

RONALDO CESTARI QUINTANILHA

**MONTAGEM DE UM DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO CONSTITUÍDO POR
POLI(O-METOXIANILINA) 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.

**Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliana Micaroni
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello**

**CURITIBA
2010**

TERMO DE APROVAÇÃO

MONTAGEM DE UM DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO CONSTITUÍDO POR POLI(O-METOXIANILINA) E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

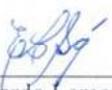
por

RONALDO CESTARI QUINTANILHA

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

Orientador: 
Profª Drª Liliana Micaroni
Dep. de Química – UFPR


Profª Drª Ana Maria Rocco
Escola de Química - UFRJ


Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de fevereiro de 2010.

Dedico esta dissertação ao meus Pais, Irmãos,
e amigos que me acompanharam no
caminho traçado
até aqui.

Também dedico ao meu “amor”: Maiumi.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Liliana Micaroni, pela orientação;

À Prof^a. Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello, pela co-orientação e ajuda no desenvolvimento e conclusão deste trabalho;

Aos professores Dr. Ademir Carubelli e Eduardo Lemos Sá, por participarem da banca de qualificação.

Agradeço a Dr^a. Adriane Viana do Rosário, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos – DQUI/UFSCar pelas análises e medidas de MEV, AFM e XDR.

Aos integrantes do LEAP que estiveram presente durante o período de desenvolvimento deste trabalho (Martina, Daniel, Renato).

Aos amigos: Silvio, Alessandro, Tiago, Clayton.

À Alessandro Bail (LABQAM/DQ-UFPR), pela ajuda durante as medidas de raio-X;

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

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

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

À agência financiadora CAPES, pela bolsa concedida.

À agência financiadora CNPq (Proc: 473299/2004-6 e 476800/2004-8),

Agradeço aos Meus Pais: Fausto Furlaneto Quintanilha e Minha mãe Mafalda Cestari Quintanilha, sem os quais não seria possível concluir sequer a graduação.

Agradeço aos meus irmãos Rodolfo Cestari Quintanilha e Leonardo Cestari Quintanilha e ao meu amor, por ser especial em minha vida: Elaine Maiumi Taki.

ÍNDICE ANALITICO

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS	vii
ABREVIACOES	vii
SÍMBOLOS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Eletrocromismo	1
1.2 Polímeros Condutores	4
1.3 xidos de metais de transição	10
1.4 Dispositivos Eletrocromicos (DE)	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral:	18
2.2 Objetivos específicos:	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1 – Materiais	19
3.2 – Preparaco dos eletrodos eletrocromicos de filmes finos	20
3.3 – Preparaco do eletrólito sólido polimérico	21
3.4 - Montagem do Dispositivo Eletrocromico Liquido (D.E.L)	21
3.5 - Montagem do Dispositivo Eletrocromico Sólido (D.E.S)	22
3.6 – Caracterizaco morfológica	22
3.7 - Caracterizaco estrutural	22
3.8 – Caracterizaces espectroeletroquímicas e teste de estabilidade	23
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25

4.1	Condição de síntese e caracterização da POMA.....	25
4.2	Condições de síntese e caracterização do WO ₃	32
4.2.1	Síntese de WO ₃ pelo método Pechini.....	32
4.2.2	Síntese de WO ₃ pelo método eletroquímico	39
4.3	Caracterização do dispositivo eletrocromico líquido (D.E.L)	52
4.4	Caracterização do dispositivo eletrocromico sólido (D.E.S).....	55
4.5.	Comparação entre as propriedades eletrocromicas dos filmes de POMA ,WO ₃ e dos dispositivos (líquido e sólido).....	60
5.	CONCLUSÕES.....	69
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	71
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

ABREVIações

- BV – banda de valência
- BC – banda de condução
- Eg – energia do *gap*
- POMA – poli (o-metoxianilina)
- OMA – o-metoxianilina
- PANI – polianilina
- POTI - poli (o-toluidina)
- POAF - poli (o-aminofenol)
- ITO - óxido de índio e estanho
- UV-VIS - ultra violeta e visível
- PDMA – poli(2,5 –dimetoxianilina)
- rpm – rotações por minuto
- CVD – deposição química a vapor
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- AFM – Microscopia de Força atômica
- XDR – difração de raio – X
- D.E – dispositivo eletrocromico
- ET – eletrodo de trabalho
- CI – condutor iônico
- CE – contra eletrodo
- ER – eletrodo de referência
- D.E.L – dispositivo eletrocromico liquido
- D.E.S - dispositivo eletrocromico sólido
- (PN) – Pechini
- (EL) – eletroquímico

CP – carbonato de propileno

PMMA – polimetilmetacrilato

(v) - velocidade de varredura

EP - eletrólito polimérico

(Etr.Liq) – Eletrólito líquido

DEs – dispositivos eletrocromáticos

vs - versus

SÍMBOLOS

DO – Densidade óptica

$\Delta\%T$ – variação da porcentagem de transmitância

T_{claro} - transmitância no estado claro

T_{escuro} – transmitância no estado escuro

ΔDO – variação de densidade óptica

η – eficiência eletrocromica

Q – carga

EC – eficiência coulômbica

ΔQ_{ox} – variação da carga de oxidação

ΔQ_{red} – variação da carga de redução

τ – tempo de resposta

E – potencial em volts

eV – eletron volt

Q_o – carga de oxidação

Q_r – carga de redução

Δ_{abs} - variação de absorvância

η_{clar} - eficiência eletrocromica de clareamento

η_{esc} - eficiência eletrocromica de escurecimento

j – densidade de corrente

λ – comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1– Obtenção do tempo de resposta durante um salto duplo de potencial.....	4
Figura 1.2.1 – Estrutura de alguns polímeros condutores. Adaptado da referência.	5
Figura 1.2.2 – Modelo de bandas para um polímero condutor: a) Polaron e b) Bipolaron.	6
Figura 1.2.3 – Mecanismo de síntese da POMA.	7
Figura 1.2.4 – Esquema redox proposto para POMA. (A ⁻) é o contra-íon necessário para dopagem.....	7
Figura 1.4.1 - Esquema de um dispositivo electrocrômico em (1) substrato transparente (ITO) sobre vidro, (2) camada electrocrômica e (3) eletrólito líquido ou polimérico.....	15
Figura 3.1.1 – Células eletroquímicas usadas para (a) síntese e (b) caracterização.....	19
Figura 3.3.1 – Eletrólito polimérico PMMA contendo LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em carbonato de propileno.....	21
Figura 3.7.1 - Montagem experimental mostrando que a célula eletroquímica foi posicionada no feixe óptico do espectrofotômetro	23
Figura 4.1.1 - a) Voltametrias de síntese da POMA sobre ITO (10 ciclos). Eletrólito: OMA 0,05 mol.L ⁻¹ em meio de HClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , v = 50 mV.s ⁻¹ . b) Voltametria cíclica da POMA em meio de HClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 50 mV.s ⁻¹	26
Figura 4.1.2 – Micrografia eletrônica de varredura do filme de POMA sintetizado em HClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ contendo OMA a 0,05 mol.L ⁻¹ . Aumentos: (a) 500x e (b) 2.000X.....	27
Figura 4.1.3 - Espectros de UV-vis do filme de poli(o-metoxianilina) em diferentes potenciais, obtidos em solução eletrolítica de HClO ₄ a 0,5 mol.L ⁻¹	28
Figura 4.1.4 – Respostas: a) óptica ($\Delta\%T_{650nm}$) e b) elétrica da poli(o-metoxianilina) referente ao (—)1 ^o e ao (—) 1000 ^o saltos duplos de potencial aplicados em solução eletrolítica de HClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹	30
Figura 4.2.1 – a) Voltametria cíclica dos filmes de WO ₃ sintetizados em diferentes temperaturas. Eletrólito LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ /PC, v= 50mV.s ⁻¹ e b) ($\Delta\%T$) em 620 nm, em diferentes tempos do salto, para o filme tratado a 450°C. Potenciais aplicados de +0,5V ou -0,6 V.	33
Figura 4.2.2 - Respostas a) elétrica e b) óptica (com os tempos de resposta) para o filme tratado a 450°C e submetido a saltos de potenciais de 0,5 e -0,6 V por 15 s cada, Eletrólito: LiClO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ em PC.....	34
Figura 4.2.3 – Micrografias do filme de WO ₃ sintetizado pelo método Pechini, pré-tratada termicamente a 110°C por 180 min e tratado a 450°C por 480 min. Imagens em a) por MEV com aumento de 50,00KX e b) por AFM em 3D.	36
Figura 4.2.4 - Difratoograma de raio-X. a) Filme de WO ₃ sintetizado pelo método Pechini e tratado a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min; b) Placa de vidro recoberto com ITO.....	37
Figura 4.2.5 - Respostas a) elétrica e b) óptica, para filmes de WO ₃ sintetizados pelo método Pechini e tratados a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min. (—)1 ^o salto e (—) 1000 ^o saltos com aplicação de +0,5 V e -06 V.....	38

