – tempo de resposta de escurecimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema representativo da estrutura de bandas: a) polímero condutor no estado desdopado; b) baixo grau de oxidação com polarons; c) grau moderado de oxidação com bipolarons; d) grau completamente oxidado (hipotético) com comportamento metálico	5
Figura 1.2: Estrutura de alguns polímeros condutores bastante estudados	7
Figura 1.3: Mecanismo de eletropolimerização de heterociclos de cinco membros	8
Figura 1.4: Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores	9
Figura 1.5: Esquema de dopagem do tipo p e n no politiofeno	10
Figura 1.6 – Estrutura do Poli(3-Octiltiofeno)	11
Figura 1.7 – Elementos mais estudados que formam óxidos eletrocromicos	11
Figura 1.8 – Célula Unitária para o arranjo da perovskita	14
Figura 3.1 – Célula Eletroquímica e eletrodos	21
Figura 3.2 - Célula eletroquímica utilizada para caracterização óptica dos filmes	23
Figura 4.1 – Voltamograma cíclico do POT em LiClO_4 0,1mol. L^{-1} em acetonitrila, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	27
Figura 4.2 – Espectros de transmitância do POT ($j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mA.cm}^{-2}$) em LiClO_4 0,1mol. L^{-1} em acetonitrila	28
Figura 4.3 1– Respostas ópticas para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) saltos (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 01)	29
Figura 4.3 2– Respostas ópticas para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) saltos (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizador com $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 02)	29
Figura 4.3 3– Respostas ópticas para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) saltos (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 03)	29
Figura 4.3 4– Respostas ópticas para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) saltos (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 04)	30
Figura 4.3 5– Respostas ópticas para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) saltos (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 05)	30
Figura 4.3 6– Espectro de cronoamperometria para os primeiro (-), os de número 500 (-) e os últimos (-) (a) e as respostas elétricas para os mesmos saltos (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 150 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 06)	30
Figura 4.4 – Memória óptica do POT nos estados reduzido (0,0V) e oxidado (1,0V), no eletrólito LiClO_4 0,1mol. L^{-1} em acetonitrila. ($q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$)	35
Figura 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura do POT sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ em diferentes aumentos (a) = 5000X e (b) = 10000X	36

Figura 4.6 – Voltamograma cíclico dos filmes de WO_3 tratados em diferentes temperaturas, em LiClO_4 0,1mol.L ⁻¹ em Acetonitrila, $v = 20\text{mV.s}^{-1}$	39
Figura 4.7 – Espectros de Transmitância para os filmes tratados a (a) 400°, (b) 450° e (c) 500°C	41
Figura 4.8 – Difrátogramas de raios-X para os filmes tratados a (-) 400°, (-) 450° e (-) 500°C	43
Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de tungstênio tratadas a (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C com aumento de 10000X	45
Figura 4.10 – Respostas óptica e elétrica para os filmes tratados a (a) 400°C e (b) 450°C	47
Figura 4.11 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora na ausência do metal. Taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL.min ⁻¹	50
Figura 4.12 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Metatungstato de amônio. Taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL.min ⁻¹	51
Figura 4.13 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Na_2WO_4 . Taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL.min ⁻¹	53
Figura 4.14 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Tungstênio Metálico. Taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL.min ⁻¹	54
Figura 4.15 – Voltamograma cíclico para os filmes de WO_3 sintetizados com metatungstato e tungstênio metálico e Na_2WO_4 , em LiClO_4 0,1mol.L ⁻¹ / acetonitrila, $v = 20\text{mV.s}^{-1}$	55
Figura 4.16 - Espectros de transmitância dos óxidos sintetizados com (a) Metatungstato, (b) Metal e (c) Na_2WO_4	56
Figura 4.17 - Variação de transmitância por variação de carga para (a) filmes sintetizados com metatungstato, e (b) filmes sintetizados com metal	57
Figura 4.18 – Respostas ópticas (a) e elétrica (b) para o filme sintetizado com Metatungstato de Amônio (1) e Tungstênio Metálico (2), dos saltos de numero 01, 250 e 500	59
Figura 4. 19 – Difrátogramas de raios-X para os filmes sintetizados com Metatungstato de Amônio e Tungstênio Metálico, tratados a 400°C	61
Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura, para as amostras (a) Metatungstato e (b) Metal, com aumento de 10000X	63
Figura 4.21 – Microscopia de força atômica para os materiais sintetizados com (a) metatungstato e (b) metal	64
Figura 4.22- Memória óptica para os filmes sintetizados com (a) Metatungstato e (b) metal, durante 04 horas	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características dos óxidos de metais de transição	12
Tabela 4.1 – Combinações de j e q para a síntese dos filmes de POT e valores de espessura (l) dos filmes obtidos	25
Tabela 4.2: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 50 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{mA.cm}^{-2}$ (Filme 01)	31
Tabela 4.3: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 50 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{mA.cm}^{-2}$. (Filme 02)	31
Tabela 4.4: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 75 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{mA.cm}^{-2}$ (Filme 03)	32
Tabela 4.5: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 75 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{mA.cm}^{-2}$ (Filme 04)	32
Tabela 4.6: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 100 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{mA.cm}^{-2}$ (Filme 05)	32
Tabela 4.7: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 150 \text{mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{mA.cm}^{-2}$ (Filme 06)	32
Tabela 4.8 – Valores dos tempos de resposta de escurecimento (vermelho para o azul) e clareamento (azul para o vermelho) de todos os filmes de POT sintetizados	34
Tabela 4.9 – Temperaturas estudadas no processo de queima dos filmes de WO_3 sintetizados por Pechini, com metatungstato de amônio como precursor metálico	38
Tabela 4.10 – Tamanho de cristalito referente ao plano 200 dos filmes tratados a diferentes temperaturas	44
Tabela 4.11 – Valores de eficiência coulômbica (EC), eletrocromica (η_{esc}), tempo de resposta (τ) e espessura (l) para os filmes tratados a 400 e 450°C	47
Tabela 4.12 – Valores de q_{and} , q_{cat} , EC, η_{esc} , τ_{cla} e τ_{esc} , para os filmes sintetizados com metatungstato (a) e com metal (b)	58
Tabela 4.13 - Valores de eficiência coulômbica (EC), eletrocromica (η_{esc}), variação de transmitância para o filme sintetizado com metatungstato de amônio (a) e tungstênio metálico (b)	60
Tabela 4.14 – Tamanho de cristalito referente ao plano (200) dos filmes tratados a 400°C e sintetizados com Metatungstato de amônio e Tungstênio Metálico	62
Tabela 4.15 – Valores de rugosidade para os filmes sintetizados com metatungstato (a) e metal (b)	65

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletrocromicas de filmes de poli(3-octiltiofeno) (POT) e óxido de tungstênio (WO_3) depositados sobre ITO. O POT pertence à classe dos polímeros condutores e o WO_3 à classe dos óxidos de metais de transição, sendo que ambos apresentam variação da propriedade óptica quando submetidos a um campo elétrico. Os filmes de POT foram obtidos através da síntese galvanostática, enquanto que os filmes de WO_3 foram depositados por “*spin-coating*” de uma solução precursora obtida pelo método de Pechini. Os filmes dos óxidos tiveram três fontes distintas do metal nas soluções precursoras, o metatungstato de amônio, o tungstênio metálico e o tungstato de sódio. Foram realizadas, para ambos os materiais POT e WO_3 , as caracterizações eletroquímicas, ópticas e morfológicas. Para os filmes de óxido também foram realizadas medidas de difração de raios-X e caracterizações termogravimétricas de suas soluções precursoras. Os filmes de POT sintetizados com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$, apresentaram melhores resultados de eficiência coulômbica, próximas de 100%, e eficiência eletrocromica média de $125 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, para 1000 saltos duplos de potencial. Esses filmes apresentaram uma morfologia ordenada com tamanho de grão médio de $0,3 \mu\text{m}$. Os filmes de WO_3 sintetizados com metatungstato de amônio na razão de 1:4 ácido cítrico: etileno glicol e 10:1 ácido cítrico: tungstênio, tratados a 400°C durante 480 minutos posterior a um pré-tratamento de 110°C a 180 min, apresentaram os melhores resultados, tanto de eficiência coulômbica, em torno de 80% e eletrocromica de $17 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, para os 500 saltos. Esse material apresentou ainda uma fase monoclinica orientada pelo plano [200] e uma morfologia uniforme, com tamanho de grão médio de 37 nm.

Palavras-chave: poli(3-octiltiofeno), óxido de tungstênio e materiais eletrocromicos.

ABSTRACT

In this work, electrochromics properties of poly(3-octylthiophene) (POT) and tungsten oxide (WO_3) deposited on ITO was study. The POT belongs to the class of conducting polymers category and WO_3 belongs to the class of transition metal oxides, which both have change of the optical properties when submitted to an electric field. The POT films were obtained through the galvanostatic synthesis, whereas the WO_3 films were deposited by “spin-coating” of a precursor solution obtained by Pechini method. Oxide films had three distinct metal sources in the precursor solutions, the ammonium metatungstate, metallic tungsten and the sodium tungstate. Electrochemical, optical and morphological characterizations were performed to both materials, POT and WO_3 . For the oxide films were performed also X-ray diffraction measures and thermogravimetric characterization of its precursor solutions. The POT films synthesized with $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ and $j = 3.70 \text{ mA.cm}^{-2}$, showed better results of coulombic efficiency, about 100% and electrochromic efficiency of $125 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, for 1000 double potential steps. These film presented uniform morphology whit average grain size of $0,3 \mu\text{m}$. The WO_3 films synthesized with ammonium metatungstate in the molar ratio of 1:4 citric acid: ethylene glycol and 10:1 citric acid: tungsten, treated at 400°C for 480 minutes, showed the best results both to coulombic efficiency, around 80% and electrochromic efficiency, of $17 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, for 500 steps. This material also presented a monoclinic phase guided with preferential orientation of [200] plane and granular morphology, with average grain size of 37 nm.

Key Words: poly(3-octylthiophene), tungsten oxide and electrochromic materials

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – O eletrocromismo e os Materiais Eletrocromicos

O eletrocromismo é o termo utilizado para descrever a capacidade que certos materiais possuem de sofrer uma variação ótica reversível, ou seja, exibir uma nova cor devido à aplicação de um campo elétrico. Essa mudança reversível nos parâmetros óticos eletrônicos pode ser associada a um efeito de estado sólido ou a um efeito eletroquímico, já as mudanças nas propriedades óticas podem estar relacionadas à formação de centros de cor, surgimentos de um novo tipo de transição entre bandas ou defeitos complexos¹.

Os primeiros estudos teóricos sobre eletrocromismo foram, inicialmente, sugeridos por Platt², porém o primeiro trabalho descrevendo a mudança de coloração de um material tendo as qualidades de um material eletrocromico foi descrito por Brimm e colaboradores³ em 1951. Estudando o bronze de sódio – tungstênio (Na_xWO_3) eles descobriram que, quando este composto é usado como eletrodo numa célula eletroquímica, sua coloração muda dependendo se este é utilizado como ânodo ou cátodo.

O efeito da coloração eletrocromica tem sido observado, geralmente, em duas classes de materiais: (i) orgânicos, tais como, bipyridinas, pirazolinás, polímeros condutores e (ii) inorgânicos, como o azul da Prússia e os óxidos de metais de transição. Cada classe apresenta diferenças morfológicas na fase, na estrutura do material, disposição de material e estequiometria. Há diferenças também na configuração e no tipo de íon condutor usado no caso dos dispositivos eletrocromicos^{4,5}. Os materiais eletrocromicos também podem ser classificados como anódicos ou catódicos de acordo com o potencial onde

ocorre o processo de coloração. Os materiais catódicos são coloridos durante o processo de eletrorredução, enquanto os anódicos são coloridos durante sua eletro-oxidação.

Quando combinamos dois materiais, um de coloração anódica e um de coloração catódica (quando um deles se oxida, o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem), pode-se dizer que esses materiais são materiais eletrocromicos complementares. Em geral, os polímeros condutores apresentam coloração anódica, assim, para a formação de um dispositivo eletrocromico, por exemplo, com o Poli(3-octiltiofeno) (POT) (material eletrocromico de coloração azul em seu estado oxidado) seria interessante a junção com um óxido de metal de transição, de coloração catódica, como o Óxido de Tungstênio (WO_3) (material eletrocromico de coloração azul em seu estado reduzido).

Para que um material eletrocromico seja considerado eficiente é necessário que alguns parâmetros sejam considerados: *i)* eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre variação óptica e variação de carga melhor a eficiência eletrocromica do sistema, *ii)* memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico, *iii)* tempo de resposta, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico e *iv)* estabilidade e durabilidade⁶. É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo, mas, continuamente são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, novos materiais e componentes para os dispositivos, buscando a otimização dos materiais.

A principal técnica para se estudar os materiais eletrocromicos é a espectrocronoamperometria, que permite o acompanhamento simultâneo das variações de corrente e de transmitância produzidas pela aplicação de uma diferença de potencial. A caracterização e a evolução dos parâmetros eletrocromicos em um dispositivo ou em um único eletrodo eletrocromico podem ser feitas usando esta técnica “*in situ*”⁷. Alguns dos parâmetros eletrocromicos podem estar relacionados com o tipo de eletrólito utilizado para a montagem do dispositivo. Em geral os dispositivos montados com eletrólito líquido possuem melhores propriedades que os montados com eletrólito sólido, devido à maior mobilidade iônica em fase líquida. Por outro lado, os dispositivos com eletrólito líquido têm suas limitações de uso devido à dificuldade existente com relação à selagem do dispositivo.

1.2 – Teoria de Bandas para semicondutores

As propriedades de condutividade elétrica e eletrocromismo nos semicondutores podem ser explicadas pelo modelo de bandas. Quando orbitais atômicos de átomos isolados em um sólido interagem entre si ocorre a formação de orbitais moleculares com níveis de energia bastante próximos que dão origem a bandas contínuas. Os orbitais ligantes que estão preenchidos por elétrons formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC). A variação de energia entre o topo da BV e o início da BC determina as propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores, e esta energia é chamada de “*band gap*” (E_g). Quando essa energia é alta ($E_g > 5$ eV) tem-se um material com propriedades isolantes, uma vez que a transferência de elétrons da BV para a BC se torna difícil. Para

semicondutores essa energia é pequena e para condutores as BV e BC se sobrepõem, permitindo a livre transferência de elétrons entre as bandas.

Em um semicondutor intrínseco os elétrons presentes na BV podem ocupar a BC, quando sofrem excitação luminosa, térmica ou elétrica. Em qualquer uma das perturbações, ocorre a formação de portadores de carga negativos (elétrons) na BC e portadores de carga positivos (buracos) na BV.

Uma outra forma de se afetar as características elétricas e ópticas de um semicondutor ocorre através da adição de impurezas no sistema, processo este, que recebe o nome de dopagem. A função dos dopantes é a de gerar novos níveis de energia, sem, entretanto, modificar a estrutura do semicondutor. Por esta razão, os dopantes devem sempre ser adicionados em baixas concentrações. Um semicondutor dopado é denominado semicondutor extrínseco, podendo ser do tipo n, quando o átomo dopante tem um excesso de elétrons de valência em relação ao semicondutor, ou pode ser do tipo p, quando o dopante possui menor número de elétrons de valência do que o semicondutor. Na dopagem tipo n são gerados níveis de energia próximos à BC, enquanto que na dopagem tipo p os níveis energéticos criados localizam-se próximos à BV. Em qualquer uma das situações ocorre uma diminuição no “*band gap*” e conseqüentemente alteração das propriedades do semicondutor⁸.
⁹. Um exemplo de material com características semicondutoras são os polímeros condutores. Nesses materiais as propriedades ópticas e eletrônicas estão relacionadas com o processo de dopagem e/ou desdopagem do polímero, onde defeitos eletrônicos são introduzidos através da adição de impurezas na estrutura do material. O processo de dopagem através da oxidação do polímero introduz cátions radicais chamados polarons em sua

estrutura, os quais são os portadores de carga majoritários que possuem spin $\frac{1}{2}$ e carga $1e^{10}$. Quando esses polarons estão associados a uma distorção da rede, surgem estados eletrônicos localizados no “*band gap*”, também chamados estados polarônicos. Quando um segundo elétron é removido do polaron surge um par de cargas semelhantes e termodinamicamente mais estáveis chamadas bipolarons, que possuem spin zero e carga $2e$, as quais estão diretamente associadas a uma forte distorção local da rede do polímero. A introdução desses novos estados no “*band gap*”, com o processo de dopagem, é a principal razão para as variações nas propriedades ópticas dos polímeros condutores e é a principal causa do eletrocromismo desses materiais. A Figura 1.1 mostra um esquema representativo da evolução da estrutura de banda em um polímero condutor.

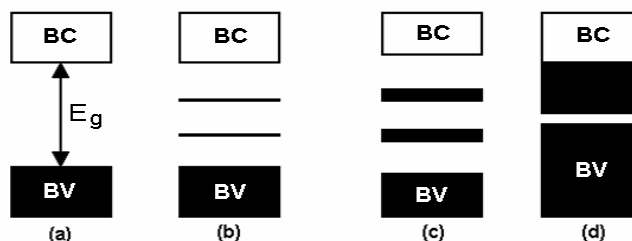


Figura 1.1: Esquema representativo da estrutura de bandas: a) polímero condutor no estado desdopado; b) baixo grau de oxidação com polarons; c) grau moderado de oxidação com bipolarons; d) grau completamente oxidado (hipotético) com comportamento metálico ¹⁴.