Figura 4.2.6 – a) Voltametria cíclica a $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e b) espectro de UV-vis (em $-0,6 \text{ V}$ e $+0,5 \text{ V}$) dos filmes de WO_3 , sintetizados com diferentes números de ciclos. Eletrólito LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em PC.....	41
Figura 4.2.7 - Respostas a) elétrica e b) óptica (650 nm) para filmes de WO_3 sintetizados pelo método eletroquímico e tratados a 150°C por 60 minutos com (—■—) 5, (—■—) 10, (—■—) 20 (—■—) 30 e (—■—) 40 ciclos de síntese.....	42
Figura 4.2.8 - Filmes de WO_3 depositados eletroquimicamente sobre ITO com diferentes ciclos e tratados termicamente a 150°C por 60 min.....	43
Figura 4.2.9 – a) Voltametrias de síntese do WO_3 (20 ciclos), b) Voltametria cíclica do WO_3 , em diferentes velocidades de varredura e c) $j(\text{A.cm}^2) \times 10^{-4}$ vs $v^{1/2}$, para os processos de oxidação e redução. Eletrólito: LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em PC.....	44
Figura 4.2.10 - Relação entre a variação de densidade óptica e variação de cargas injetadas e retiradas da estrutura do WO_3 utilizando as faixas de potencial de (—■—) $-0,8$ a $+0,5\text{V}$, (—■—) $-0,5$ a $+0,5 \text{ V}$ e (—■—) $-0,3$ a $+0,5\text{V}$, nos tempos a) 5 segundos b) 50 segundos.	46
Figura 4.2.11 - Respostas a) elétrica e b) óptica para filmes de WO_3 sintetizados pelo método eletroquímico em 20 ciclos a 50 mV.s^{-1} e tratado a 150°C por 60 min. Aplicação de $-0,6$ e $+0,5\text{V}$ para o (—) 1° e (—) 1000° saltos de potencial.	48
Figura 4.2.12 – Micrografia eletrônica de varredura (aumentos de 2000x e 10000x) de filmes de WO_3 sintetizados por 20 ciclos. a) sem tratamento térmico, b) trado a 150°C por 1 hora e em c) tratado a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min, d) Micrografia de força atômica (em 3D) de WO_3 tratado a 150°C por 1 hora.	50
Figura 4.2.13 - Difratograma de raio-X de WO_3 sintetizado eletroquimicamente por 20 ciclos em a) tratado a 450°C por 480 min. b) tratado a 150° por 1 hora e em c) somente vidro recoberto com ITO.....	51
Figura 4.3.1 - (a) Espectros de transmitância (%T) do dispositivo ITO/POMA/ EL/ WO_3 /ITO, EL: HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos: (—) $-0,4\text{V}$ e (—) $+1,0\text{V}$; (b) tempos de resposta (τ), monitorado em 650nm por 10s.	53
Figura 4.3.2 - Respostas ópticas do (—) 1° e (—) 500° saltos duplos de potencial ($\%T_{650 \text{ nm}}$ vs tempo) e elétricas (j vs tempo), do (—) 1° e (—) 500° saltos referentes ao dispositivo ITO/POMA/ EL/ WO_3 /ITO (EL: HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) nos potenciais de $+1,0\text{V}$ e $-0,4\text{V}$, por 10s cada.	54
Figura 4.4.1 - Fotos de filmes individuais para montagem dos dispositivos: a) POMA no estado desdopado, b) WO_3 sintetizado pelo método Pechini c) WO_3 sintetizado pelo método eletroquímico d) WO_3 no estado incolor, desdopado.....	55
Figura 4.4.2 - Dispositivo eletrocromico polarizados: (a) $-0,2 \text{ V}$ e (b) $+0,8 \text{ V}$ (POMA vs WO_3).	56
Figura 4.4.3 – Voltametria cíclica dos dispositivos, (—) POMA/(EP)/ $\text{WO}_{3(\text{PN})}$ e (—) a POMA/(EP)/ $\text{WO}_{3(\text{EL})}$ 50 mVs^{-1} , entre os potenciais de $-0,2 \text{ V}$ e $+1,0 \text{ V}$. ET: ITO/POMA; CE+ER: ITO/ WO_3	57
Figura 4.4.4 - Espectros UV-vis dos dispositivos, nos potenciais de (—) $-0,2 \text{ V}$, (—) $-0,6 \text{ V}$ e (—) $+0,8 \text{ V}$ dos dispositivos: a) POMA / (EP) / $\text{WO}_{3(\text{EL})}$; b) POMA / (EP) / $\text{WO}_{3(\text{PN})}$	58
Figura 4.4.5 – Respostas a1) elétrica e a2) óptica do dispositivo POMA/(EP)/ $\text{WO}_{3(\text{EL})}$. Respostas b1) elétrica e b2) óptica do dispositivo POMA/(EP)/ $\text{WO}_{3(\text{PN})}$. Em ambos os dispositivos, (aplicação de potenciais de $-0,2 \text{ V}$ e $+0,8 \text{ V}$, por 10 s, monitorados em 650 nm.....	59

Figura 4.5.1 - Voltametrias cíclicas de (—) POMA em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$); (- - -) WO_3 , em LiClO_4/PC a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs Ag); (.....) D.E.S em (EP) contendo LiClO_4/PC a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) / POMA vs WO_3); (—•) D.E.L em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 61

Figura 4.5.2 - Espectros de transmitância: (a) POMA/ITO em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: (—■) (azul) e (—□) amarelo claro; (b) WO_3 /ITO em LiClO_4/PC $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: (—●) incolor e (—○) azul; (c) D.E.L em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (—★) amarelo claro e (—☆) azul; (d) D.E.S em (EP) contendo LiClO_4/PC a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; (—▲) amarelo claro e (—△) azul; 62

Figura 4.5.3 - Respostas elétrica e óptica para (a) POMA, (—■) 1° e (—□) 1000° saltos; (b) WO_3 , (—●) 1° e (—○) 1000° saltos; (c) D.E.L, (—★) 1° e (—☆) 500° saltos; (d) D.E.S, (—▲) 1° e (—△) 1000° saltos. Os potenciais de oxidação e redução estão indicados na Figura. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para filmes de POMA sintetizados em $HClO_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e OMA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, com 10 ciclos voltamétricos.....	31
Tabela 4.2.1 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiências Eletrocromicas (η), variações de transmitância (%T) e absorvância (Δ_{abs}) em 620 nm para filmes de WO_3 , obtidos pelo método Pechini. Os valores referem-se ao 1º salto duplo de potencial.....	35
Tabela 4.2.2 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 620 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método Pechini e queimados em 110°C por 180 min e 450°C por 480 min.....	39
Tabela 4.2.3 - Valores de espessura para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico e tratados a 150°C por 60 min.....	41
Tabela 4.2.4 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico em diferentes números de ciclos e tratados a 150°C por 60 min.....	43
Tabela 4.2.5 - Valores de Eficiência Coulombica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}), variações de transmitância (%T) em 650 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico com 20 ciclos e tratados a 150°C por 60 min, caracterizados em diferentes faixas e tempos.....	47
Tabela 4.2.6 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiências Eletrocromicas (η), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico a 20 ciclos e tratado a 150°C por 60 min.....	49
Tabela 4.4.1 - Cargas de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiências: Coulombica (EC), Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento(η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para os dispositivos: (a) POMA/(EP)/ WO_3 (PN), e (b) POMA/(EP)/ WO_3 (EL).	59
Tabela 4.5.1 - Variação de transmitância ($\Delta\%T$), cargas de oxidação (Q_o) e redução (Q_r), eficiências coulombicas (EC), eficiências eletrocromicas de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clia}) obtidas por medidas espectroeletroquímicas durante 1000 saltos duplos de potencial.	68