1.3 – Polímeros condutores

Os polímeros condutores representam uma das classes de materiais poliméricos com propriedades eletroquímicas, eletrônicas e óticas muito interessantes. Esses materiais tiveram sua descoberta no ano de 1976 no laboratório do cientista japonês H. Shirakawa, no qual um de seus alunos ao

sintetizar o Poliacetileno, cometeu um erro na metodologia e adicionou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária, isso fez com que o produto final apresentasse uma condutividade nunca antes observada para esse material. No ano de 1977 A. MacDiarmid, A. Hegger e H. Shirakawa observaram a síntese do poliacetileno na presença de iodo, e assim ao invés de obter um pó de coloração preta, obtiveram um filme de coloração dourada e com condutividade considerável¹¹.

A descoberta do Poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser utilizado como condutor elétrico. Desta forma outros polímeros condutores foram preparados¹². Devido à “descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores”, os três pesquisadores anteriormente citados ganharam no ano 2000 o Prêmio Nobel de Química.

O requisito fundamental para a condução em polímeros é a existência de uma cadeia de duplas ligações conjugadas. Entretanto, essa condição não é suficiente, pois a condução é obtida pela produção de uma deficiência ou excesso de elétrons π na cadeia conjugada, o que foi chamado de dopagem intrínseca por analogia à inserção de elétrons ou buracos nos semicondutores inorgânicos tridimensionais. A Figura 1.2 apresenta a estrutura de alguns polímeros condutores que têm sido bastante estudados.

Os polímeros condutores podem ser produzidos química ou eletroquimicamente. O primeiro polímero condutor obtido eletroquimicamente foi o Polipirrol, em 1979. Desde então, outros polímeros como a Polianilina, Polifurano, Politiofeno e seus derivados têm sido obtidos eletroquimicamente. O método eletroquímico é bastante utilizado e o polímero é obtido através da

oxidação anódica do monômero, em condições controladas. As vantagens desse tipo de síntese são a obtenção de um filme polimérico uniforme, depositado sobre o eletrodo na sua forma oxidada e condutora, e sua propriedade elétrica que pode ser facilmente controlada pela dopagem eletroquímica¹³. O estado final do polímero oxidado (dopado) é caracterizado pela presença de cargas positivas associadas a ânions ou contra-íons, que compensam essas cargas, ao longo da cadeia polimérica.

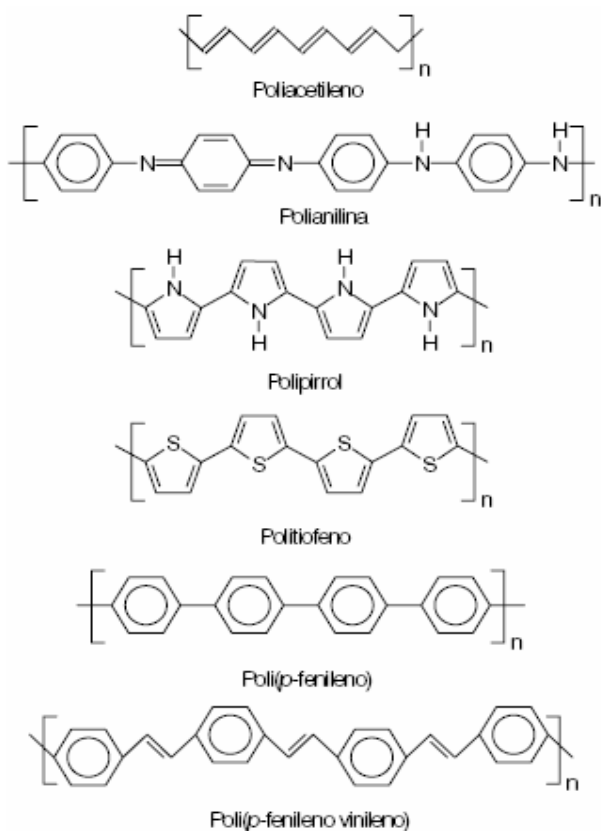


Figura 1.2: Estrutura de alguns polímeros condutores bastante estudados ¹².

A Figura 1.3 apresenta um mecanismo de síntese eletroquímica para a polimerização de heterociclos de cinco membros, a qual é análoga à reação de acoplamento de compostos aromáticos.

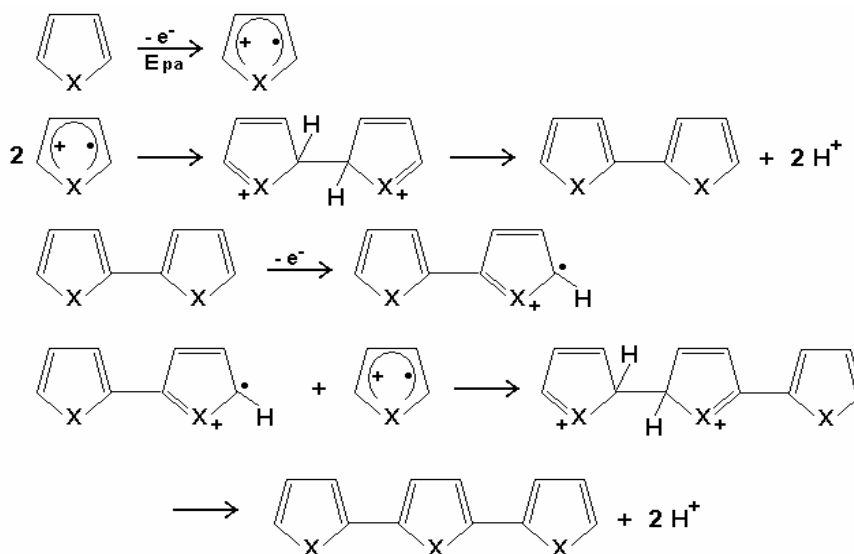


Figura 1.3: Mecanismo de eletropolimerização de heterociclos de cinco membros¹³.

O mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida pelo acoplamento α - α' de dois cátions-radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático. A reação continua com o acoplamento α - α' de cátions-radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam¹⁴⁻¹⁷. A deposição do polímero sobre o substrato ocorre através da precipitação de oligômeros, quando se atinge um comprimento crítico da cadeia, ou seja, quando se atinge um valor de solubilidade crítico^{17,18}.

A teoria de eletrodeposição dos metais pode ser aplicada à eletrodeposição dos polímeros condutores. Esta envolve a nucleação instantânea seguida de crescimento tridimensional sobre o eletrodo. Entretanto, a eletropolimerização dos polímeros condutores envolve muitas variáveis experimentais como: solvente, concentração do monômero, tipo e

concentração do eletrólito suporte, temperatura, natureza dos eletrodos e as condições elétricas utilizadas ¹⁹.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser alterada reversivelmente quando eles são submetidos a um processo redox. Aplicando-se um potencial externo, o polímero passa do estado reduzido (desdopado), com comportamento de semicondutor a isolante, para o estado oxidado (dopado), com maior condutividade elétrica. Durante o processo de dopagem ou desdopagem ocorre a inserção ou expulsão de um contra-íon do eletrólito na cadeia polimérica, para garantir a eletroneutralidade do sistema (Figura 1.4). Existem dois tipos de dopagem, a do tipo-p onde ocorre a retirada de elétrons da cadeia polimérica e inserção de ânions para contrabalancear a carga, e a dopagem do tipo-n onde elétrons são inseridos na cadeia seguida da entrada de cátions em sua estrutura. A dopagem do tipo-p é a mais comum ocorrendo na grande maioria dos polímeros, e a dopagem do tipo-n é mais difícil, pois necessita de eletrólitos não-aquosos estáveis em altos potenciais catódicos ²⁰.

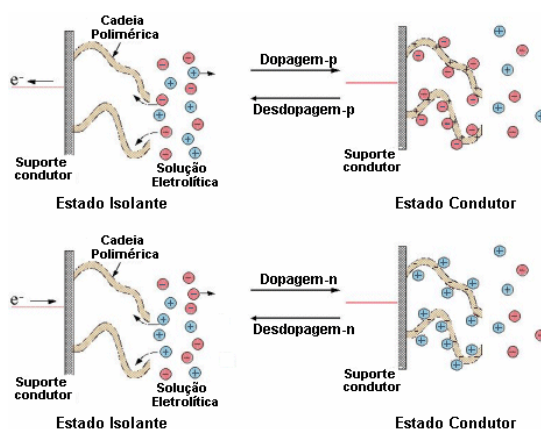


Figura 1.4: Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores ²⁰.

As mudanças na condutividade elétrica dos polímeros condutores são acompanhadas diretamente por modificações nas propriedades elétricas e ópticas desses materiais, sendo essa a “base” para a aplicação dos mesmos em dispositivos eletrocromicos e fotovoltaicos, bateriais, supercapacitores e diodos emissores de luz,^{7,21-23}.

1.3.1 – Poli (3-Octiltiofeno)

Dentre a classe dos polímeros condutores, o politiofeno e seus derivados, vêm tendo destaque, pois apresentam estabilidade no ambiente e variação reversível de coloração em função do potencial aplicado sobre os mesmos. Durante a aplicação do potencial externo, os polímeros condutores podem ser repetidamente passados da sua forma isolante (ou semicondutora) para condutora. A Figura 1.5 mostra os processos de dopagem e desdopagem tipo p para o politiofeno, através da oxirredução e intercalação de ânions (A-) em sua estrutura.

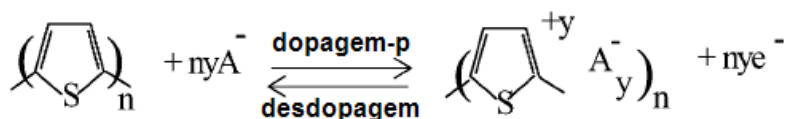


Figura 1.5: Esquema de dopagem do tipo p e n no politiofeno^{14, 21}.

Os politiofenos são geralmente eletrodepositados na presença de ânions como ClO_4^- , BF_4^- ou PF_6^- , associados a cátions de lítio ou tetra-alquilamônio. As propriedades eletrocromicas desses polímeros dependem da estrutura do monômero e das condições de síntese do polímero^{24,25}. A natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, estrutura do polímero e as suas propriedades eletroquímicas^{26,27}.

O politiofeno e seus derivados com grupo alquila substituído na posição 3 do anel aromático, como o poli(3-octiltiofeno), POT (Figura 1.6), apresentam variação de coloração do vermelho, no estado neutro desdopado para azul no estado oxidado dopado.

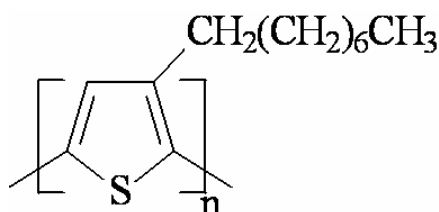


Figura 1.6 – Estrutura do poli(3-octiltiofeno).

1.4 – Óxidos de Metais de Transição

Os óxidos de metais de transição são os materiais mais explorados entre os materiais eletrocromicos. Comumente, estes óxidos são transparentes e tornam-se coloridos quando polarizados anódica ou catodicamente, sendo então classificados como anódicos ou catódicos. A Figura 1.7 apresenta os metais conhecidos por formar óxidos eletrocromicos.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Figura 1.7 – Elementos mais estudados que formam óxidos eletrocromicos.

A tabela 1.1 apresenta alguns exemplos desses materiais identificados em relação ao tipo de polarização e cor apresentada durante oxidação e redução²⁴.

Tabela 1.1 - Características dos óxidos de metais de transição

Material	Polarização	Cor	
		Oxidado	Reduzido
MoO ₃	Catódica	transparente	Azul
WO ₃	Catódica	transparente	Azul
Nb ₂ O ₅	Catódica	transparente	Azul
V ₂ O ₅	Anódica/Catódica	amarelo	Azul
Ir(OH) ₂	Anódica	azul escuro	Azul
Ni(OH) ₂	Anódica	marrom bronze	transparente ou verde pálido

O efeito eletrocromico em óxidos de metais de transição foi observado e descrito pela primeira vez, em 1969, no óxido de tungstênio, WO₃²⁴. De observou que quando um campo elétrico intenso era criado por diferença de potencial em filmes amorfos de WO₃ evaporados termicamente sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas esses materiais transparente e resistivo se tornavam azul escuro e menos resistivos²⁸. O eletrocromismo nos óxidos inorgânicos está relacionado com a criação de centros de absorção óptica através da transferência de elétrons e cátions do eletrólito para o interior do óxido. Existem várias propostas para explicar o eletrocromismo em óxidos de metais de transição. O modelo mais aceito relaciona o fenômeno de eletrocoloração à formação de polarons. De acordo com esta proposta, os

elétrons são transferidos para o íon metálico do óxido formando polarons, que absorvem fótons e transferem um elétron de um íon metálico reduzido para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido por “*hopping*”²⁹. A estrutura ou a estequiometria desses materiais permite a intercalação de íons pequenos (M^+) como, H^+ e Li^+ , responsáveis juntamente com os elétrons pela mudança de coloração³⁰.

O eletrocromismo de muitos óxidos de metais de transição na forma de filmes finos tem sido estudado, tal como em óxidos de irídio³¹, ródio³², rutênio³³, tungstênio³⁴, manganês³⁸ entre vários outros, mas sem dúvidas o material dessa classe mais estudado é o WO_3 , o qual já tem sua estrutura e processo de coloração mais conhecidos³⁴.

1.4.1 – Óxido de Tungstênio

Como já descrito anteriormente o WO_3 foi o primeiro material eletrocromico descoberto e permanece até hoje sendo o material mais viável para ser utilizado em dispositivos eletrocromicos. O WO_3 apresenta uma estrutura cúbica que pode ser simplesmente descrita como uma estrutura do tipo perovskita (Figura 1.8). Os íons W ocupam os vértices, e os ânions se encontram coordenados octaetricamente.

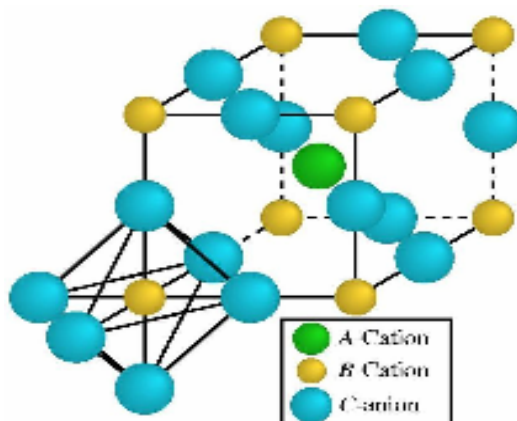
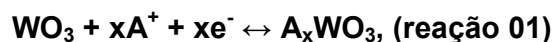


Figura 1.8 – Célula Unitária para o arranjo da perovskita³⁶.

O átomo central A da célula unitária está ausente e a estrutura do defeito perovskita WO_6 corresponde a um arranjo infinito de octaedros com vértices adjacentes, contendo o íon metálico B rodeado de 6 íons de oxigênio equidistantes C. Entre estes octaedros existem túneis que podem servir para o transporte de carga disponibilizando um grande número de sítios intersticiais onde íons podem ser introduzidos^{37,38}. Para um arranjo ideal, os octaedros estão conectados sobre os vértices, gerando uma estrutura monoclinica. No entanto algumas distorções atômicas e rotações no octaedro WO_6 ocorrem e dependendo da temperatura, simetrias tetragonal, ortorrômbica, monoclinica, cúbica e triclinica são observadas³⁹.

Em seu estado normal o WO_3 apresenta caráter resistivo e coloração levemente amarelada, porém quando sua estequiometria ou estrutura é perturbada com a aplicação de um campo elétrico ou com a inserção de íons, esse material se torna menos resistivo e apresenta uma coloração azul¹².

A reação de coloração tem como base um duplo mecanismo de inserção de íons e elétrons no material, segundo a reação 01:



onde, A = H⁺ ou Li⁺.

1.4.2 – Métodos de Preparação dos Filmes

As propriedades eletroquímicas e óticas de filmes de óxidos metálicos estão diretamente relacionadas às suas características físicas e químicas. A estequiometria, a presença de impurezas e defeitos, o processo de nucleação e coalescência dos cristais, assim como, a morfologia, o grau de cristalinidade e a estrutura do cristal são os principais responsáveis pelas alterações destas propriedades. Por este motivo, vários métodos de deposição ou alterações em um único método podem resultar em grandes modificações das propriedades do filme. Várias tecnologias de deposição tem sido utilizadas na fabricação de filmes finos de óxidos metálicos. Em geral, estes métodos são classificados em dois grupos distintos. O primeiro, inclui os processos à seco, tais como: evaporação à vácuo, “*sputtering*”, deposição química à vapor e oxidação térmica (CVD). Já o segundo grupo engloba os processos em via úmida como o “*dip-coating*”, o “*spin-coating*” de alguns precursores, quase sempre reagentes sol-gel. Ainda nesta última categoria podemos englobar a deposição eletroquímica.

O processo sol-gel e suas derivações apresentam algumas vantagens significativas frente aos outros processos, sendo estas o baixo custo, a simplicidade, e a grande diversidade de filmes finos de diversas composições que podem ser produzidos.

Existem vários processos sol-gel utilizados na preparação de filmes finos, os quais podem ser classificados em três grupos⁴⁰.

a) sol-gel coloidal, envolvendo a dispersão de partículas coloidais em meio líquido.

b) gel polimérico inorgânico derivado de organometálicos. Este processo é o mais empregado, os precursores mais utilizados são os alcóxidos metálicos ($M(OR)_x$), onde R é um grupo alquil e o M o íon metálico. Filmes de diferentes óxidos têm sido sintetizados a partir destes alcóxidos^{41, 42}.