RESUMO

Este trabalho trata do estudo das características e comportamento electrocrômico de filmes finos de poli(o-metoxianilina), POMA, e WO_3 , com o objetivo de usar as propriedades complementares destes materiais para elaboração de um dispositivo electrocrômico (DE) com eletrólito sólido polimérico (EP). O estudo foi conduzido para obtenção das melhores condições de síntese dos filmes individualmente. POMA é um polímero condutor e WO_3 um óxido de metal de transição, estes materiais mudam suas propriedades ópticas (coloração) quando são submetidos a um campo elétrico. POMA foi obtida através de síntese electroquímica (voltametria cíclica) entre os potenciais de -0,2V e +1,0V; WO_3 foi obtido pelo método electroquímico, usando-se voltametria cíclica entre os potenciais de -0,7V e +0,1V e pelo método Pechini, em que o filme foi depositado por *spin-coating* a partir de uma resina precursora. Foram determinadas as espessuras em torno de 50nm e 25nm, respectivamente, para os filmes de POMA e WO_3 . Foram realizados, basicamente, dois tipos de medidas “*in-situ*” dos filmes: a aquisição de espectros UV-VIS de 300 a 900 nm em vários potenciais e o monitoramento da transmitância em comprimento de onda fixo (650 nm) durante 1000 saltos de potencial (experimentos de espectrocronoamperometria). A POMA apresentou 53% de variação de transmitância e o WO_3 apresentou %T máxima de 68,3%. Os Filmes electrocrômicos (POMA e WO_3) apresentaram eficiência electrocrômica (η) próximas de $54 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$. Os filmes individuais foram caracterizados também por voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e somente o WO_3 por Difractometria de Raio-X (XRD) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Foram montados dispositivos electrocrômicos, utilizando eletrólito líquido, $HClO_4$, e eletrólito sólido polimérico, polimetilmetacrilato (PMMA)/ $LiClO_4$. Os dispositivos apresentaram mudança de coloração entre amarelo claro e azul intenso. Os dispositivos foram caracterizados, em 650 nm, obtendo-se os parâmetros electrocrômicos de eficiência electrocrômica (η), eficiência coulômbica (EC), tempos de resposta (τ) além de testes de durabilidade e memória óptica. Os resultados obtidos indicam que o dispositivo com POMA e WO_3 , ambos obtidos electroquimicamente, em eletrólito sólido permaneceu estável, com alta eficiência de coloração (em torno de $67 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) e reduzido tempo de resposta, próximo de 1 segundo, indicando sinergismo entre os materiais.

Palavras chave: Dispositivos electrocrômicos, poli (o-metoxianilina), óxido de tungstênio.

ABSTRACT

This work is about the study of characteristics and electrochromic behavior of thin films of poly(*o*-methoxyaniline) POMA and WO₃, aiming to use the complementary properties of these materials in the elaboration of an electrochromic device (ED) with solid polymeric electrolyte (PE). The study was conducted in order to obtain the best synthesis conditions of the films individually. POMA is a conducting polymer and WO₃ a transition metal oxide, these materials change their optical properties (coloration) when they are submitted to an electric field. POMA was obtained through electrochemical synthesis (cyclic voltammetry) between the potentials of -0,2V and +1,0V; WO₃ was obtained by electrochemical method, using cyclic voltammetry between the potentials of -0,7V and +0,1V and for the method Pechini, in which the film was deposited by spin-coating starting from a precursor resin. Their thicknesses were measured to be around 50nm and 25nm, respectively, for films of POMA and WO₃. Basically two types of measures "*in-situ*" of the films were performed: the acquisition of UV-VIS spectra from 300 nm to 900 nm in several potentials and the transmittance monitoring in fixed wavelength (650 nm) during 1000 potential step (espectrochronoamperometric experiments). POMA presented 53% of transmittance variation and WO₃ presented maximum %T = 68,3%. The electrochromic films (POMA and WO₃) presented electrochromic efficiency (η) close to 54 cm² C⁻¹. The individual films were also characterized by cyclic voltammetry, Sweeping Electronic microscopy (SEM), only the WO₃ for X-Ray difratometry (XRD) and atomic force microscope (AFM). Electrochromic devices were assembled using electrolyte liquid, HClO₄, and solid electrolyte polymeric, polymethylmetacrilate (PMMA)/LiClO₄. The devices presented coloration change between clear yellow and intense blue. The devices were characterized, in 650 nm, obtaining electrochromic parameters of electrochromic efficiency (η), coulombic efficiency (CE), answer times (τ) besides durability tests and optical memory. The results obtained for those parameters indicate that the device with POMA and WO₃, both obtained electrochemically, in solid electrolyte remained stable, with high coloration efficiency (around 67 cm² C⁻¹) and reduced answer time, close to 1 second, indicating synergism among the materials.

Key words: Electrochromic devices, poly(*o*-methoxyaniline), tungsten oxide.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Eletrocromismo

Muitos materiais podem mudar sua coloração devido à aplicação de um estímulo, por exemplo: o fotocromismo (alteração de cor do material por exposição à luz visível ou ultravioleta), o termocromismo (variação de cor do material devido à mudança de temperatura do meio) e o eletrocromismo (mudança de cor do material através de um estímulo elétrico).¹ Esses materiais são chamados cromógenos e um efeito promissor é o eletrocromismo.^{1,2}

Materiais eletrocromicos apresentam por definição, uma mudança de cor persistente e reversível quando são submetidos a uma mudança eletroquímica devido a uma voltagem externa.^{1,2,3} Esta definição foi proposta por Platt, J.R., em 1961, no início das discussões sobre eletrocromismo.

No entanto, na literatura menciona-se que uma das primeiras observações de mudança de cor em um material com características eletrocromicas se deu no ano de 1876, num trabalho de eletro-oxidação de anilina, em que o autor observou uma mudança de cor (verde, violeta, azul até preto) do eletrodo positivo.⁴ Provavelmente, esta foi a primeira observação do fenômeno de eletrocromismo. Já em 1951, Brimm e col., estudando o bronze de sódio - tungstênio (Na_xWO_3), relatam que este material mudava de cor quando era usado como eletrodo numa célula eletroquímica, apresentando cores diferentes, dependendo se utilizado como cátodo ou ânodo. Contudo, este fenômeno não foi explorado na confecção de um dispositivo eletrocromico.¹

Os primeiros exemplos de materiais eletrocromicos e dispositivos foram demonstrados por Déb, S.K. e col., em 1969, quando eles começam os trabalhos com óxidos de metais de transição cristalinos e amorfos. A partir daí os materiais eletrocromicos têm sido extensivamente estudados,³ normalmente usando controle potencióstático ou galvanostático, em célula de três eletrodos. Técnicas

eletroquímicas tais como voltametria cíclica, coulometria, cronoamperometria e medidas *in-situ* são empregadas nas caracterizações.²

A mudança de coloração de um material electrocrômico é controlada pela variação de carga envolvida nas reações eletroquímicas, e, de acordo com Ziegler, J.P. e Howard, B.M.,⁵ os materiais electrocrômicos são classificados com base no mecanismo de coloração, como sendo materiais que mudam a coloração via inserção rápida e reversível de íons e elétrons na sua estrutura. Outra classe é representada por sistemas de eletrodeposição reversível, cuja mudança de coloração se deve à deposição e dissolução de filmes sobre um substrato, ou seja, uma reação redox.⁶

Na literatura outra classificação é proposta por Lampert, C.M.,⁷ em que os materiais electrocrômicos podem ser agrupados em três categorias: (a) os óxidos de metais de transição, (b) os materiais orgânicos ou polímeros condutores e (c) os materiais intercalados. Nestes materiais, reações provocadas por técnicas eletroquímicas alteram características ópticas e elétricas e, então, a absorvância ou densidade óptica (DO) pode ser modulada, controlando-se a inserção dos elétrons e contra-íons para o interior do material.