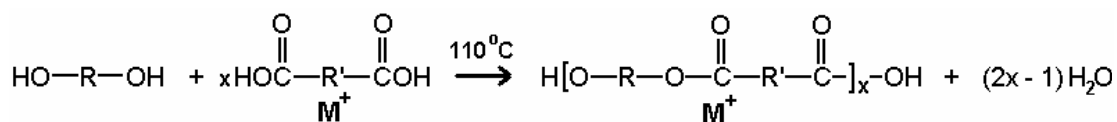
c) rotas gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos. A preparação de filmes via precursores poliméricos, a partir de ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG), foi proposta primeiramente por Pechini⁴³.

Os processos sol-gel combinados às técnicas de deposição tipo “*coatings*” apresentam vantagens sobre os métodos convencionais. O alto grau de homogeneidade e pureza, propriedades bem definidas e controladas e principalmente, o baixo custo do método e a simplicidade do processo têm levado vários pesquisadores a estudar filmes finos e dispositivos eletrocromicos obtidos via processo sol-gel como forma alternativa.

1.4.2.1 – Método do Complexo Polimerizado

Este método de preparação de óxidos é baseado na formação de um poliéster obtido a partir de citratos metálicos. Patentado por Pechini⁴³ na década de 60, foi proposto inicialmente, como método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalinos terrosos na forma de cerâmicas densas e de filmes finos.

Este processo envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α -hidroxicarboxílicos) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Desse modo, a resina retém estes cátions de maneira homogênea e pode ser calcinada a baixas temperaturas para produzir óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente. A reação abaixo representa a reação de poliesterificação de um citrato metálico com um glicol (reação 2).



(reação 02)

O controle das razões entre o glicol, o ácido e o precursor metálico, bem como, as condições de calcinação são fatores determinantes das características físicas finais do óxido, como por exemplo, estequiometria, cristalinidade e morfologia.

Faria e Bulhões⁴⁴, em trabalho inédito, empregaram o método de Pechini como uma rota alternativa e tão eficiente quanto os métodos sol-gel convencionais na preparação de filmes eletrocromicos de Nb₂O₅. Em trabalhos subseqüentes, Rosario e Pereira⁴⁵, usando o mesmo método em estudos das condições de preparação de filmes finos de pentóxido de nióbio observaram que quando esses filmes são preparados a temperaturas de queima acima de 550 °C a estrutura cristalina do Nb₂O₅ evolui para a fase ortorrômbica, a qual

favorece o processo de intercalação e coloração dos sítios eletrocromicos no óxido.

Baseado em todas as informações transmitidas anteriormente esse trabalho busca estudar o comportamento eletrocromico de dois materiais eletrocromicos distintos, visando futuramente a utilização de ambos em dispositivos eletrocromicos.

2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o comportamento eletrocromico de dois materiais, sendo um da classe dos polímeros condutores, o Poli(3-Octiltiofeno), POT, e outro da classe dos óxidos de metais de transição, o Óxido de Tungstênio, WO_3 .

Para tal objetivo foram estudadas as melhores condições de síntese para os filmes de POT e WO_3 e investigadas as propriedades eletroquímicas, eletrocromicas, morfológicas e estruturais desses materiais.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Limpeza do Substrato

Antes da utilização do substrato ITO (óxido de estanho-índio em lâminas de vidro ($R_s = 8-12 \, \Omega$, Delta Technologies) na deposição do polímero ou do oxido, o mesmo foi submetido a um processo de limpeza sendo esse descrito abaixo:

1 – as placas de ITO, de tamanho 1,0x2,5 cm e 0,7 mm de espessura, foram colocadas em solução de EXTRAN (detergente – Merck) e submetido ao ultra-som durante 30 minutos.

2 – após o banho com EXTRAN as placas foram lavadas com água deionizada.

3 – em seguida as placas de ITO foram colocadas em um béquer contendo água e submetidas ao ultra-som durante 30 minutos.

4 – as placas de ITO foram lavadas com acetonitrila (CH_3CN - Baker), visando a remoção de algum tipo de resíduo orgânico.

5 – os processos 2,3 e 4, foram repetidos.

6 – as placas foram secas com o auxílio de um soprador térmico.

3.2 – Síntese do Polímero Condutor

A síntese do poli(3-octiltiofeno), POT, foi realizada em uma célula de vidro (Figura 3.1), com tampa de *nylon* utilizando-se ITO suportado em vidro como eletrodo de trabalho (ET) com uma área ativa eletroquimicamente de $1,0 \, \text{cm}^2$, uma placa de platina com área ativa de $2,0 \, \text{cm}^2$ como contra-eletrodo

(CE) e um fio de prata com 1 mm de diâmetro como eletrodo de pseudo-referência.

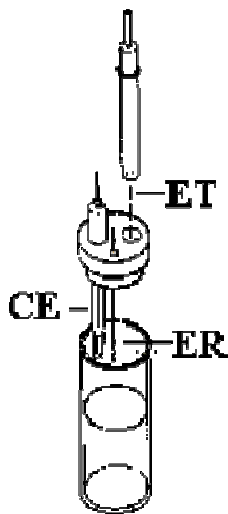


Figura 3.1 – Célula Eletroquímica e eletrodos.

A solução de síntese foi composta pelo monômero 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$ – Aldrich) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o eletrólito utilizado foi o tetrafluorborato de tetrametilamônio ($(CH_3)_4NBF_4$ – Aldrich) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila grau HPLC.

O modo de síntese foi galvanostático, utilizando duas densidades de corrente diferentes $1,85$ e $3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e a espessura dos filmes foi controlada pela quantidade de carga consumida para a eletrodeposição.

3.3 – Síntese do Óxido de Tungstênio

As soluções precursoras de WO_3 foram preparadas partindo-se de três diferentes precursores metálicos. A primeira síntese foi realizada com o complexo de metatungstato de amônio ($H_{24}N_6O_{39}W_{12}.nH_2O$ – Aldrich), sendo esse solubilizado em etileno glicol ($C_2H_6O_2$ – Mallinckordt) sob agitação e

temperatura controlada de 70°C, com posterior adição de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$ – Synth). A razão molar entre ácido cítrico – etileno glicol foi de 1:4 e de ácido cítrico – tungstênio foi de 10:1.

A deposição da solução precursora sobre o ITO foi feita por “*spin-coating*” a 730 rpm durante 10 minutos, em uma área superficial média de $1,0\text{ cm}^2$, sendo em seguida tratado termicamente em mufla (EDG 18003P) 110 °C durante 180 minutos e 380, 400, 450 e 500°C durante 480 minutos, em uma rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Para as outras soluções o processo foi semelhante, mantendo-se as mesmas proporções molares, a única alteração foi a fonte de tungstênio, sendo uma de tungstênio metálico (W) dissolvido em peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – Vetec) 30% durante 10 dias e a outra de tungstato de sódio (Na_2WO_4 – Merck) solubilizado em peróxido de hidrogênio 30% durante 5 dias.

3.4 – Caracterizações dos filmes

Para as caracterizações eletroquímica e espectroeletroquímica dos filmes eletrocromicos, individualmente, foi utilizada uma solução eletrolítica de perclorato de lítio ($LiClO_4$ – Aldrich) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, um fio de platina como contra-eletródo (CE), um fio de prata como pseudo-referência (ER) e o filme suportado sobre o ITO como eletródo de trabalho (ET).

A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada em um potenciostato galvanostato (PGSTAT 30 – Autolab) pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Na caracterização espectroeletroquímica foi utilizado uma célula eletroquímica de vidro (volume = 50 mL) com janelas planas e paralelas de

vidro, a qual foi acoplada a um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO 800XI e Agilent 8453), de modo que o feixe de luz atravessasse apenas o vidro da célula, a solução eletrolítica e o filme suportado no ITO (Figura 3.2). Os eletrodos foram conectados ao potenciostato possibilitando assim a aplicação dos potenciais desejados sobre os filmes e o simultâneo monitoramento de seus espectros.

Com esse arranjo foram obtidos espectros dos filmes polarizados em seus diferentes estados de coloração na região do Uv-vis (350 a 800 nm) e também espectros cinéticos em comprimento de onda (λ) fixo durante repetidos saltos de potencial, de modo a promover constante alteração entre os estados de coloração dos filmes.

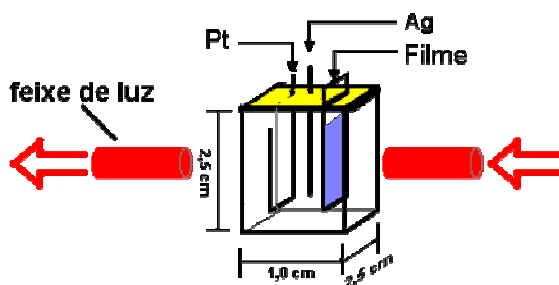


Figura 3.2 - Célula eletroquímica utilizada para caracterização óptica dos filmes.

A espessura dos filmes foi medida com o auxílio de um perfilômetro (Dektak – Veeco Instruments), onde foram feitos riscos sobre a superfície dos filmes e o valor da espessura foi determinado pelo degrau formado entre os riscos e a camada do filme.

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um “JEOL-JSM-6306LZ Scanning Electron Microscopy” e microscopia de força atômica (MFA) utilizando um “Shimadzu Modelo FPM-

9500J3". Para as medidas de MEV os filmes de POT e WO₃ foram previamente metalizados com ouro.

Foram realizadas ainda análises de difração de Raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com 2θ compreendido entre 10° e 70° com radiação incidente CuK α e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e velocidade de varredura de 0,5 °C/min.

3.5 – Caracterização das Soluções Precursoras dos Óxidos

Foram feitas análises termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para todas as soluções precursoras utilizadas e também para uma solução na ausência do metal.

Essas medidas foram feitas em um analisador termogravimétrico (TGA/SDTA 851e – Mettler-Toledo), e as condições de análise foram uma rampa de aquecimento de 30° a 800 °C, a uma velocidade de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão os resultados serão apresentados em duas etapas. Primeiramente, serão mostrados os resultados referentes ao poli(3-octiltiofeno) e por seguinte, os resultados referentes ao óxido de tungstênio.

4.1 – Poli(3-octiltiofeno)

4.1.1 – Síntese Eletroquímica do Poli(3-octiltiofeno)

Os filmes de POT foram eletrodepositados sobre ITO, na sua forma condutora (coloração azul). A deposição se deu galvanostaticamente com aplicação de uma densidade de corrente constante ($j = 1,85$ e $3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$), controlando-se o tempo de síntese a fim de se obter as densidades de carga ($q = 50, 75, 100$ e 150 mC.cm^{-2}) desejadas.

As combinações de j e q utilizadas para a síntese dos filmes de POT estão descritas na tabela abaixo.

Tabela 4.1 – Combinações de j e q para a síntese dos filmes de POT e valores de espessura (l) dos filmes obtidos

Filmes	$j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	$q \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$l \text{ (nm)}$
01	3,70	50	55
02	1,85	50	40
03	3,70	75	85
04	1,85	75	70
05	3,70	100	250
06	1,85	150	650

Em estudos realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa⁴⁶, filmes de POT foram depositados com diferentes ânions dopantes, BF_4^- e ClO_4^- , sendo observado que na presença de BF_4^- , o POT apresentou melhores propriedades eletrocromáticas. As espessuras médias dos filmes apresentadas na Tabela 4.1 mostra certa diferença entre os mesmos, porém nada tão relevante quanto à espessura do filme 06 que é muito discrepante quando comparada à dos outros filmes.

4.1.2 – Caracterização Eletroquímica do Poli(3-Octiltiofeno)

Foram feitos voltamogramas cíclicos entre os potenciais de 0,0 e 1,2 V para todos os filmes de POT eletrodepositados, visando observar a relação entre a variação das cargas anódicas e catódicas e a variação das condições de síntese. A Figura 4.1 apresenta o voltamograma do filme de POT sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Os demais filmes apresentaram voltamogramas semelhantes ao da Figura 4.1.

O voltamograma cíclico do POT apresenta picos anódico e catódico bem definidos em 0,90 e 0,75 V, respectivamente, correspondendo aos processos de oxidação (dopagem) e de redução (desdopagem) do material. Ainda é possível observar em 0,70 V um pico anódico não muito definido. A presença deste pico anódico indica que o processo de oxidação envolve a transferência de dois elétrons e que a primeira e a segunda etapas do processo de redução correspondentes devem ocorrer em potenciais próximos.

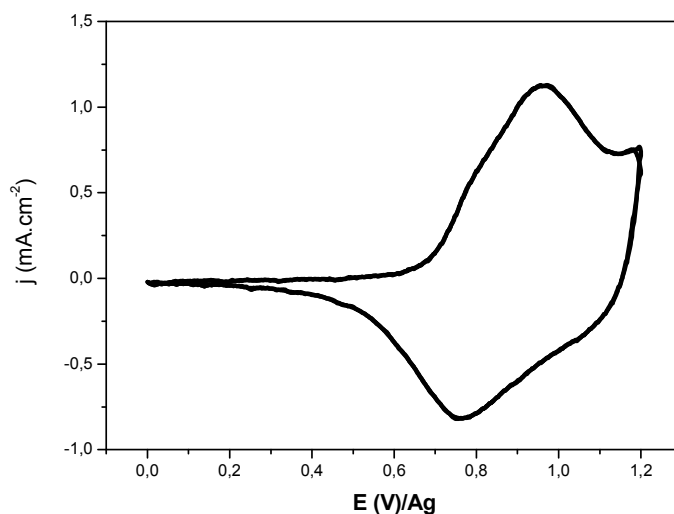


Figura 4.1 – Voltamograma cíclico do POT em LiClO_4 0,1 mol. L^{-1} em acetonitrila, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Filme sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,7 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Essa assimetria entre os processos de oxidação e redução foi mencionada em vários trabalhos tendo diferentes interpretações como ocorrência de relaxação estrutural e mudanças conformacionais, diferentes estágios de oxidação com modificações na quantidade de interações de sítios ativos carregados e diferenças nas propriedades do polímero neutro e oxidado⁴⁹.

4.1.3 – Caracterizações Espectroeletróquímicas do Poli(3-Octiltiofeno)

4.1.3.1 – Espectros de Transmitância

Foram obtidos espectros de transmitância dos filmes de POT. Para isso, o filme foi submetido a potenciais de oxidação (1,0V) e redução (0,0V) durante 100 segundos e após esse tempo iniciaram-se as medidas espectrais. A polarização dos filmes durante a medida é necessária uma vez que o processo de coloração/descoloração dos filmes é reversível espontaneamente.

A variação de transmitância apresentada pelo POT quando o mesmo passa do seu estado oxidado ($E = 1,0 \text{ V}$) para seu estado reduzido ($E = 0,0 \text{ V}$), em 620 nm , é de aproximadamente 22% como podemos observar na Figura 4.2. Apesar de não ser esse o comprimento de onda de maior variação de transmitância no material, esse será o comprimento de onda utilizado para posteriores estudos desse material, pois é nele em que o olho humano tem sua maior percepção de variação de cor.

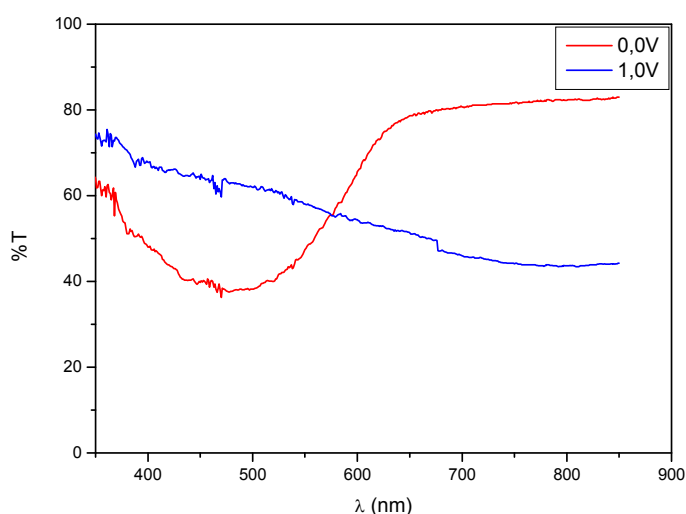


Figura 4.2 – Espectros de transmitância do POT ($j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mA.cm}^{-2}$) em $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila.

4.1.3.2 – Estudos de Espectrocronoamperometria

Visando avaliar a estabilidade eletrocromica dos filmes de POT sintetizados em diferentes condições de síntese (Filmes 1 a 6), foram realizados 1000 saltos duplos de potencial. Os potenciais aplicados foram de 0,0 a 1,0 V e o tempo dos saltos foi de 5 s.

Nas Figuras 4.3 (1 - 6), são apresentadas as respostas ópticas e elétricas obtidas para o primeiro (preto), os de número 500 (vermelho) e os últimos saltos (azul) para os seis filmes.