A determinação de alguns parâmetros electrocrômicos é fundamental para o estudo de materiais e dispositivos electrocrômicos. Abaixo, esses parâmetros são citados. Um dos mais importantes é a obtenção do contraste óptico (variação da porcentagem máxima de transmitância), representado por $\Delta\%T$, em um determinado comprimento de onda (λ),^{3,8} e é dado por:

$$\Delta\%T = \Delta DO = \log \left[\frac{T_{claro}}{T_{escuro}} \right] \quad (\text{Eq.1})$$

em que T_{claro} e T_{escuro} são os valores de transmitância no estado claro e escuro.

Outro parâmetro é a eficiência electrocrômica, η , determinada em $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, e em um determinado comprimento de onda, este parâmetro mede a taxa de variação

de absorvância (ΔDO), em função da carga inserida ou retirada (ΔQ (carga/área)),⁸ ou seja,

$$\eta = \frac{\Delta DO}{\Delta Q} \quad (\text{Eq. 2})$$

Quando ΔDO refere-se a um processo de escurecimento, a eficiência eletrocromica recebe o nome de eficiência de coloração e é um parâmetro bastante importante em materiais inorgânicos.

Também é necessário determinar a eficiência coulômbica, EC, que é definida como a razão entre as cargas de oxidação e redução:

$$(EC\%) = 100 \cdot \frac{\Delta Q_{oxi}}{\Delta Q_{red}} \quad (\text{Eq. 3})$$

O valor ideal da eficiência coulômbica é de 100%, alcançada quando as cargas de oxidação e redução são iguais.

O tempo de resposta (τ) é o tempo em que o material gasta para mudar sua coloração entre dois estados de densidade ótica (DO, onde $\Delta DO = DO_{\max} - DO_{\min}$), sendo convencionado por alguns autores como 2/3 da $\Delta\%T$,^{8, 9} e é obtido através de um gráfico de espectrocronoamperometria como mostrado na Figura 1.1.1. Esse parâmetro é especialmente importante para aplicações tais como visores dinâmicos e espelhos retrovisores. O tempo de resposta é influenciado por vários fatores, entre eles a condutividade iônica do eletrólito, a acessibilidade dos íons nos sítios ativos (difusão iônica) e o potencial aplicado.^{3, 8, 10}

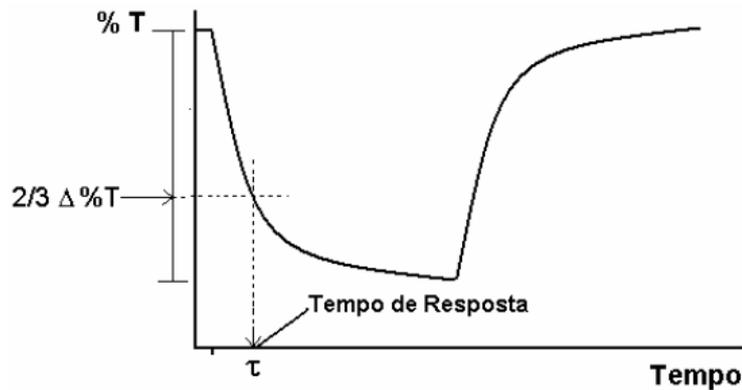


Figura 1.1.1– Obtenção do tempo de resposta durante um salto duplo de potencial.

Outra característica a ser mencionada é a estabilidade dos materiais electrocrômicos, pois estes não devem apresentar desgaste quando são submetidos a vários ciclos de clareamento e escurecimento. Comumente, a degradação está associada às oxidações e reduções irreversíveis em potenciais extremos.

Além da estabilidade, os materiais electrocrômicos devem apresentar memória óptica, também chamada de memória em circuito aberto, que consiste em não haver mudança de coloração depois que cessa a aplicação de um potencial. Para o monitoramento da memória óptica, o eletrodo é condicionado em um potencial de oxidação ou redução, de maneira que adquira a coloração referente a esse estado; logo após o circuito é desligado e pode-se acompanhar a variação de cor.¹¹

1.2 Polímeros Condutores

Uma classe de materiais electrocrômicos que apresentam as características mencionadas no item anterior são os polímeros condutores. Suas propriedades condutoras foram descobertas em 1977, quando Shirakawa e cols.,¹² observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um aumento de condutividade do polímero de 10^{-8} a 10^3 S.cm⁻¹. A partir de então outros polímeros vêm sendo estudados. Entre eles o polipirrol, politiofeno e poli aromáticos como polianilina e poli(o-metoxianilina).¹³ Suas estruturas são representadas na Figura 1.2.1.

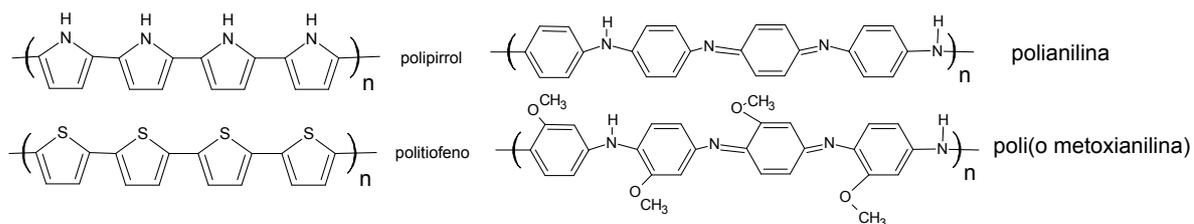


Figura 1.2.1 – Estrutura de alguns polímeros condutores. Adaptado da referência. ¹³

O eletrocromismo da polianilina foi observado em 1876, por Goppelsroder, ⁴ como já mencionado. A condutividade deste polímero foi primeiramente explicada pelo modelo de bandas, ¹⁴ semelhante aos semicondutores, onde as interações entre células unitárias formam bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de menor energia formam a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de maior energia, a banda de condução (BC). Estes são separados por uma faixa proibida de energia chamada de *band gap* ou energia do *gap* (E_g), cuja largura determina as propriedades elétricas do material. ¹⁵

Polímeros que apresentam $E_g \geq 3,0$ eV são opticamente transparentes ou fracamente coloridos quando desdopados e fortemente coloridos no seu estado dopado, exibindo bom contraste óptico e razoável tempo de resposta na mudança de cor. Ao contrário, os polímeros com $1,5 \leq E_g \leq 2,0$ eV são fortemente coloridos quando desdopados e fracamente coloridos no estado dopado. ¹⁰

Considerando-se a oxidação, ou seja, a remoção de um elétron da cadeia polimérica, ocorre a formação de um cátion radical (polaron), interpretado como a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia localmente. Em termos químicos, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e $\text{spin}=1/2$, associado a uma distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band gap* (Figura 1.2.2).

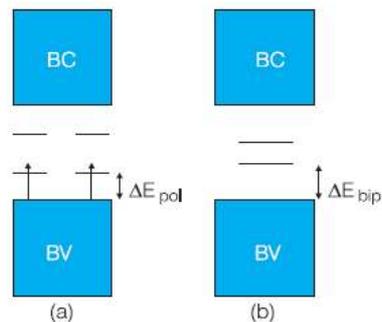


Figura 1.2.2 – Modelo de bandas para um polímero condutor: a) Polaron e b) Bipolaron. ¹⁵

No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia. Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode ocorrer a criação de mais um estado polaron, entretanto, se o elétron for removido do estado polarônico já existente, ocorre a formação de um bipolaron, que é favorecido energeticamente em relação à formação de dois polarons. Portanto, assim como nos semicondutores os polímeros devem ser dopados para apresentar maior condutividade. ¹⁵

Os polímeros condutores, principalmente a polianilina e seus derivados, vêm sendo muito estudados devido às suas propriedades ópticas e elétricas associadas ao baixo custo e fácil processabilidade. A poli(*o*-metoxianilina) (POMA), é um derivado da polianilina, cuja diferença estrutural é a presença de um grupo metoxi (-OCH₃) na posição orto do anel aromático, conferindo maior solubilidade devido à maior polaridade e torção induzida na estrutura da POMA. ¹⁶ Tal material é promissor para aplicações em diodos, sensores e transistores. ¹⁷ O seu mecanismo de síntese eletroquímica foi estudado e descrito com detalhes por Koval'chuk, E. P. ¹⁸ A Figura 1.2.3 mostra o mecanismo de síntese proposto a partir do monômero (*o*-metoxianilina) (OMA).

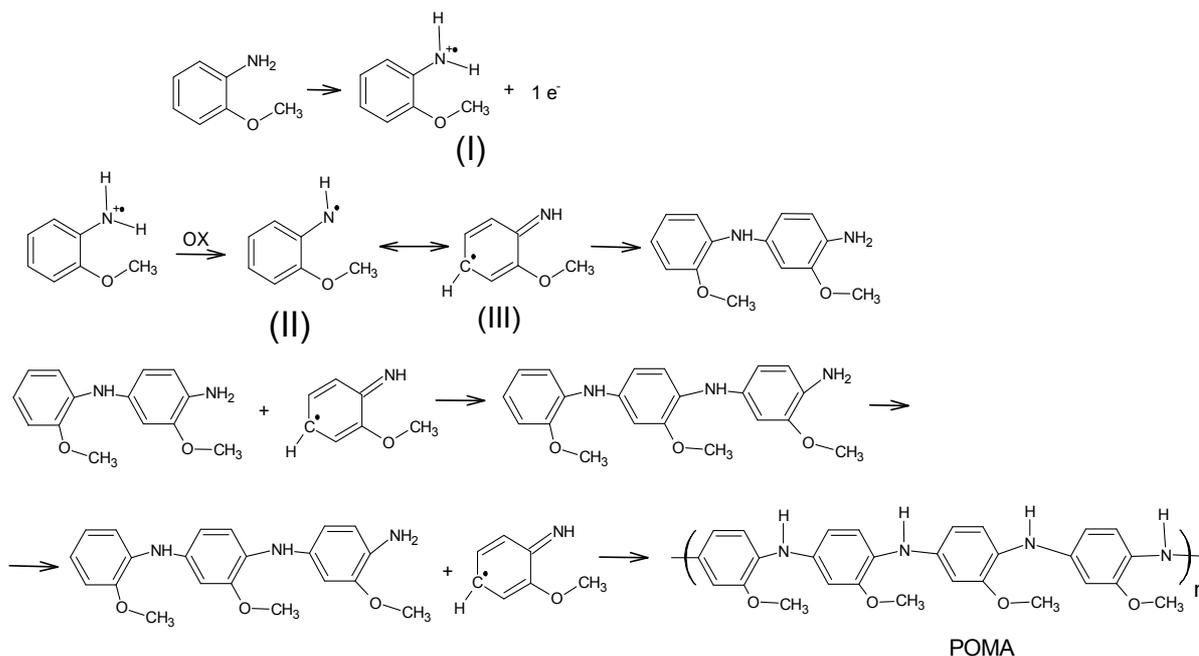


Figura 1.2.3 – Mecanismo de síntese da POMA. ¹⁸

Durante a primeira etapa gera-se o produto (I), um radical cátion, devido à retirada de um elétron do nível 2s do átomo de nitrogênio, e através de oxidação, a formação do radical (II) é energeticamente mais favorável, ocorrendo facilmente a isomerização representada por (III). Este processo pode ser definido como policondensação oxidativa, gerando o polímero POMA na forma leucoesmeraldina, (desdopada). ¹⁸ Através da oxidação, do polímero já formado (Figura 1.2.4) pode-se obter as outras formas: esmeraldina e pernigranilina. ^{18, 19, 20}

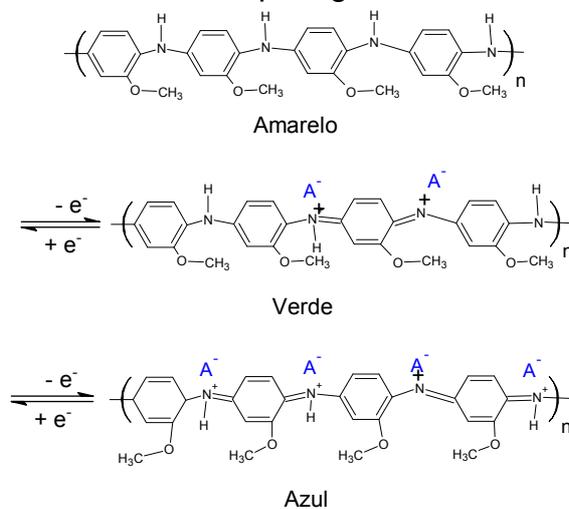


Figura 1.2.4 – Esquema redox proposto para POMA. (A⁻) é o contra-íon necessário para dopagem.

A dopagem mostrada na Figura 1.2.4 e consequente mudança de coloração, é induzida pelo ganho e perda de íons e elétrons ao longo da estrutura do polímero. Um exemplo recente é o estudo publicado por Aksimentyeva,²¹ demonstrando o processo de transporte de carga em polianilina (PANI), poli(o-aminofenol), (POAF), poli(o-metoxianilina) (POMA) e poli(o-toluidina) (POTI). Os polímeros foram depositados sobre ITO (óxido de índio e estanho), por voltametria cíclica (entre 0 e 1,0 V) com velocidades de varredura $v = 40 \text{ mV.s}^{-1}$ em uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Estes polímeros fazem parte de uma família de materiais que exibem multieletrocromismo. No espectro Uv-vis, podem ser observadas bandas de absorção em 380-450nm, referentes à transição $\pi\text{-}\pi^*$, e bandas em 750-780nm causadas pela transição polaron-bipolaron. Os autores mencionam que o transporte de carga durante a mudança de coloração não é um fenômeno simétrico devido às diferenças nos coeficientes de difusão dos processos de oxidação e redução, e também à conformação da cadeia do polímero.

Em um estudo realizado por Li-ming Huang,²² mostrou-se o comportamento electrocrômico de um derivado da polianilina, a poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA), através de caracterizações espectroeletroquímicas *in situ*, voltametria cíclica e Uv-vis. Os filmes poliméricos foram obtidos em eletrodo de platina por voltametria cíclica (entre 0 e 0,8 V), em célula de três eletrodos, por 50 ciclos, usando como referência o eletrodo de Ag/AgCl.

Os filmes foram caracterizados em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, e os resultados mostraram transições ópticas características da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Pelos espectros Uv-vis três transições são relatadas em 375, 460 e 770nm; atribuiu-se a transição em 460 nm ao estado intermediário entre as formas leucoesmeraldina e esmeraldina da (PDMA). As colorações se mostraram reversíveis entre os estados oxidado e reduzido. A eficiência coulômbica encontrada foi menor que 100%, o que indica que o processo de clareamento é mais

lento que o processo de escurecimento. Os resultados indicam absorvância residual para (PDMA), em $E=0,0V$, ou seja em $0,0V$ o filme ainda está colorido.