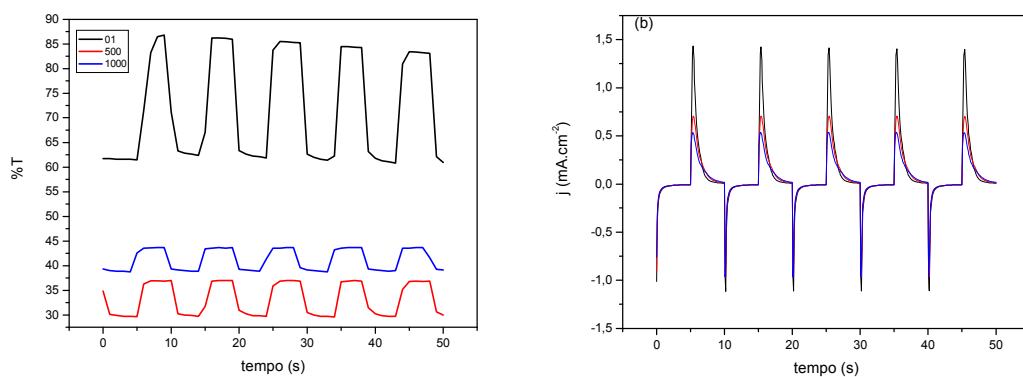


Figura 4.3 1 – Respostas ópticas (a) e as elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 01).

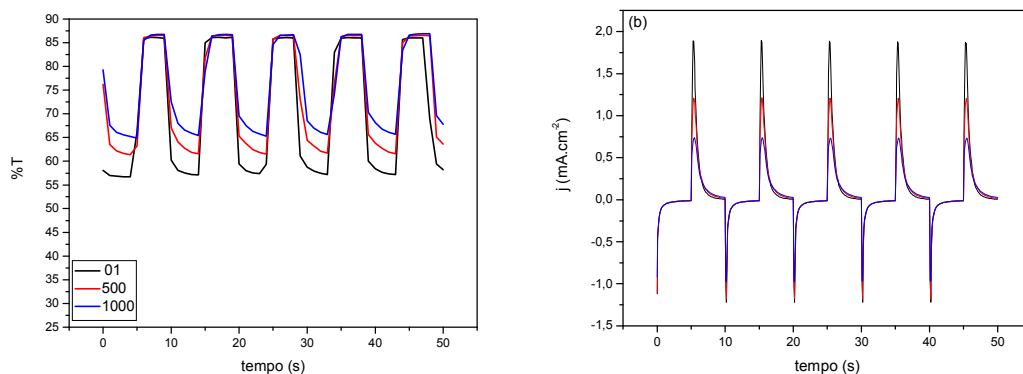


Figura 4.3 2 – Respostas ópticas (a) e elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 02).

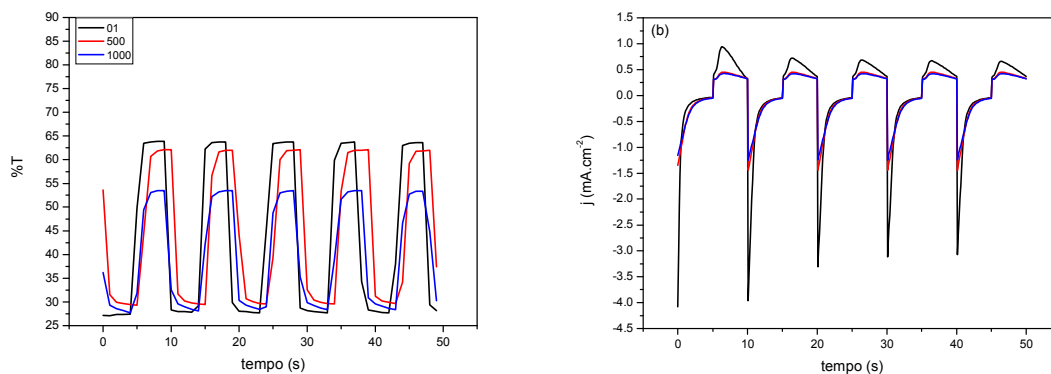


Figura 4.3 3 – Respostas ópticas (a) e elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 03).

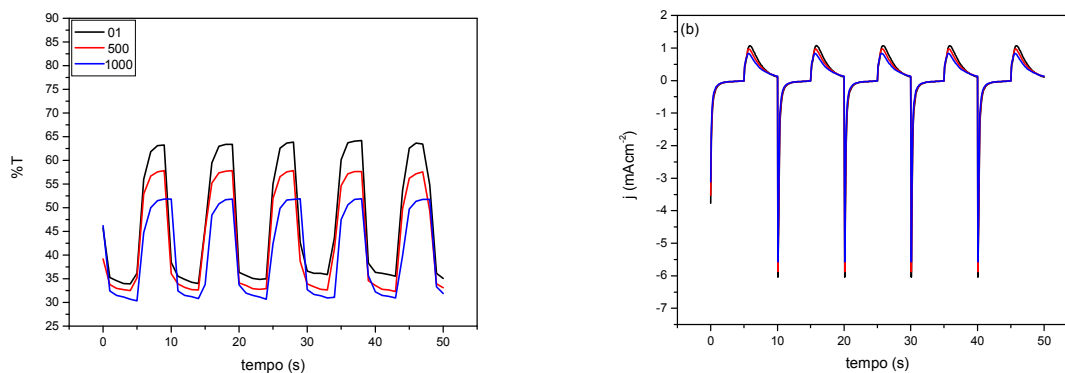


Figura 4.3 4 - Respostas ópticas (a) e elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 04).

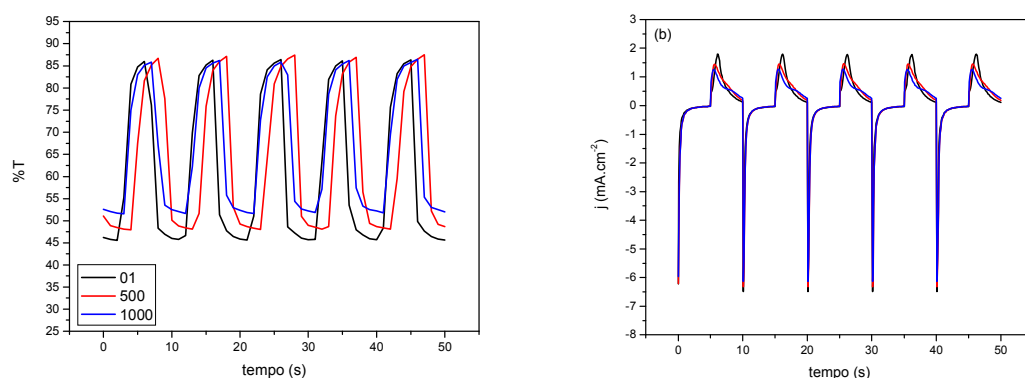


Figura 4.3 5 – Respostas ópticas (a) e elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 05).

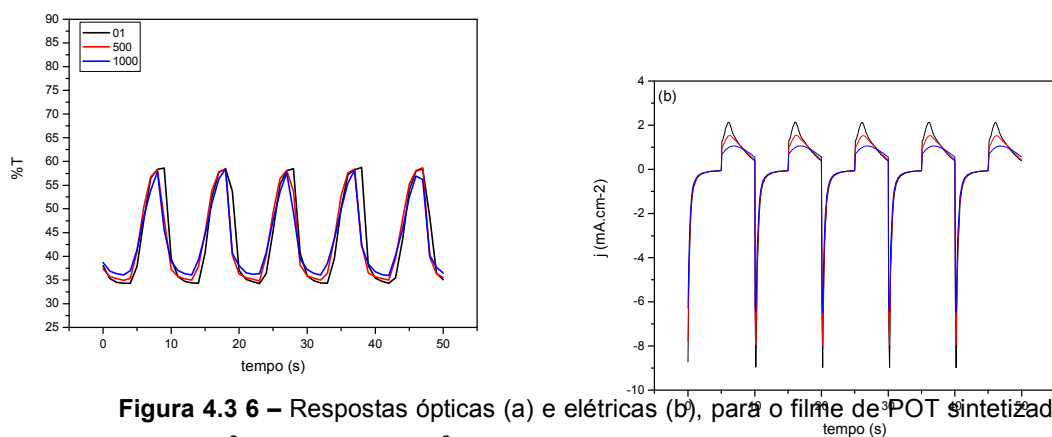


Figura 4.3 6 – Respostas ópticas (a) e elétricas (b), para o filme de POT sintetizado com $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ (Filme 06).

Com os resultados obtidos podemos calcular alguns parâmetros tais como eficiência eletrocromica de escurecimento (η_{esc}), sendo esta definida pela

razão entre a variação de densidade óptica ou variação de absorbância (ΔDO ou ΔA) e a variação de carga de oxidação (q_o), através da seguinte equação⁵⁴:

$$\eta = \Delta DO / q \quad (\text{eq. 1})$$

Também foi calculada a Eficiência Coulômbica (EC), definida pela razão entre as cargas de oxidação e redução do material⁵⁴.

$$EC = q_o / q_r \quad (\text{eq. 2})$$

As tabelas a seguir apresentam valores de q_o , q_r , ΔDO , η_{esc} e EC, para os saltos de número 1, 500 e 1000 de todos os filmes sintetizados com diferentes de q e j .

Tabela 4.2: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Filme 01)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	1,27	0,422	300	0,14	110
500	0,957	0,374	255	0,08	83
1000	0,802	0,350	229	0,14	174

Tabela 4.3: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$. (Filme 02)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	1,58	0,504	313	0,18	114
500	1,32	0,495	266	0,13	98
1000	1,05	0,466	225	0,11	104

Tabela 4.4: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Filme 03)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	2,60	2,74	105	0,26	100
500	2,38	2,49	104	0,29	121
1000	1,81	1,86	102	0,29	155

Tabela 4.5: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Filme 04)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	2,58	1,89	136	0,27	108
500	2,35	1,77	132	0,25	106
1000	2,07	1,60	129	0,22	106

Tabela 4.6: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Filme 05)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	3,36	2,62	128	0,44	130
500	2,27	1,95	116	0,32	140
1000	1,70	1,50	113	0,27	158

Tabela 4.7: Valores obtidos para q_o , q_r , ΔDO (620nm), η_{esc} e EC, para POT sintetizado a $q = 150 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 1,85 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Filme 06)

Saltos	$q_o \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	$q_r \text{ (mC.cm}^{-2}\text{)}$	EC (%)	ΔDO	$\eta_{esc} \text{ (cm}^2\text{C}^{-1}\text{)}$
01	6,04	4,64	130	0,23	38
500	5,30	4,26	124	0,20	37
1000	4,42	3,72	118	0,20	45

Observando os resultados expressos nas tabelas, em função de EC (%), seria esperado um valor de 100% para um material ideal, pois isso refletiria que a quantidade de carga consumida na oxidação seria a mesma que a carga consumida na redução do material, portanto o material com comportamento mais próximo do ideal em relação à EC é o poli(3-octiltiofeno) sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$, pois esse apresenta os resultados mais próximos de 100%. Outro fator que ainda pode ser observado é que a carga de oxidação para todos os filmes é sempre maior que a carga de redução gerando em todos os casos valores de EC sempre maiores que 100%. Esse fato pode ser explicado por um possível acúmulo de cargas no material conforme o mesmo é submetido ao processo redox.

Quanto à eficiência eletrocromica de escurecimento, esta se refere ao material passando da coloração vermelha para a azul, e quanto maior esse valor melhor será o material. Valores maiores de η são obtidos para o POT preparado com $q = 100 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$, no entanto, os respectivos valores de ΔDO diminuem com o aumento de número de saltos. Isto não ocorre para o filme de POT preparado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ em que se observa que ΔDO é estável para todos os saltos. Este resultado, juntamente com os valores de EC em torno de 100%, indicam que o filme de POT preparado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ (filme 03) apresenta as melhores propriedades eletrocromicas.

Na condição de síntese acima, o filme 03 apresenta espessura de 85 nm (Tabela 4.1), um valor intermediário entre os demais estudados. Filmes mais finos, preparados com $q = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$ (filmes 01 e 02), não apresentam resultados satisfatórios (valores de EC muito acima de 100%). Filmes mais

espessos também não mostram bons resultados, como se observa no filme 06, de elevada espessura, apresenta os menores valores de eficiência eletrocromica. Este resultado era esperado, pois quanto maior a espessura do filme mais irregular será a morfologia do polímero e também existirão mais defeitos estruturais, tais como ligações quebradas ou ligações do tipo α - β , fatores que diminuem a conjugação da cadeia conferindo menor condutividade ao material^{47,48}.

Outro parâmetro importante para análise é o tempo de resposta (τ). Este foi calculado para todos os materiais sintetizados. O tempo de resposta é definido como tempo em que a amostra leva para alterar em 2/3 a variação de transmitância depois de aplicado um potencial.

A Tabela 4.8 mostra os tempos de resposta de escurecimento e clareamento para todos os filmes de poli(3-octiltiofeno) sintetizados.

Tabela 4.8 – Valores dos tempos de resposta de escurecimento (vermelho para o azul) e clareamento (azul para o vermelho) de todos os filmes de POT sintetizados

Filmes	τ_{esc} (s)	τ_{cla} (s)
01	0,50	0,56
02	0,48	0,52
03	0,63	0,65
04	0,60	0,63
05	0,70	0,74
06	0,81	0,82

Observa-se que para todos os filmes sintetizados os valores de tempos de resposta são menores que 1,0 segundo o que indica uma cinética muito rápida tanto de escurecimento quanto de clareamento.

4.1.4 – Estudo da Memória Óptica do Poli(3-Octiltiofeno)

Neste estudo testou-se a memória óptica do polímero em seu estado oxidado e reduzido, aplicando-se potenciais de 1,0 e 0,0 V respectivamente, durante o tempo necessário para estabilização da corrente; após esse tempo o circuito era aberto. A memória óptica é o tempo em que o material não altera a sua coloração depois que se cessa a aplicação do potencial. A Figura 4.4 mostra a memória óptica do POT preparado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante duas horas, analisado em $\lambda = 620 \text{ nm}$.

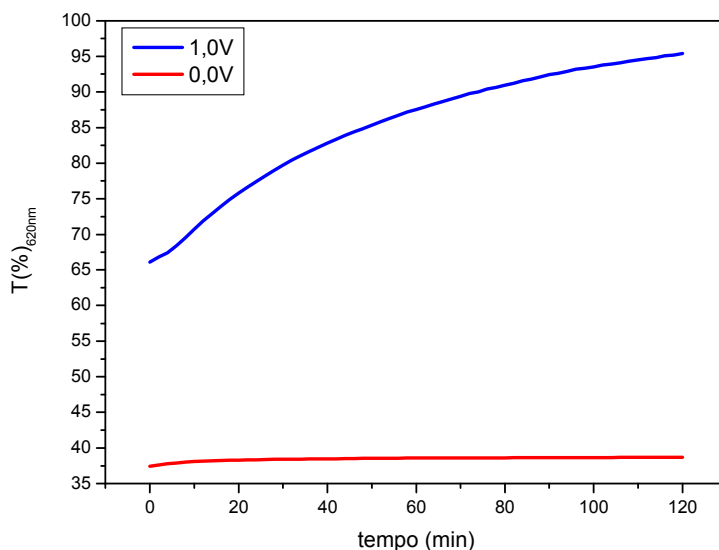


Figura 4.4 – Memória óptica do POT nos estados reduzido (0,0 V) e oxidado (1,0 V), no eletrólito LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila. ($q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Observando o gráfico acima, verifica-se claramente que o POT é mais estável no estado reduzido do que no oxidado, sendo que a variação de

transmitância de 1% para o reduzido é muito menor quando comparado a variação de transmitância do estado oxidado que é de 29%, em 120 minutos.

O mesmo comportamento é observado para os demais filmes mostrando sempre que o material é mais estável no seu estado reduzido do que no oxidado.

4.1.5 – Caracterização Morfológica

Buscando conhecer mais a morfologia superficial desse material, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) logo após a síntese.

Vale relembrar que depois de sintetizados, os filmes foram lavados com acetonitrila para remoção de possíveis resquícios de eletrólito e também foram metalizados com uma camada de ouro.

As imagens obtidas para o filme de POT sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ estão na figura 4.5. Observa-se que o material apresenta uma morfologia granular, com certa rugosidade e com tamanho de grão médio de $0,3 \mu\text{m}$.

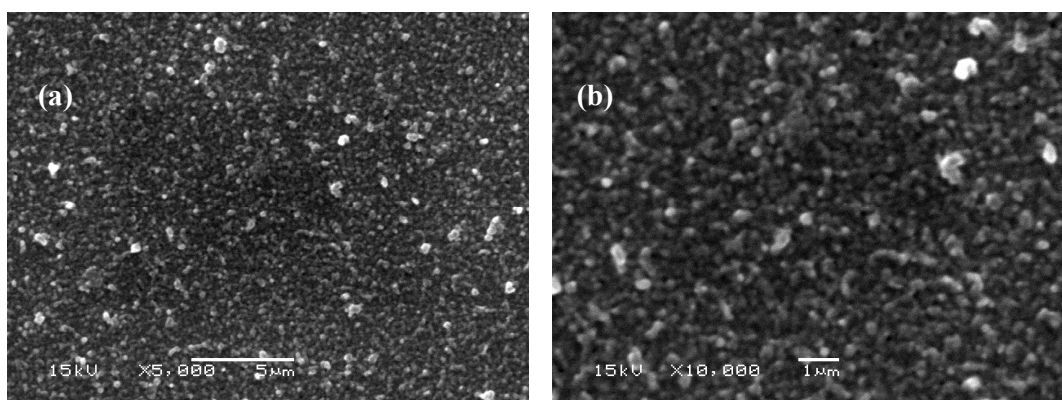


Figura 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura do POT sintetizado com $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ em diferentes aumentos (a) = 5000X e (b) = 10000X.

Foram feitas ainda medidas de MEV para os filmes nas outras condições de síntese e todos apresentam as mesmas características descritas acima sem variação significativa no tamanho de grão.