Outro estudo interessante foi realizado por Zucolloto e col.¹⁶ Os autores descrevem a preparação de filmes finos em multicamadas, usando nanocompósitos de POMA e polissacarídeos naturais (goma do chinha e angico). As gomas foram obtidas através de coleta e purificação e a POMA obtida via eletroquímica. A deposição das multicamadas foi conduzida manualmente por imersão e lavagem. Os filmes em multicamada de POMA-GOMA foram caracterizados por técnicas de espectroscopia Uv-vis, microscopia Raman e voltametria cíclica. Os autores mostram que os filmes apresentaram diferenças morfológicas em escala micrométrica e uniformidade química, ainda mencionam que as gomas conferem estabilidade eletroquímica e eletrocromica para POMA.

As características eletrocromicas de um material são influenciadas, também e de forma bastante significativa, pela morfologia dos filmes, dessa forma a análise morfológica é importante. Lima, J.P.H e De Andrade, A.M,¹⁷ analisaram a morfologia de filmes de poli(o-metoxianilina) obtidos pela técnica de *spin-coating* entre 500 e 6000 rpm, através de dissolução do monômero em clorofórmio. Foram obtidos filmes com diferentes espessuras e as caracterizações foram feitas por microscopia de força atômica.

Baixas concentrações de monômero produziram filmes mais finos e a espessura também foi relacionada à velocidade de rotação do *spin-coating*, pois velocidades maiores diminuem a rugosidade dos filmes. Filmes de 17 nm foram obtidos e os autores ainda concluem que é possível controlar a rugosidade através da variação da velocidade do *spin-coating*.

Andrade, A.A e cols,²³ avaliaram as propriedades termo-ópticas em soluções de POMA dopada em diferentes ácidos. Através dos espectros UV-vis, observaram a transição $\pi-\pi^*$, característica da POMA. Também foi discutida a fotoluminescência da POMA dopada com três ácidos inorgânicos diferentes: HCl,

HClO₄ e H₂SO₄. Foi relatado que a fluorescência diminui com o decréscimo da concentração do ácido usado.

Diante das possibilidades e diferentes perspectivas relacionados aos polímeros condutores, fica evidente que eles se constituem em materiais muito versáteis para vários tipos de aplicações tecnológicas.¹⁰

1.3 Óxidos de metais de transição

O WO₃ destaca-se como sendo um dos óxidos de metais de transição mais estudados. O efeito eletrocromico neste material foi observado pela primeira vez em 1973, no WO₃ amorfo.²⁴ O material transparente e resistivo se torna azul escuro e menos resistivo pela aplicação de um campo elétrico. Assim, a coloração ou descoloração do filme depende do potencial aplicado entre os eletrodos. A estrutura ou a estequiometria do material permite a intercalação de íons H⁺ e Li⁺ (M⁺), (provenientes de ácidos ou sais), responsáveis, juntamente com os elétrons, pela mudança de coloração de acordo com a equação geral abaixo:²⁵



Há vários métodos de preparação de filmes de óxidos metálicos. Em geral, estes métodos são classificados como: processos a seco (evaporação a vácuo, *sputtering*, deposição química a vapor CVD e oxidação térmica) e processos em via úmida como *dip-coating* e *spin-coating* de alguns precursores, quase sempre reagentes sol-gel,²⁶ além da deposição via eletroquímica, que pode ser outra alternativa bastante viável devido a homogeneidade dos filmes formados.

O método sol-gel consiste na hidrólise e condensação de precursores moleculares, e tem atraído o interesse de cientistas de diversas áreas como química, física, engenharia e ciência dos materiais. Além do baixo custo, a facilidade

com que os materiais podem ser preparados, modificados e processados com alta qualidade óptica e estabilidade química qualificam-no para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações em catálise, sensores químicos e na eletroquímica do estado sólido.²⁷

O processo sol-gel proporciona a formação de filmes porosos, com grande área superficial específica e bastante homogêneos. Os óxidos de metais de transição, preparados por este método, se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos, térmicos e eletrocromáticos.^{28, 29}

Existem vários processos sol-gel utilizados na preparação de filmes finos de óxidos metálicos. O método do complexo polimerizado, criado por Pechini, envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α -hidroxicarboxílicos), em formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico, para formar uma resina polimérica com 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.^{26, 30}

Dentre os óxidos de metais de transição, o óxido de tungstênio é bastante viável para ser utilizado em um dispositivo eletrocromático. Este fato se deve ao grande contraste de coloração e rápida cinética de intercalação.³¹ Em um trabalho de revisão, Granqvist, C.G,³² relatou os avanços no eletrocromismo do óxido de tungstênio, entre 1993 e 1998, mostrando que a ênfase tem sido na obtenção de resultados de especial relevância para os dispositivos eletrocromáticos. No caso do WO_3 , há uma boa compreensão teórica do processo sol-gel, sendo que grande quantidade de trabalhos foram dedicados à elaboração de dispositivos de estado sólido. O desenvolvimento científico nesta área mostra várias oportunidades de mercado, principalmente devido à aplicação de conceitos inovadores como as janelas inteligentes.

Alguns trabalhos podem ser mencionados, entre eles Masetti, E. e cols.,³³ que estudaram a resposta eletrocromica do WO_3 em função da velocidade de inserção de diferentes íons. Foram realizadas medidas *in situ* durante a formação, por evaporação, de um filme de bronze de tungstênio (M_xWO_3) com 130 nm de espessura. Tais autores concluíram que a acumulação dos íons na inserção é responsável pela transição óptica observada por técnicas de refletância.

Atualmente, Agnihotry e cols.,³⁴ têm feito uma comparação entre as propriedades eletrocromicas de filmes de WO_3 preparados por *spin-coating* e *dip-coating*. Os autores observaram que o filme apresentava reversibilidade depois de alguns dias exposto ao ambiente e irreversibilidade quando se aumentou a tensão de $\pm 1V$ para $\pm 1,5V$. Concluíram então, que estas observações apontaram para um processo comum, de oxidação, que é responsável pela definição de reversibilidade no filme. A taxa de oxidação depende do processo eletrolítico (velocidade de varredura e potencial) ou exposição ao ambiente, além de terem verificado boa estabilidade do WO_3 preparado pelo método sol-gel.³⁵

Outro método de deposição de óxidos metálicos é por via eletroquímica, com algumas vantagens sobre o método sol-gel. Uma das vantagens é a possibilidade de produzir filmes finos de WO_3 nanocristalinos na temperatura ambiente. Tais filmes são quimicamente mais estáveis que os filmes semelhantes amorfos sem haver qualquer perda significativa de eficiência eletrocromica ou cinética.

M. Deepa, M. Kar e S.A. Agnihotry,³⁶ trabalharam na tentativa de explicar o comportamento de microestruturas em filmes de WO_3 como função da temperatura de anelamento, através das técnicas: espectroscopia de FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (XRD). A solução de síntese descrita foi preparada dissolvendo-se 6,5g do metal tungstênio em 40 mL de H_2O_2 a 30% e 4 mL de água deionizada. A solução foi filtrada e sofreu refluxo a $55^\circ C$ por 6 horas. Assim, foram obtidos filmes transparentes e uniformes pelo método potenciostático através da aplicação de potencial de $-0,45V$ versus o referência

Ag/AgCl/KCl_(sat) por 10 min, na temperatura ambiente. Os filmes recém-sintetizados foram tratados em diferentes temperaturas: 60, 100, 250 e 500°C.

Os resultados encontrados mostraram que a transmitância diminui com o aumento da temperatura de anelamento. Neste trabalho, Deepa e cols., descreveram um filme com boa aderência, alta transmitância (em torno de 54%) em 550nm, tempo de resposta em torno de 5s e alta eficiência eletrocromica (60,5 cm² C⁻¹) em 550nm, além de demonstrarem que a microestrutura governa o comportamento eletrocromico dos filmes, pois o raio-X revelou que o anelamento em 60°C e 100°C produz filmes amorfos e o anelamento em 250°C e 500°C produz filmes cristalinos.