4.2 – Óxido de Tungstênio

4.2.1 – Síntese do Óxido de Tungstênio pelo método de complexo polimerizado (PECHINI)

4.2.1.1 – Síntese utilizando o Metatungstato de Amônio

A primeira síntese do óxido de tungstênio foi realizada partindo do metatungstato de amônio como precursor metálico. A etapa inicial constitui em otimizar as condições de síntese para esse material, tais como razão molar entre os componentes da solução precursora e temperatura de queima. Dentre as duas condições acima citadas a primeira a ser otimizada foi a de razão molar entre os componentes. A solução com melhores condições para a síntese de WO_3 foi a obtida nas razões molares de ácido cítrico / etileno glicol 1:4 e de ácido cítrico / tungstênio 10:1. A partir desse resultado partiu-se então para um estudo de otimização da condição de calcinação dos filmes de WO_3 .

4.2.1.1.2 – Otimização do Processo de Queima

Do mesmo modo em que se foi estudada a melhor composição das soluções, também foi estudada a melhor rampa de queima para a composição dos filmes. As temperaturas estudadas para esse processo estão descritas na tabela a seguir.

Tabela 4.9 – Temperaturas estudadas no processo de queima dos filmes de WO_3 sintetizados pelo método Pechini, com metatungstato de amônio como precursor metálico

Filmes	Temperatura A	Temperatura B
01	110°C	380 °C
02		400 °C
03		450 °C
04		500 °C

A temperatura A, corresponde à etapa de pré-tratamento, na qual ocorre o processo de polimerização do material, sendo que a temperatura de 110°C foi estabelecida para todos os filmes e o tempo nessa etapa foi de 3 horas . Já a temperatura B, corresponde a um processo de queima do material, necessário para a decomposição da matéria orgânica e posterior formação do óxido. O tempo utilizado para essa etapa foi de 8 horas.

O filme 01 foi descartado antes mesmo de serem feitos testes espectroeletroquímicos, pois o mesmo ainda apresentava uma coloração preta, evidenciando um possível resíduo de matéria orgânica. Concluimos, portanto, que nesse caso a temperatura utilizada não foi suficiente para a formação do óxido.

Já os filmes 02, 03 e 04 não apresentaram nenhum resquício de matéria orgânica. Sendo assim, os mesmos foram submetidos às análises espectroeletroquímicas.

4.2.1.1.2.1 – Caracterização Eletroquímica dos Filmes

Foram feitos voltamogramas cíclicos para todos os três filmes entre os potenciais de 0,5 e -0,6 V onde os mesmos apresentaram características diferentes uns dos outros conforme observado na Figura 4.6.

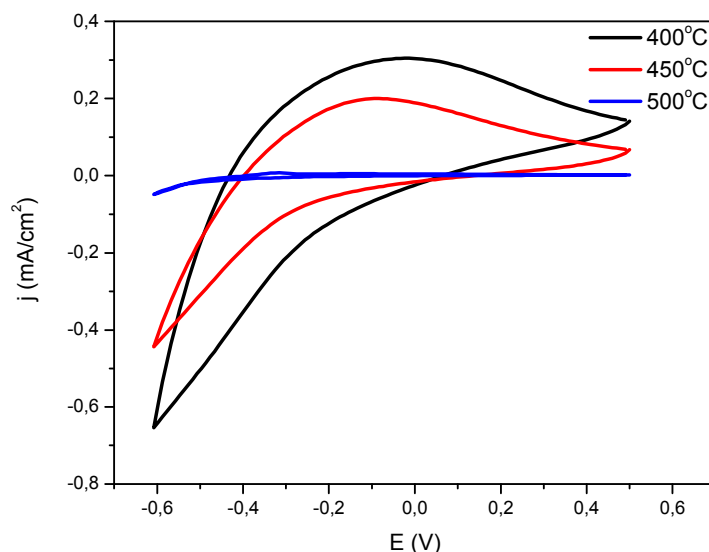


Figura 4.6 – Voltamograma cíclico dos filmes de WO_3 tratados em diferentes temperaturas, em LiClO_4 0,1 mol.L⁻¹ em Acetonitrila, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Figura 4.6 mostra a resposta voltamétrica característica dos filmes de WO_3 . Durante a varredura catódica ocorre um aumento da corrente sem a caracterização de um pico. Este processo está associado à redução e simultânea intercalação de Li^+ no óxido. Já durante a varredura anódica observa-se o pico de oxidação que é acompanhado pelo processo de desinserção do íon. Esse processo já foi descrito no item 1.4.1 (reação 01). As curvas voltamétricas dos filmes tratados em diferentes temperaturas indicam que o aumento da temperatura de tratamento térmico diminui a densidade de corrente do processo redox. Ainda é possível notar que o filme tratado a 500 °C apresenta um caráter isolante.

4.2.1.1.2.2 – Caracterização Espectroeletroquímica

Espectros de transmitância

Foram obtidos espectros de transmitância para todos os materiais. Para isso, os filmes foram submetidos a potenciais de oxidação (0,5 V) e redução (-0,6 V) durante 100 segundos e após esse tempo iniciaram-se as medidas espectrais (Figura 4.7). Os filmes apresentam variações de transmitância diferentes, em 620 nm, sendo elas de 56, 48 e 0% para os filmes tratados a 400, 450 e 500 °C respectivamente. Pode se observar, a diminuição na variação de transmitância à medida que a temperatura de calcinação foi aumentada. Inicialmente o comportamento do filme tratado a 500 °C foi associado a um possível aumento de cristalinidade do material, visto que alguns trabalhos⁵⁰ atribuem melhores características eletrocromicas ao óxido amorfo. A influência da temperatura nas propriedades eletrocromicas e microestruturais, também foi verificada em um trabalho realizado por Washizu e cols⁵⁰, onde foi observado que o aumento da temperatura de calcinação acarretava em uma diminuição de suas propriedades ópticas.

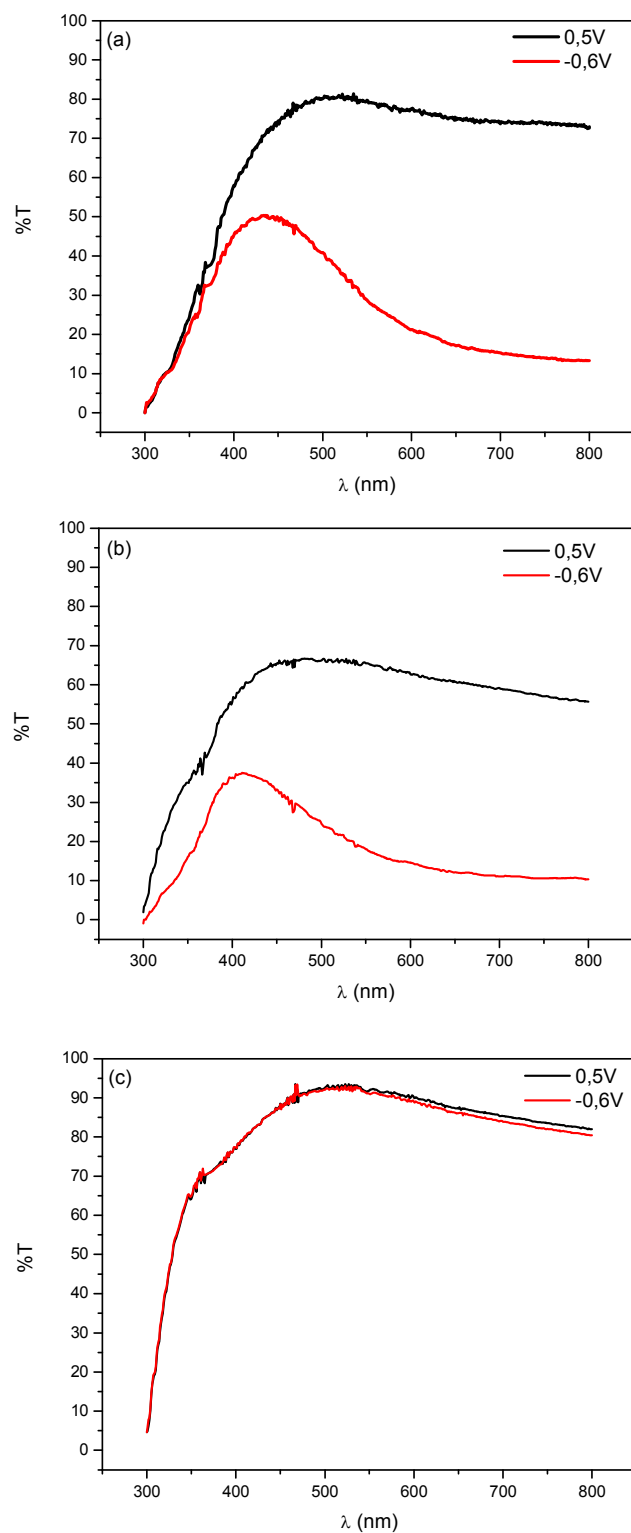


Figura 4.7 – Espectros de Transmitância para os filmes tratados a (a) 400°, (b) 450° e (c) 500°C.

Como já descrito anteriormente, as condições do tratamento térmico apresentam uma forte influência no que diz respeito ao comportamento óptico dos filmes de WO_3 . O filme tratado a 400°C apresentou um excelente contraste de coloração, além disso, se observarmos a região de comprimentos de onda compreendida entre 700 e 800 nm no estado colorido temos uma alta absorção. Essa absorção está relacionada com uma maior condutividade eletrônica dos filmes que é atingida durante o processo de coloração, como consequência das reações de oxido-redução (reação 01) e previstas pelas teorias de transferência de cargas entre valências⁵² e absorção por polarons^{53,54}. A condutividade de um filme no estado oxidado é baixa, no entanto, quando espécies tais como H^+ e Li^+ são inseridas eletroquimicamente a condutividade aumenta⁵⁵ e, conseqüentemente, pode estar aumentando a densidade de estados ativos para a coloração.

Para os estudos espectroeletroquímicos posteriores foi descartado o filme tratado a 500°C , pois o mesmo não apresentou praticamente nenhuma variação de transmitância no comprimento de onda estudado.

Difratometria de Raios - X

Buscando compreender a diminuição na variação de transmitância e na resposta eletroquímica apresentadas pelos materiais em função do aumento de temperatura, foram realizados estudos de difratometria de raios - X. Esse estudo visava elucidar a estrutura do material e também observar de modo qualitativo uma possível variação de cristalinidade do óxido em função do aumento de temperatura, e também mostrar qual fase seria majoritária para esse tipo de material.

A Figura 4.8 apresenta o difratograma dos filmes de WO₃ calcinados em três diferentes temperaturas.

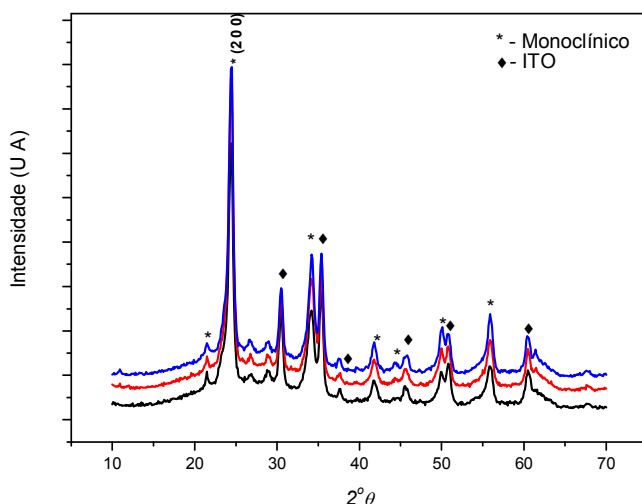


Figura 4.8 – Difratogramas de raios-X para os filmes tratados a (---) 400°, (---) 450° e (---) 500°C.

Analisando os difratogramas, pode-se observar que todas as amostras apresentaram um caráter cristalino e a fase presente em todas as temperaturas é a monoclinica com orientação preferencial na direção [200]. Um aumento de cristalinidade no óxido foi observado com o aumento da temperatura de queima.

Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados através do pico de maior intensidade do material (100%) utilizando a equação de Scherrer⁵¹:

$$D = K\lambda = \beta \cos\theta \quad (\text{eq. 3})$$

onde D é o tamanho de cristalito na direção hkl, λ é o comprimento de onda da radiação CuK α (1,5418Å), K é uma constante empírica (0,9) para este tipo de material e β é a largura a meia altura do pico. β é o fator de correção utilizando o padrão externo SiO₂ segundo a equação,

$$\beta = (\beta_{\text{amostra}}^2 - \beta_{\text{SiO}_2}^2)^{1/2} \text{ (eq. 4)}$$

onde β_{amostra} e β_{SiO_2} são a largura a meia altura do pico da amostra e do padrão respectivamente.

Tabela 4.10 – Tamanho de cristalito referente ao plano 200 dos filmes tratados a diferentes temperaturas

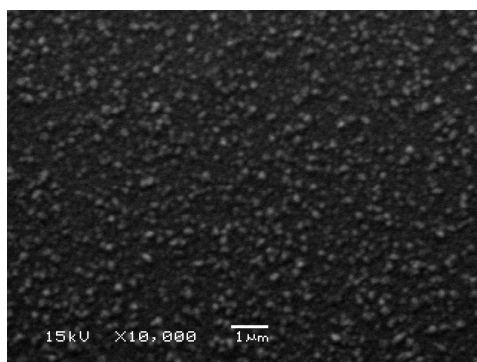
Temperatura (°C)	D (Å)
400	221
450	232
500	237

De acordo com a Tabela 4.10, pode-se observar que ocorre um aumento do tamanho do cristalito em função do aumento da temperatura do tratamento térmico indicando o aumento da cristalinidade do óxido, visto que transporte de massa é mais efetivo a temperaturas maiores. Observa-se que ocorre uma pequena diferença de tamanho de cristalito entre as amostras tratadas a 450 e 500 °C, a qual não justificaria a magnitude das alterações observadas nas propriedades eletro-ópticas mostradas anteriormente. Logo, outro fator deveria estar relacionado à diminuição da resposta eletrocromica em função do aumento da temperatura.

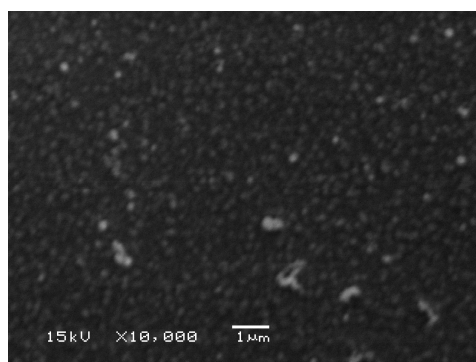
Caracterização Morfológica

Buscando um maior entendimento do que ocorria com os filmes após serem submetidos ao tratamento térmico, foram realizados ensaios de microscopias para observar se havia ou não diferenças morfológicas entre os materiais.

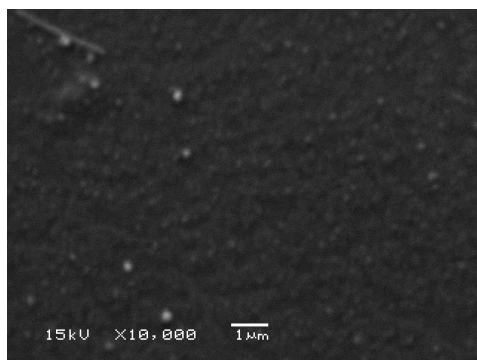
As imagens obtidas para os três filmes estão apresentadas na Figura 4.9.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de tungstênio tratadas a (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C.

Para todas as amostras foi observada uma morfologia granular, porém quando comparamos as imagens podemos notar diminuição na rugosidade superficial à medida que a temperatura aumenta, indicando um possível processo de densificação. Essa alteração morfológica pode justificar a diferença observada nas respostas eletroquímica e óptica. Uma compactação da camada do óxido tem como consequência a diminuição de área ativa, podendo ainda restringir o acesso dos íons do eletrólito aos sítios eletroativos do material. Isso comprova mais uma vez que o aumento na temperatura muda algumas características da amostra, e que essas mudanças interferem diretamente na eficiência eletrocromica dos materiais.

Caracterizações Espectrocronoamperométricas

Os filmes tratados a 400 °C e 450 °C, foram submetidos a saltos duplos de potencial, onde os potenciais aplicados foram de 0,5 e -0,6 V e o tempo dos saltos foi de 60 segundos, conforme apresentado na Figura 4.10.

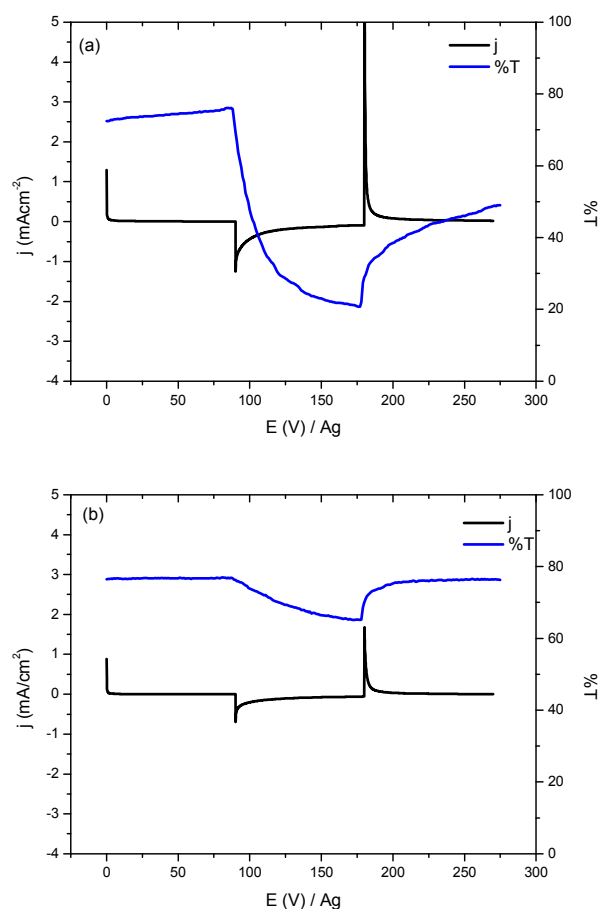


Figura 4.10 – Respostas óptica e elétrica para os filmes tratados a (a) 400 °C e (b) 450°C.

Analisando as figuras 4.10 (a) e (b), podemos notar que as mesmas apresentam diferenças, sendo que essas podem ser observadas na tabela a seguir. Além dos resultados ópticos e elétricos (EC , η_{esc}), a Tabela 4.11 apresenta ainda algumas outras características dos filmes tais como tempo de resposta, e os valores de espessura dos óxidos (l).

Tabela 4.11 – Valores de eficiência coulômbica (EC), eletrocromica (η_{esc}), tempo de resposta (τ) e espessura (l) para os filmes tratados a 400 e 450°C.

	EC (%)	η_{esc} (cm².C⁻¹)	τ (s)	l (nm)
400°C	100	21	21	870
450°C	94	7	42	40

Observando-se os valores notamos que a espessura do filme tratado a 400 °C é 20 vezes maior do que a do filme tratado a 450 °C. A diferença no tempo de resposta pode ser explicada devido à diferença de morfologia entre os diferentes óxidos e também à disponibilidade de sítios ativos dos mesmos.

A partir desses estudos, podemos então observar que o filme na razão molar de AC/EG (1:4) e W/AC (1:10) e tratamento térmico de 110 °C a 180 minutos e 400 °C a 480 minutos, apresentam os melhores valores para um material eletrocromico, sendo assim tomamos a partir deste ponto como sendo essas as condições de síntese e queima dos filmes de WO₃.

4.2.1.2 – Estudo Comparativo de Diferentes Precursores Metálicos

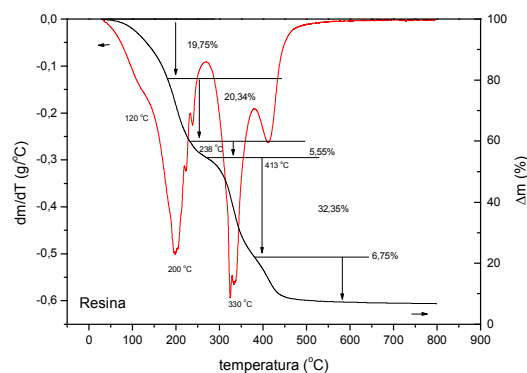
O primeiro passo para a síntese do WO₃ utilizando um novo material precursor foi a solubilização de uma massa conhecida de tungstênio metálico, de acordo com as proporções estequiométricas estudadas para o filme anterior, em um volume de 10mL de peróxido de hidrogênio. Depois, deixou-se essa solução em repouso durante 10 dias para total decomposição do H₂O₂. Após esse período a solução contendo tungstênio solubilizado, foi submetida a todo o processo de preparação da solução, conforme descrito anteriormente, respeitando então todas as melhores condições descritas.

Também, foi realizada a síntese do WO₃ utilizando outro precursor, o tungstato de sódio. O único parâmetro que foi mudado quando comparamos a síntese com tungstato de sódio da síntese com tungstênio metálico, foi a diminuição do tempo que ao invés de 10 dias caiu para 5 dias. As demais condições de síntese foram mantidas.

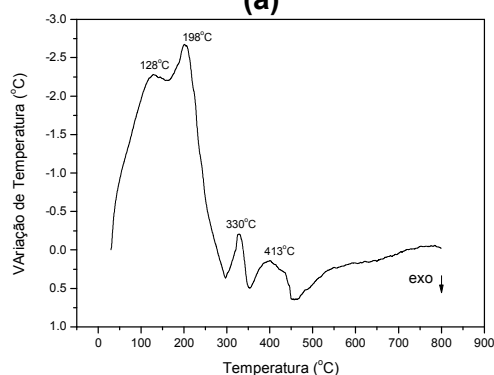
4.2.2 – Análise Térmica das Soluções Precursoras

Visando conhecer um pouco mais e elucidar os processos que ocorrem durante a calcinação da solução precursora foram então feitas análises termogravimétricas (TG) e análises térmicas diferenciais (DTA), da solução pura e das soluções com a presença do metal.

O primeiro passo foi estudar os fenômenos que ocorrem quando a solução precursora sem metal é calcinada. O resultado desse processo pode ser vista na Figura 4.11 (a) e (b). Observando a Figura 4.11 (a) é possível notar um ombro em aproximadamente 120 °C, sendo esse associado à perda de água, isso pode ser acompanhado também na Figura 4.11 (b), pois nela observamos um pico endotérmico na mesma região. Ainda na Figura 4.11 (a) vemos na derivada, um pico em 200 °C e outro em 238 °C, sendo esses associados à eliminação do etileno glicol presente na solução precursora. O pico de menor temperatura corresponde ao etileno glicol livre na solução, isto é o que participa apenas como solvente, já o pico de maior temperatura pode ser associado ao etileno glicol que fica confinado dentro da rede polimérica. Esses processos podem ser confirmados devido ao aparecimento de dois picos endotérmicos nas mesmas regiões de temperatura na Figura 4.11 (b). Por fim ainda observamos na Figura 4.11 (a) outros dois processos um em 330 °C, que corresponde à degradação do polímero, e outro em 413 °C que corresponde a combustão da matéria orgânica. Esses dois processos podem ser confirmados quando observamos a Figura 4.11 (b) que apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 330 °C e outro em aproximadamente 410 °C, sendo esse um processo exotérmico, o que indica a queima do material.



(a)

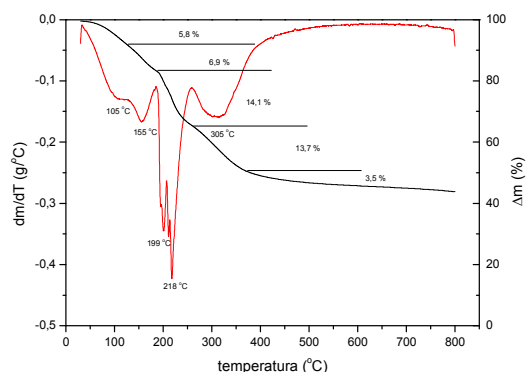


(b)

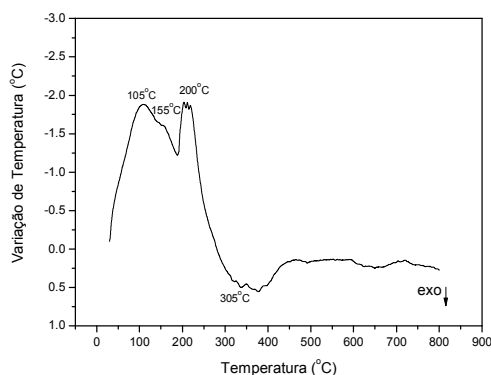
Figura 4.11 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora na ausência do metal. Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

O próximo estudo realizado foi da solução com a presença do metal, sendo que a primeira a ser testada, foi a que continha o metatungstato de amônio como fonte precursora do metal. Analisando a Figura 4.12 (a) e (b), podemos notar algumas pequenas diferenças quando comparados à Figura 4.11 (a) e (b). Observando apenas a Figura 4.12 (a), podemos ver um ombro na região de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde à perda de água, em $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ a eliminação de etileno glicol, porém esse etileno glicol pode estar sendo arrastado pelo fluxo de nitrogênio e também pelos vapores de água. Entre $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $218\text{ }^{\circ}\text{C}$ os

processos podem ser atribuídos a eliminação de etileno glicol e também a quebra do polímero formado. Por fim o pico em 305 °C pode estar relacionado a combustão das cadeias já quebradas que deve estar ocorrendo simultaneamente com um possível processo de cristalização, visto que, nessa faixa de temperatura quando observamos o DTA (Figura 4.12 (b)) notamos a sobreposição de um pico exotérmico muito bem definido, que pode ser atribuído a combustão, e um outro pico, porém endotérmico referente a cristalização. Observando novamente a curva de TG (Figura 4.12 (a)) nota-se que não há perda de massa após essa temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.12 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Metatungstato de amônio. Taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Os estudos termogravimétricos também foram realizados para a solução composta por Na_2WO_4 , expressos nas Figuras 4.13 (a) e (b). Quando observamos a Figura 4.13 (a), notamos uma semelhança com a Figura 4.12 (a), pois a mesma apresenta praticamente todos os processos que a amostra anterior. Na faixa de temperatura entre 96° e 138°C observamos dois processos endotérmicos que podem ser relacionados à evaporação da água e também a evaporação de etileno glicol. Entre 188° e 244°C vemos outros dois processos endotérmicos, sendo eles correspondentes à eliminação de mais etileno glicol e também a quebra do polímero, em 346°C constatamos uma série de eventos, sendo eles a queima da matéria orgânica associada a um possível processo de cristalização do material, pois quando observamos a Figura 4.13 (b) nessa faixa de temperatura, notamos um pico exotérmico associado a combustão e um pico endotérmico que pode ser associado ao processo de cristalização, pois não há variação de massa nesta faixa de temperatura

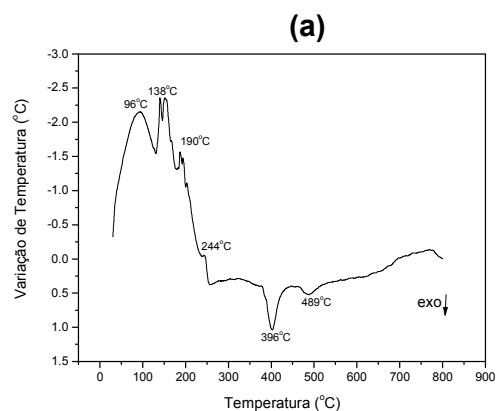
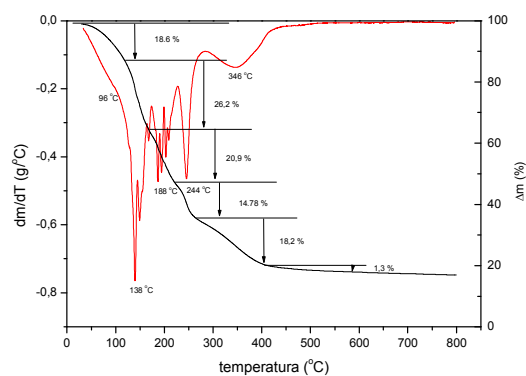


Figura 4.13 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Na_2WO_4 . Taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

Para finalizar os estudos termogravimétricos das soluções fez-se então a análise da resina composta por tungstênio metálico. Os gráficos nas Figuras 4.14 (a) e (b). É possível ver uma pequena semelhança deste material frente aos outros. Quando observamos a Figura 4.14 (a) notamos o primeiro processo endotérmico na região de $145\text{ }^\circ\text{C}$ e $183\text{ }^\circ\text{C}$, referente à eliminação da água juntamente com a eliminação de etileno glicol. Em $232\text{ }^\circ\text{C}$ vemos a quebra da cadeia polimérica e também o início da queima do material. Em $277\text{ }^\circ\text{C}$ constatamos a continuação da queima do material sendo esse um processo exotérmico, observado na Figura 4.14 (b) em aproximadamente $290\text{ }^\circ\text{C}$. Por fim

vemos em 412 °C o fim da queima do material, visto que após essa temperatura não ocorrem mais variação na perda de massa.

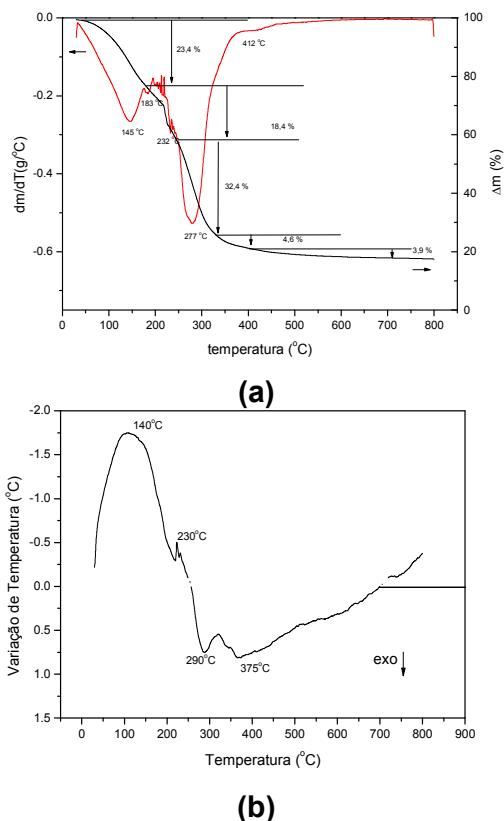


Figura 4.14 - Curvas de TG e DTG (a) e DTA (b), da decomposição da resina precursora utilizando Tungstênio Metálico. Taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Analisando os dados obtidos nas medidas de análise térmica, podemos notar uma semelhança entre as soluções precursoras cuja fonte metálica seria o Metatungstato de Amônio e o Tungstênio metálico, porém a solução cujo precursor é o Tungstato de Sódio apresentou diferenças significativas nos processos de formação da rede polimérica e de calcinação do polímero, para a formação do óxido.

4.2.3 – Caracterização Eletroquímica

Foram obtidos voltamogramas cíclicos entre os potenciais de 0,5 e -0,6 V, a uma velocidade de 20 mV.s^{-1} para todos os filmes sintetizados.

É possível observar uma diminuição nos valores de corrente catódica e anódica para os filmes sintetizados com metatungstato e tungstênio metálico, conforme observado na Figura 4.15. Já para o filme sintetizado com Na_2WO_4 o voltamograma apresentado é muito diferente dos comumente observados para os óxidos, e o mesmo apresenta ainda valores de corrente muito inferiores aos outros dois filmes. Outra observação para esse filme é que o mesmo não apresentou nenhuma mudança perceptível a olho nu na sua coloração durante os processos de oxidação e redução.

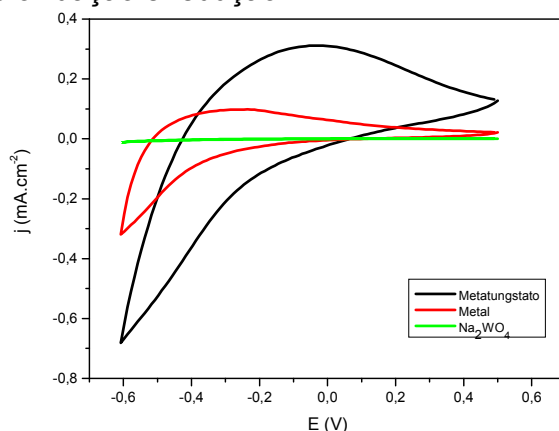


Figura 4.15 – Voltamograma cíclico para os filmes de WO_3 sintetizados com metatungstato e tungstênio metálico e Na_2WO_4 , em LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / acetonitrila, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

4.2.4 – Caracterizações Espectroeletroquímicas

Foram feitos espectros de transmitância para todos os filmes sintetizados, para essas medidas os filmes eram previamente polarizados em seus potenciais de oxidação e redução durante 100 segundos e em seguida os mesmos eram submetidos às análises espectrais (Figura 4.16).

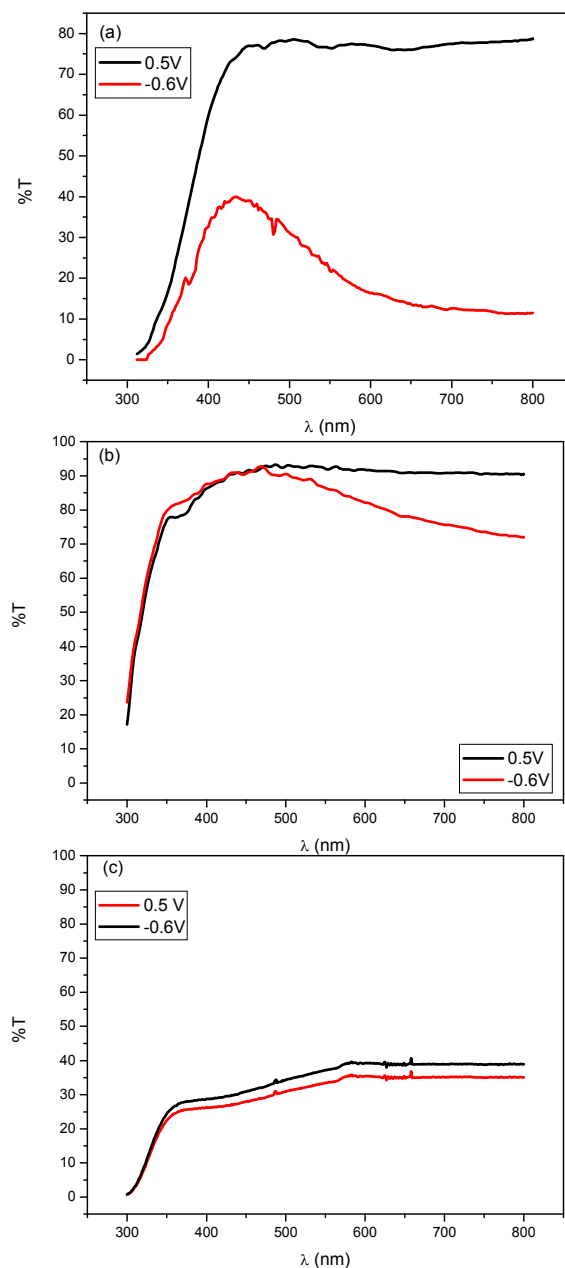


Figura 4.16 - Espectros de transmitância dos óxidos sintetizados com (a) Metatungstato, (b) Metal e (c) Na_2WO_4 .