Em um recente trabalho, Yu.(S).Krasnov e cols.³⁷ descreveram a eletrossíntese catódica de WO₃ utilizando como solução precursora tungstato de sódio (Na₂WO₄) a 0,2 mol.L⁻¹, adicionado a 30% de peróxido de hidrogênio (perfazendo 0,13 mol.L⁻¹ de H₂O₂ na solução final) e H₂SO₄ até pH=1. A síntese foi realizada em substrato condutor transparente (ITO) utilizando densidade de corrente de 1 mA.cm⁻² à temperatura ambiente. Os filmes obtidos apresentaram reversibilidade nos processos de coloração entre os potenciais de +0,5 e -0,5V.

Os autores descreveram que os filmes reduzidos provocaram o aparecimento de uma faixa de absorção com um máximo em 1,6 eV (775 nm) no espectro óptico. Esta faixa foi atribuída à excitação óptica de transferência de carga do W⁵⁺ → W⁶⁺, típico de transição entre dois átomos de tungstênio adjacentes. Menciona-se também a redução por um segundo elétron com mudança de potencial para valores mais negativos sendo acompanhada pelo aparecimento de uma faixa de absorção com um máximo em 2 eV (620nm). A redução envolve a participação do aumento de elétrons injetados, indicando o seu papel na nanoestrutura dos filmes investigados.

1.4 Dispositivos Eletrocromicos (DE)

A aplicação prática do fenômeno do eletrocromismo resulta em um dispositivo eletrocromico, que apresenta diversas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos. Essas vantagens são: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura.

Os dispositivos típicos, Figura 1.4.1, geralmente são constituídos por cinco camadas denominadas na seqüência:

vidro/ITO₍₁₎/ET₍₂₎/Cl₍₃₎/CE₍₂₎/ITO₍₁₎/vidro

Onde ET₍₂₎ é o eletrodo de trabalho (filme eletrocromico), Cl₍₃₎, é o condutor iônico e CE₍₂₎ o contra-eletrodo (filme opticamente passivo ou eletrocromicamente complementar).³⁸ Quando se utiliza dois materiais eletrocromicos complementares, um deles se oxida e o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem. Desse modo, um dos materiais ativos eletroquimicamente deve possuir coloração anódica (material no seu estado oxidado) e o outro, quando existir, deve possuir coloração catódica (material no estado reduzido).³⁹

A montagem deste dispositivo é feita geralmente através da deposição separada das camadas ET₍₂₎ e CE₍₂₎ sobre os substratos que são constituídos de vidro recobertos com ITO. As duas partes são unidas através de condutor iônico e seladas a fim de isolar o dispositivo do ambiente e da umidade externa.

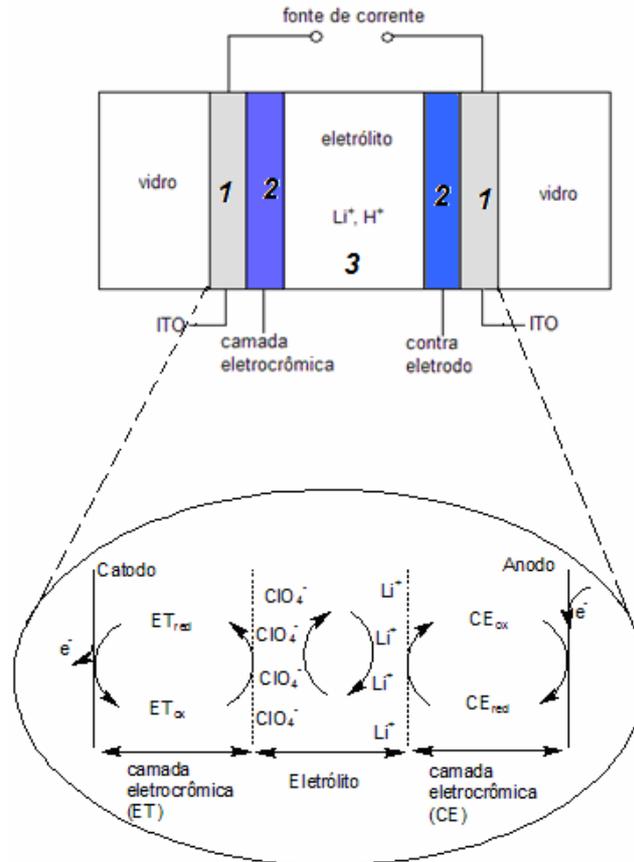


Figura 1.4.1 - Esquema de um dispositivo eletrocromático³⁸ em (1) substrato transparente (ITO) sobre vidro, (2) camada eletrocromática e (3) eletrólito líquido ou polimérico.

A mudança de coloração do dispositivo ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial ao mesmo. Durante esse processo, ocorre um controle da transmissão através do DE, em comprimentos de onda que podem variar desde o ultravioleta ao infravermelho próximo.

Materiais eletrocromáticos complementares que se tornem coloridos através de redução e oxidação são representados, respectivamente, como sendo o ânodo e o cátodo do DE. O eletrólito líquido ou polimérico deve ser um condutor iônico, de forma que os íons contrabalancem as cargas injetadas no DE (Figura 1.4.1).

Dependendo dos materiais utilizados, os dispositivos eletrocromáticos podem trabalhar no modo reflexão, como no caso dos *displays* ou espelhos retrovisores, ou no modo transmissão, como as janelas. Estas características são usadas como assunto de pesquisa em vários laboratórios industriais e científicos.

Nesta última década, as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocromáticos poliméricos. Entre as principais empresas envolvidas na pesquisa e aplicação destes dispositivos estão a Isoclima, Saint Gobain e Pilkington, na Europa; Gentex, Donnelly, Apogee e Sage, na América do Norte e Asahi Glass, Nikon e Toyota, na Ásia. Podemos citar também que a empresa Toyota Central R. & Laboratories desenvolveu um dispositivo baseado em polianilina e WO_3 , com aplicação comercial em janelas de automóveis.³⁸

Nesse sentido vários pesquisadores estão trabalhando no intuito de desenvolver diferentes dispositivos eletrocromáticos, como por exemplo, Munro e cols.⁴⁰, que desenvolveram uma interessante janela eletrocromática constituída de ITO/ WO_3/Li^+ -eletrólito/ CeO_2-TiO_2/ITO . Esse dispositivo apresentou uma ótima variação de transmitância (60%), entre os estados colorido e transparente. Lida e cols.,⁴¹ estudaram filmes finos de V_2O_5 depositados pela técnica de laser pulsado e verificaram por várias técnicas (difração de raio X, medidas ópticas, Microscopia de Força Atômica) que este óxido de metal de transição é apropriado para a aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

Dispositivos eletrocromáticos também podem conter em sua configuração, polímeros condutores eletrônicos, como por exemplo, a polianilina (PANI) e derivados. Hu, Hechavarria e Campos,⁴² estudaram o efeito da incorporação de um poliácido, poli (2-acrilamida-2-metil-1-ácido-propanosulfônico) (PAMPS), nas propriedades eletrocromáticas de um dispositivo contendo PANI como material eletrocromático.

Este dispositivo, utilizando a polianilina modificada como material eletrocromático (PANI-PAMPS) e como eletrólito $LiClO_4$ dissolvido em poli(metilmetacrilato), foi comparado ao dispositivo sem PAMPS. Os autores verificaram que o dispositivo PANI-PAMPS apresentou diminuição no potencial redox (de $\pm 2,0V$ para $\pm 1,5V$), aumento de 10% na razão de contraste óptico em 650nm e redução do tempo de resposta pela metade.^{38, 42} Outro exemplo é o

trabalho de Huang, Wen e Gopalan,⁴³ que utilizaram a poli(2,5-dimetoxianilina)(PDMA) e óxido de tungstênio depositados em ITO como materiais eletrocromicos e óxido de polietileno (PEO) de massa molar 400.000 como eletrólito polimérico. Foi montado um dispositivo com a seguinte configuração: ITO/PDMA//LiClO₄-PC-PEO/WO₃/ITO, o qual apresentou eficiência coulombica próximo de 100% e variação de coloração de amarelo pálido a verde escuro.