Os filmes apresentaram variações de transmitância em 620 nm muito diferentes uns dos outros, sendo que para o óxido sintetizado com metatungstato (a) o valor foi de aproximadamente 60%, com metal (b) aproximadamente 11% e Na_2WO_4 (c) aproximadamente 4%.

Devido à baixa variação de transmitância e resposta voltamétrica, o filme sintetizado com Na_2WO_4 foi descartado para os próximos estudos.

Para verificar as eficiências dos materiais foram realizados saltos duplos de potencial variando o potencial abruptamente de 0,5 V a -0,6 V durante 60 segundos, sendo os resultados expressos em curvas de variação de densidade óptica por variação de carga (Figura 4.17). O coeficiente angular desse gráfico, corresponde à eficiência eletrocromica desse material. Foram feitos apenas cálculos de eficiência para o estado escuro, isso é quando o material sai do seu estado transparente (oxidado) e vai para o estado azul (reduzido). Embora não sejam apresentados os dados referentes ao processo de descoloração, foi constatado que o processo de deintercalação dos íons Li^+ no óxido é consideravelmente lento em comparação ao processo de eletroinserção.

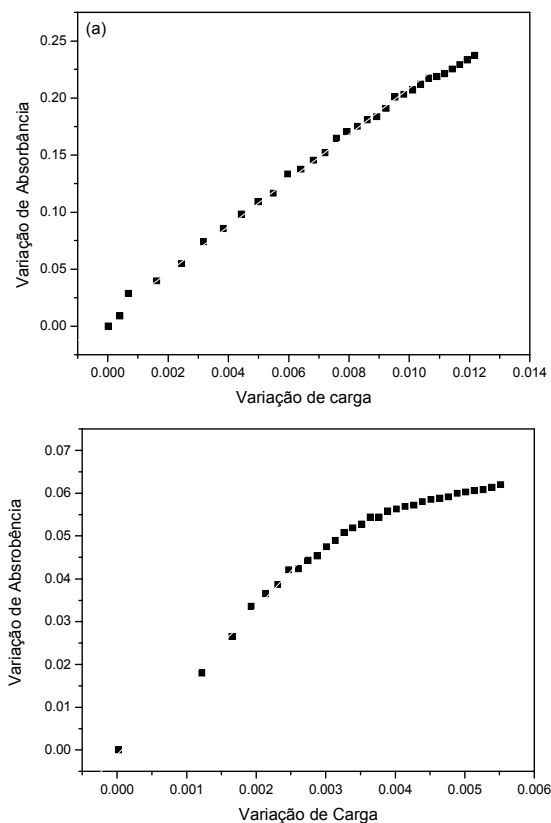


Figura 4.17 - Variação de absorbância em função da variação de carga para (a) filmes sintetizados com metatungstato, e (b) filmes sintetizados com metal.

Esses materiais apresentaram eficiências eletrocromicas nos valores de $20 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ e $17 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$. Essa diferença pode estar relacionada, além das características estruturais e morfológicas, às espessuras dos filmes sendo o filme sintetizado com metatungstato, filme (a) de espessura média de 800 nm enquanto o filme sintetizado com metal, filme (b) apresentava espessura de aproximadamente 100 nm. Os tempos de resposta para esses filmes e as suas eficiências coulômbicas também foram calculadas. Esses valores são expressos na Tabela 4.12, além dos valores de carga de oxidação e carga de redução.

Tabela 4.12 – Valores de q , q_r , EC, η_{esc} , τ_{cla} e τ_{esc} , para os filmes sintetizados com metatungstato (a) e com metal (b)

Filmes	q_o (mC.cm^{-2})	q_r (mC.cm^{-2})	EC (%)	η_{esc} ($\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$)	τ_{cla} (s)	τ_{esc} (s)
(a)	11,3	8,3	74	20,12	12,36	10,22
(b)	5,5	2,1	37	17,16	7,57	7,55

Observando os dados da tabela verifica-se que todos os valores são maiores para o filme (a), do que para o filme (b). Este evento pode estar relacionado ao fato da viscosidade da solução precursora de (a) ser muito maior que solução do filme (b). Para observar a estabilidade desse material, frente aos processos de saltos duplos de potencial, ambos os filmes foram submetidos a 500 saltos, porém o tempo de cada salto foi diminuído para 15 segundos, para evitar os processos de saturação, isto é inserção de uma quantidade elevada de íons Li^+ , no mesmo.

Os cálculos de eficiências foram realizados da mesma maneira que os anteriores utilizando as curvas resultantes da variação de carga pela variação de densidade óptica.

A Figura 4.18 apresenta a resposta óptica (a) e a elétrica (b) para os saltos de numero 01, 250 e 500, para os filmes sintetizados com metatungstato de amônio (1) e tungstênio metálico (2).

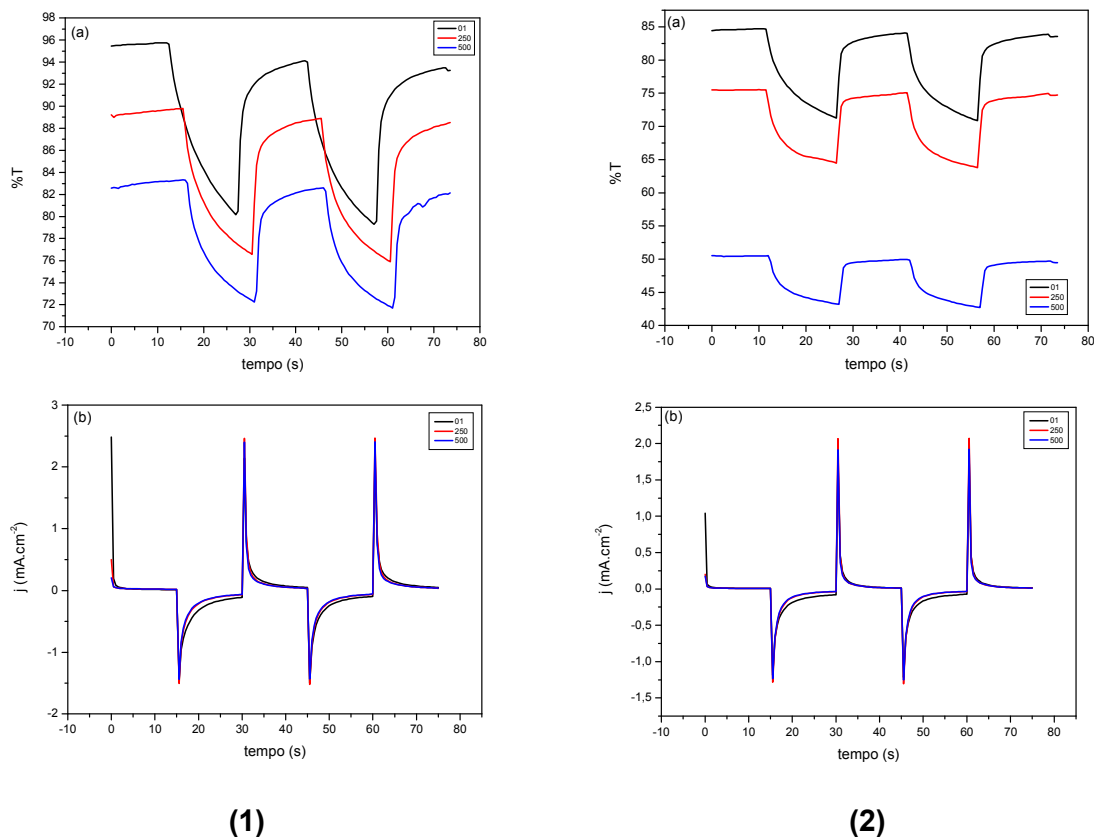


Figura 4.18 – Respostas ópticas (a) e elétrica (b) para o filme sintetizado com metatungstato de amônio (1) e tungstênio metálico (2), dos saltos de numero 01, 250 e 500.

Com os dados obtidos na Figura 4.18 calculamos as eficiências eletrocrômica e coulômbica, além das variações de transmitância e de densidade óptica para os dois filmes em seus respectivos saltos.

A Tabela 4.13 apresenta os dados calculados para o filme sintetizado com metatungstato de amônio (a) e os dados referentes ao filme sintetizado com tungstênio metálico (b).

Tabela 4.13 - Valores de eficiência coulômbica (EC), eletrocromica (η_{esc}), variação de transmitância para o filme sintetizado com metatungstato de amônio (a) e tungstênio metálico (b)

Filme	Salto	q_o (mC.cm ⁻²)	q_r (mC.cm ⁻²)	EC (%)	η_{esc} (cm ² .C ⁻¹)	$\Delta\%T$	T_{max}	T_{min}
a	01	3,20	4,94	64	16	16	95,7	80,2
	250	3,05	3,77	81	18	13	89,7	76,6
	500	2,82	3,56	79	17	11	83,2	72,2
b	01	1,77	3,24	54	23	13	84,7	71,3
	250	1,83	2,54	72	27	11	75,5	64,5
	500	1,70	2,40	70	28	13	50,4	43,1

Observando os valores obtidos na tabela acima, ambos os filmes apresentaram, para os 500 saltos, características semelhantes. Porém quando observamos os gráficos (Figuras 4.18 (a) dos filmes 1 e 2) notamos uma grande diferença no perfil das curvas com a ciclagem dos filmes.

O filme sintetizado com metatungstato sempre permaneceu com uma percentagem máxima de transmitância em torno de 80% , já o filme sintetizado com tungstênio metálico sofreu uma grande variação nessa característica. Um possível *stress* da rede do óxido e, ou alteração nos sítios ativos pode ser a razão para tal diferença entre os materiais.

Quando comparamos os valores de eficiência eletrocromica e eficiência coulômbica dos materiais obtidos neste trabalho com outros materiais descritos na literatura⁵⁶⁻⁵⁹, notamos que os valores obtidos são semelhantes aos valores descritos na literatura e apesar de compararmos materiais com sínteses diferentes podemos dizer que nossos filmes apresentam valores satisfatórios para a utilização dos mesmos como materiais eletrocromicos complementares.

4.2.5 – Caracterizações Estrutural e Morfológica dos Filmes Sintetizados com Metatungstato de Amônio e Tungstênio Metálico.

Foram feitas análises de difratometria de raios-X, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA), visando analisar as características estruturais e superficiais de ambos os filmes.

Difratometria de Raios-X

Foram feitas análises de difratometria de raios-X para ambas as amostras tratadas a 400 °C, visando observar se havia alguma diferença entre suas estruturas.

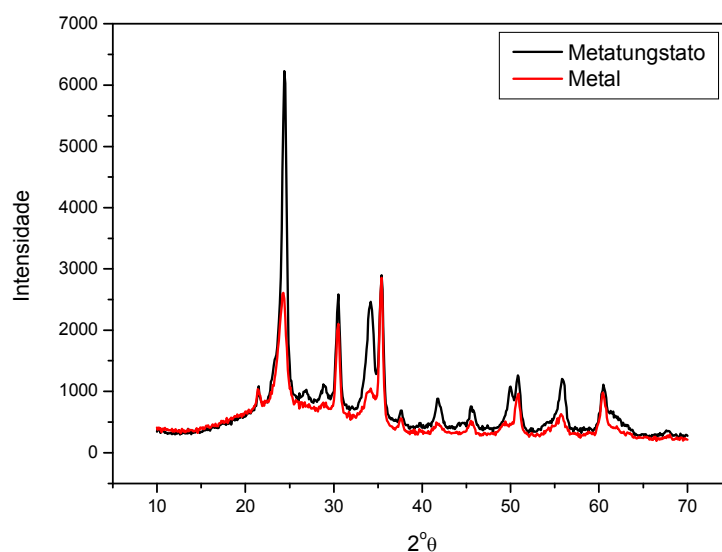


Figura 4. 19 – Difratogramas de raios-X para os filmes sintetizados com Metatungstato de Amônio e Tungstênio Metálico, tratados a 400°C.

Analisando os difratogramas é possível observar que os filmes apresentam a mesma simetria, monoclinica, e que há apenas uma diminuição na intensidade dos picos, principalmente do pico referente ao plano (200), e a

inversão do plano preferencial de (200) para (220) quando o óxido é preparado a partir do metal.

Foram também calculados os tamanhos de cristalito de ambos os materiais, visando observar se há ou não diferença entre os materiais. TABELA 4.14.

Tabela 4.14 – Tamanho de cristalito referente ao plano (200) dos filmes tratados a 400°C e sintetizados com metatungstato de amônio e tungstênio metálico

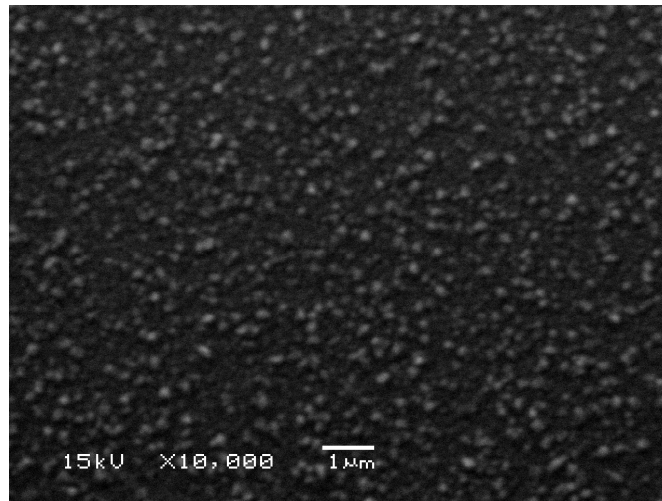
Filme	D (Å)
Metatungstato	221
Metal	338

Observando os valores de tamanho de cristalito para ambos os materiais, podemos notar uma diferença significativa entre ambos. Tal resultado indica que o material sintetizado com tungstênio metálico, a princípio deveria apresentar características relativas, ao processo eletrocromico, inferiores às dos filmes sintetizados com metatungstato de amônio. Porém, isso não foi observado nos valores de eficiência eletrocromica. Por outro lado, sabe-se que as características eletrocromicas, na verdade, são resultantes da soma de vários fatores tais como cristalinidade, morfologia, densidade de defeitos (estruturais e eletrônicos) entre outros. Desta forma todos estes fatores devem ser considerados.

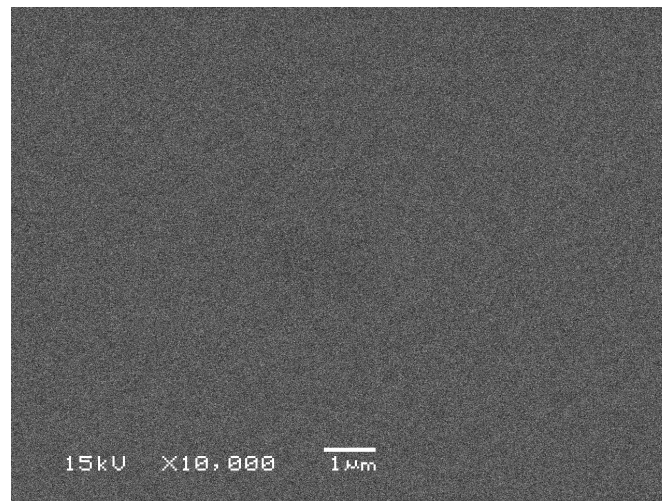
Microscopia eletrônica de varredura

Analisando a Figura 4.20 podemos observar que ambos os materiais apresentam morfologia uniforme, com aparecimento de grãos bem definidos de diferentes tamanhos para (a) metatungstato de amônio e (b) tungstênio

metálico. Isso também pode ser resultado da pequena espessura do filme (b) em função da diferença morfológica é a diferença da viscosidade das resinas. Embora este dado não tenha sido quantificado, visivelmente a solução com metatungstato de amônio era muito mais viscosa do que a solução preparada com o metal dissolvido.



(a)



(b)

Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura, para as amostras (a) Metatungstato e (b) Metal.

Microscopia de Força Atômica

Também foram realizadas microscopias de força atômica para as duas amostras (Figura 4.21), sendo que nelas é possível observar uma maior rugosidade para a amostra (a), o que implica em uma maior área superficial. Isso pode explicar os maiores valores de carga nos processos de oxidação e redução para esse material.

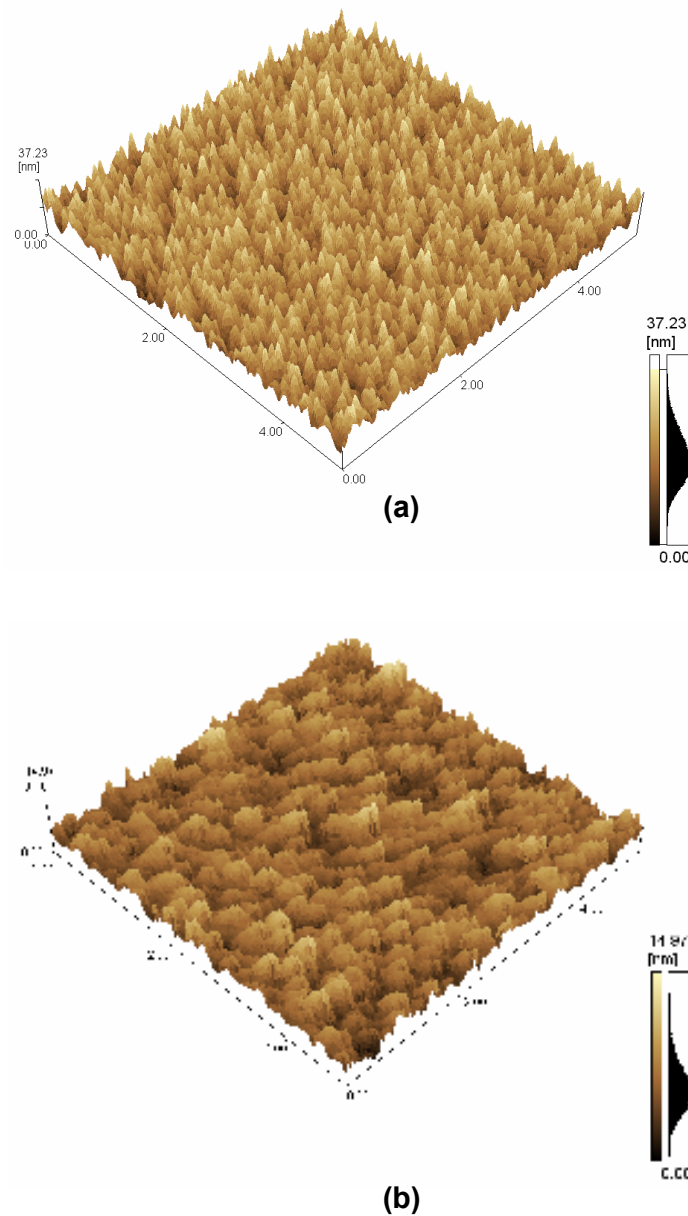


Figura 4.21 – Microscopia de força atômica para os materiais sintetizados com (a) metatungstato e (b) metal.

Os valores de rugosidade estão expressos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Valores de rugosidade para os filmes sintetizados com metatungstato (a) e metal (b)

Filmes	Rugosidade (nm)
(a)	37,23
(b)	14,97

Como já descrito anteriormente a rugosidade para o filme (a) é duas vezes maior que para o filme (b), o que implica num aumento de área superficial, resultando num aumento de carga e aumento nas eficiências.

Observando todos os fatores de estrutura e de morfologia, pode-se dizer que a soma dos efeitos morfológicos e estruturais provocados pela temperatura e pela diferença nas soluções precursoras pode ser os fatores preponderantes na diferença apresentada pelos dois filmes.

Pode-se considerar ainda que a morfologia seria o principal fator neste efeito, pois observa-se no MEV e na MFA de ambos os materiais uma diferença significativa, sendo que a diminuição na rugosidade apresentada para o filme (b), acarreta em uma diminuição na área ativa do material, resultando consequentemente num menor número de sítios ativos do mesmo.

4.2.6 – Memória Óptica

Visando determinar a estabilidade desses materiais, foram realizados estudos de memória óptica, explicados na seção 4.1.4, porém os potenciais utilizados foram de 0,5 e -0,6V e o tempo de análise foi de 04 horas.

Observa-se que o material é estável na sua forma oxidada, pois quase não há mudança na variação de transmitância conforme observado na Figura 4.22.

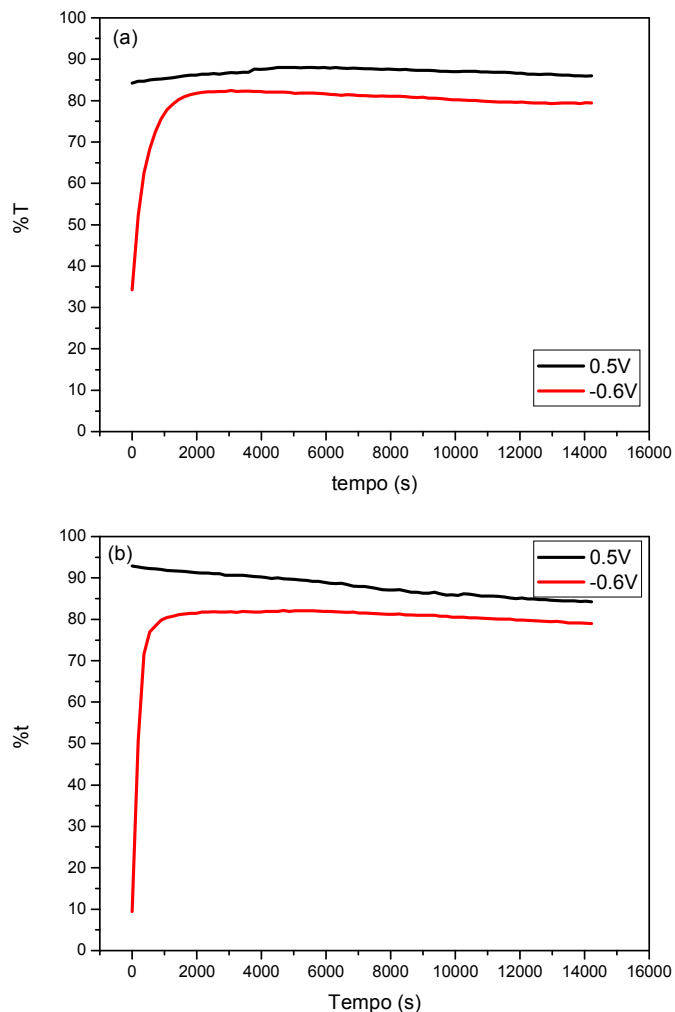


Figura 4.22- Memória óptica para os filmes sintetizados com (a) metatungstato e (b) metal, durante 04 horas.

Neste trabalho, foram analisadas as características eletrocromicas de dois materiais distintos visando otimizar seus processos de síntese, para que no futuro ambos sejam utilizados em um dispositivo eletrocromico, atuando como materiais eletrocromicos complementares.

5 – CONCLUSÕES

Foram otimizadas as condições de síntese de ambos os materiais eletrocromicos, poli(3-octiltiofeno), POT, e WO_3 . Filmes de POT, sintetizados através da síntese galvanostática, com densidade de corrente $j = 3,70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e densidade de carga $q = 75 \text{ mC.cm}^{-2}$, apresentaram as melhores propriedades eletrocromicas (eficiência coulômbica em torno de 100% e eficiência eletrocromica de escurecimento em torno de $125 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$) além de uma morfologia uniforme. Essas características possibilitam a utilização do POT em um dispositivo eletrocromico.

Em relação ao WO_3 , o método de Pechini se apresentou bastante adequado para a confecção de filmes eletrocromicos. As condições ideais para a confecção da solução precursora foram as razões molares de ácido cítrico / etileno glicol AC/EG 1:4 e ácido cítrico / tungstênio AC/W 10:1, e para o processo de queima, um pré-tratamento de 110°C durante 180 minutos e em seguida de 400°C durante 480 minutos.

O WO_3 foi sintetizado utilizando três fontes distintas do metal nas soluções precursoras: metatungstato de amônio, tungstênio metálico e Na_2WO_4 . A solução composta por metatungstato de amônio se apresentou como a promissora na síntese de óxidos de tungstênio na forma de filmes finos. Este óxido apresentou propriedades eletrocromicas mais estáveis.

O estudo do efeito da temperatura entre 400 e 500°C indicou a presença da fase monoclinica para todas as amostras analisadas, porém, com pequeno aumento no tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura. Embora a caracterização estrutural não tenha evidenciado modificações importantes, os resultados de microscopia eletrônica de varredura

apresentaram alterações com relação à compactação da camada de óxido que justificam a diminuição da resposta eletrocromica do filme de óxido com o aumento da temperatura.

Pela análise da aplicação dos 500 saltos duplos de potencial, conclui-se que os filmes sintetizados com metatungstato de amônio e tungstênio metálico podem ser utilizados como materiais eletrocromicos, porém, o filme sintetizado com metatungstato de amônio é mais eficiente e possui maior durabilidade.

6 – TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o processo de calcinação para o filme cuja fonte precursora do metal é o tungstênio metálico.
- Utilizar os dois materiais otimizados, POT e WO₃, na confecção de um dispositivo eletrocromico.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - Bange, K. "Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 58, p. 1-131, nº 1, 1999.

2 - Platt, J. R. "Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field". *J. Chem. Phys.* v.34 p. 862, 1961.

3 - Brimm, E. O.; Brantley, J. C.; Lorenz, J. H. & Jellinek, M. H. "Sodium and Potassium tungsten bronzes". *Journal American Chemical Society*, v.73, p. 5427, 1951.

4 - Mortimer, R. J. "Electrochromic materials". *Chemical Society Reviews*, v.26, p. 147, 1997.

5 - Lampert, M. C. " Electrochromic materials and devices for energy efficient windows". *Solar Energy Materials.*, v.11, p.1-27, nº 1, 1984.

6 - 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", *Chemical Materials*, v.16, p. 4401, 2004.

7 - Gazotti, W.A., Nogueira, A.F., Girotto, E.M., Micaroni, L., Neves, M.S., De Paoli M.A., "Optical devices based on conductive polymers" in "*Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and devices*", Nalwa, H.S. (ed), Academic Press, New York, v.10, p. 53. 2001.

8 - Finklea, H. O. "Semiconductor Electrodes", Elsevier, Amsterdam, p. 505, 1988.

9 - Kittel, C., "Introduction to solid state physics", 7^o ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, p. 145, 1996.

10 - Forner, A. A. C., "Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente", Tese de Doutorado, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2005.

11 - H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, J.A. Heeger, "Electrical conductivity in doped Polyacetylene". *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* p.578, 1977.

12 - Faez, R., Reis, C., Scandiucci de Freitas, P., Kosima, O.K., Ruggeri, G., De Paoli, M.A., "Polímeros condutores". *Química Nova na Escola*, nº 11, p.13, 2000.

13 - Roncali, J., "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chemical Reviews*, v. 92, p. 711, 1992.

14 - Tourillon, G., "Polythiophenes and its derivatives" in "*Handbook of Conducting Polymers*", T.A Skotheim (ed), Marcel Dekker Inc., New York, v. 1, p. 293, 1986.

15 – Zoppi, R.A., De Paoli, M.A., "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas", *Química Nova*, v. 16, p. 560, 1993.

16 – Heinze J. “Electrochemistry of conducting polymers” *Synthetic. Metals.* v.41-43 p. 2805 (1981).

17 – John R. e Wallace G.G.,” The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers” *J. Electroanal. Chem.*v.306, p.157 (1991).

18 – Zotti G., “Eletrosíntesi di polimeri policoniugati”, *Elettrochimica dei Materiali*, Riccione, Itália, 1995.

19 - Downard, A.J., Pletcher, D., “A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophene in acetonitrile”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.206, p. 147, 1986.

20 - Catharino, S.C.R, “Dispositivo de armazenamento de energia utilizando polianilina e eletrólito polimérico”, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1999.

21 - Arbizzani, C., Mastragostino, M., Scrosati, B., “Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices” in “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*”, Nalwa, H.S. (ed), John Wiley & Sons Ltd, v. 4, cap. 11, 1997.

22 - Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B., “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature*, v. 347, p. 539, 1990.

- 23** - Halls, J.J.M., Walsh, C.A., Greenham, N.C., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Moratti, S.C., Holmes, A.B., "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Nature*, v. 376, p. 498, 1995.
- 24** - Somani P.R., Radhakrishnan S., "Electrochromic materials and devices: present and future", *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 117, 2002.
- 25** - Ribeiro, A.S., "Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocromicos", Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2003.
- 26** - Marque, P., Roncali, J., Garnier, F., "Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 218, p. 107, 1987.
- 27** - Tanaka, K., Shichiri, T., Wang, S., Yamabe, T., "A study of the electropolymerization of thiophene", *Synthetic Metals*, v. 24, p.203, 1988.
- 28** - Oliveira, S.C., Torresi, R.M., "Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples", *Química Nova*, v. 23, nº 1, p. 79, 2000.
- 29** - Scarminio, J., Urbano, A., Moraes, M. A. B., Rouxinol, F. P., Transferetti, B. C., "Caracterização do eletrocromismo em filmes de óxidos de W e Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 22, n. 1, p. 8, 2003.
- 30** - Cantão, M.P., Cisneros, J.I., Torresi, R.M., "Electrochromic behaviour of sputtered titanium oxide films", *Thin Solid Films*, **259**, p. 70, 1995.

31 - Nishio, K., Watanabe, Y., Tsuchiya, T., "Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process", *Thin solid Films*, v. 350, n.1-2, p. 96, 1999.

32 - Wang, H., Yan, M., Jiang, Z., "Electrochromic properties of rhodium oxide films prepared by a sol-gel method", *Thin Solid Films*, v. 401, n. 1-2, p. 211, 2001.

33 - Lee, Se-H., Liu, P., Cheong, H. M., Tracy, C. E., Déb, S. K., "Electrochromism of amorphous ruthenium oxide thin films", *Solid State Ionics*, v. 165, n. 1-4, p. 217, 2003.

34 – Deepa, M., Singh, D. P., Shivaprasad, S. M., Agnihotry, S. A., "A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films", *Current Applied Physics*, v. 7, n. 2, p. 220, 2007.

35 - Chen, W. F., Wu, S. Y., Ferng, Y. F., "The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization", *Materials Letters*, v. 60, n. 6, p. 790, 2006.

36 - <https://ca.wikipedia.org/wiki/Perovskita>

37 – Granqvist, C. G. "Electrochromic oxides: a bandstructure approach". *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, v.32, p. 369, 1994.

38 - Granqvist, C. G. "Electrochromic oxides: a unified view" *Solid State Ionics*, v.70(71) p.678-685, 1994.

39 - Granqvist, C. G. "Electrochromic materials: microestructure, eletronic bands, and optical properties". *Appl. Phys. A.*, v.57 p.3, 1993.

40 – Kakihana, M. “Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxide”. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, v.6, p.7-55, 1996.

41 – Pettit, R. B. E Brinker, C. J. “Use of sol-gel thin films in solar energy applications”. *Sol Energy Mater.*, v.14, p. 269-287, 1986.

42 – Baurdy, P.; Rodrigues, A.C. M.; Aegerter, M. A. E Bulhões, L. O. S. “Dip-coated $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices”. *J. Non-Cryst. Solids*, v.121 p.319-322, 1990.

43 – Pechini, M. P. Patente dos EUA, N° 3.330.697, Julho 1967.

44 - Faria, R.C., Bulhões, L.O.S., “A novel synthetic route to Nb_2O_5 thin films for electrochromic devices”, *J. Electrochemical Society*, v. 141, n° 3, p. L29, 1994.

45 - Rosario, A. V., Pereira, E. C., “Influence of the crystallinity on Li^+ intercalation process in Nb_2O_5 films” *J. Sol State Electrochemistry*, v. 9, p. 665, 2005.

46 – Rios E. C. “Dispositivo Eletrocromico Basado no Poli(3-metiltiofeno)” Dissertação de Mestrado, Curitiba, PR, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007.

47 - Micaroni, L., Dini, D., Decker, F., De Paoli, M.A., “Electrosynthesis and characterization of poly(3-methylthiophene) on different substrates”, *J. Sol. State Electrochemistry*, v. 3, p. 352, 1999.

48 - Roncali, J., Yassar, A., Garnier, F., “Electrosynthesis of highly conducting poly(3-methylthiophene) tin films”, *J. Chem Soc, Chemical Communication*, p. 581, 1988.

49 - Mastragostino M., Marinangeli A. M., Corradini A., Giacobbe S. “Potential-dependent conductivity of conducting polymers yields opportunities for

molecule-based devices: Amicroelectrochemical push-pull amplifier based on two different conducting polymer transistors”, *Synth. Met.* v.28 C501, 1989.

50 – Washizu, E.; Yamamoto, A.; Abe, Y.; Sasaki, K. “Optical and eletrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films”. *Solid State Ionics*, in press 2003.

51 – Cullity B. D. (1967) Elements os X-Ray Diffraction. 3rd., Addison-Wesley, Massachuets, 262.

52 – Faughnan, B. W. Crandall, R. S. & Heyman, P. M., *RCA Rev.*, v.36 p.177,1975.

53 – Shirmer, O. P. “Small polaron aspects of defects in oxide materials”. *J. Phys (Paris)*, colloque, v.6, p.479 , 1980.

54 – Zhang J. C., Bendson D. K. & Bechinger . “Chromic Mechanism in Amorphous WO₃ films” *J. Electrochem Soc.*, v.144 p. 2022-2026, 1997.

55 – Witter, V. “Disorder dependence and optical detection of the anderson transition in amorphous H_xWO₃ bronzes”. *Solid State Communications*, v.25, p. 977-980, 1978.

56 – Fernandes V. C. “Correlação entra a Estrutura e a Resposta Eletrocômica de Filmes de Óxido de Tungstênio” Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos Paraná, UFSCAR 2004.

57 – Karuppasamy A., Subrahmanyam A. “Studies on electrochromic smart windows based titanium doped WO₃ thin films”. *Thin Solid Films*, v.506, p.175-178, 2007.

58 – Suvarna R. B., Patil P.S. “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique” *Solar Energy Materials & Solar Cels*, v. 91, p. 1097-1101, 2007.

59 – Deshpande R., Lee S. –H., Mahan A. H., *et all* , “Optmization of crystalline tungsten oxide nanoparticles for improved electrochromic aplication” *Solid State Ionics*, v. 178, p. 895-900, 2007.