Os polímeros condutores, em geral, possuem coloração anódica e na montagem de um dispositivo eletrocromico, estes podem ser associados a um material inorgânico de coloração catódica, como o WO₃. Há vários trabalhos na literatura de dispositivos montados com essa combinação.^{44, 45, 46, 47, 48, 49}

No entanto, pouco se encontra de dispositivos montados com a POMA. De Paoli e cols. montaram um dispositivo eletrocromico utilizando POMA dopada com ácido p-tolueno sulfônico como material de coloração anódica, poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno), P(ET2) como material de coloração catódica e poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) contendo LiClO₄ como eletrólito sólido. O dispositivo apresentou excelente estabilidade ao ambiente e estabilidade redox, observados pela não variação da intensidade da resposta óptica (620 nm) depois de 3000 saltos duplos de potencial.^{39, 50}

De Paoli e cols, também montaram um dispositivo eletrocromico totalmente polimérico e de grande área (20 cm²) utilizando filmes de POMA e poli(3,4-etilenodióxítiofeno)-PSS. O dispositivo exibiu grande contraste óptico (75%) em 640 nm, no entanto, houve uma perda do contraste óptico (para 42%) após 100 ciclos redox.^{50, 51}

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

Estudo do comportamento electrocrômico de um polímero condutor, a poli(*o*-metoxianilina) (POMA) e do material inorgânico, óxido de tungstênio (WO_3), visando a combinação desses materiais complementares para a montagem de um dispositivo electrocrômico com eletrólito sólido.

2.2 Objetivos específicos:

- Síntese electroquímica da POMA e investigação das melhores condições de síntese;
- Síntese do óxido de tungstênio pelos métodos Pechini e electroquímico, e investigação das melhores condições de síntese.
- Montagem de um dispositivo electrocrômico com $HClO_4$ como eletrólito líquido, e contendo os materiais electrocrômicos complementares: um material de coloração anódica (POMA) e um material de coloração catódica (WO_3).
- Montagem de um dispositivo electrocrômico com eletrólito sólido, polimetilmetacrilato, contendo os materiais electrocrômicos complementares: (POMA) e (WO_3).
- Caracterização electrocrômica da POMA, do WO_3 e dos dispositivos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais

As sínteses eletroquímicas e caracterizações do polímero e do óxido de metal de transição foram realizadas em uma célula de vidro de um compartimento com tampa de nylon[®] de três orifícios, Figura 3.1.1. Como eletrodo de trabalho (ET) foi utilizado ITO de área 2,0 cm², da Delta Technologies (camada de óxido de índio-estanho sobre vidro, $R_s = 8$ a $12 \Omega/\square$). Como contra eletrodo (CE), foi usado um fio de platina e como eletrodo de referência (ER), foi usado Ag/AgCl/ KCl_(sat) para caracterização da POMA em meio aquoso. Um fio de prata foi usado como pseudo eletrodo de referência para caracterização do WO₃ em meio não aquoso.

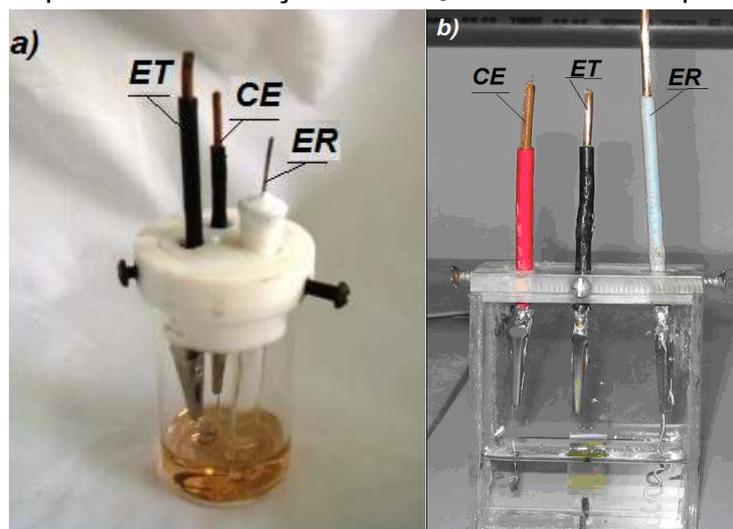


Figura 3.1.1 – Células eletroquímicas usadas para (a) síntese e (b) caracterização.

Para as sínteses dos filmes de POMA e WO₃, foram utilizados o monômero o-metóxi-anilina, OMA, (Merck) e tungstênio metálico, respectivamente. A solução eletrolítica de HClO₄ (Merck) foi preparada em água ultra-pura (processo Milli-Q). A solução eletrolítica de LiClO₄ (Aldrich) foi preparada em carbonato de propileno, CP, (Aldrich). Outros reagentes utilizados foram: H₂O₂ a 30% (Vetec), álcool isopropílico (Vetec), polimetilmetacrilato, (PMMA) (Aldrich) e Extran[®] (Merck) para lavagem das placas de ITO.

3.2 – Preparação dos eletrodos eletrocromáticos de filmes finos

Os eletrodos de ITO foram lavados com Extran[®], deixados em ultra-som por 10 min, lavados em seguida com etanol e água deionizada e secos em estufa.

As sínteses eletroquímicas dos filmes de POMA e WO₃ foram realizadas com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, interfaceado a um microcomputador.

Os filmes de POMA foram depositados por voltametria cíclica sobre ITO (ITO/POMA), entre os potenciais de - 0,2 V a + 1,0 V e velocidade de varredura (v) de 50 mV.s⁻¹, por 10 ciclos. O eletrólito foi uma solução de HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ e o monômero *o*-metoxianilina (OMA) a 0,05 mol.L⁻¹. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas com HClO₄ a 0,5 mol.L⁻¹ sem a presença do monômero.

Os filmes de WO₃ sintetizados eletroquimicamente (WO_{3(EL)}) foram depositados por voltametria cíclica sobre ITO, entre os potenciais de +0,1 V e -0,7 V e velocidade de varredura (v) de 50 mV.s⁻¹ por 20 ciclos. A solução de síntese foi preparada dissolvendo-se 0,4g de tungstênio metálico em 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% com a adição de 6 mL de álcool isopropílico. Após a síntese os filmes formados passaram por estágio de aquecimento em mufla a 150°C por uma hora.

Filmes de WO₃ também foram preparados pelo método Pechini,(WO_{3(PN)}) dissolvendo 0,2g de tungstênio metálico em 3 mL de H₂O₂ 30%. Foi usada a razão molar entre ácido cítrico – etileno glicol de 1:4 e de ácido cítrico – tungstênio de 10:1. A solução foi aquecida até a obtenção de uma resina, que foi depositada sobre ITO por “*spin-coating*”, (700 rpm / 1 min), numa área de 1,0 cm². Os filmes obtidos foram tratados a 110°C por 180 min, temperatura na qual ocorre o processo de poliesterificação.⁵² No próximo estágio os filmes foram tratados a 350°C, 380°C, 400°C, 450°C e 500°C para queima da matéria orgânica, obtendo-se o WO_{3(PN)}. As temperaturas variaram (±5°C), dentro da incerteza da Mufla.

Os filmes de POMA e WO_3 apresentaram espessuras de 50nm e 25nm respectivamente. Para essa medida foi usado um perfilômetro Dectak (Veeco Instruments).

3.3 – Preparação do eletrólito sólido polimérico

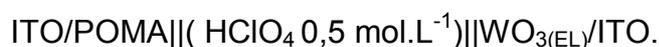
O eletrólito sólido polimérico (EP) foi preparado segundo a literatura.⁵³ Primeiramente, foi adicionado 10% (m/m) de PMMA em uma solução de LiClO_4 0,5 mol.L⁻¹ em carbonato de propileno. Essa solução foi agitada em banho de ultra-som durante 20 minutos. Em seguida, foi levada a uma placa aquecedora a 60°C, gerando um eletrólito gelatinoso, Figura 3.3.1, PMMA contendo LiClO_4 .



Figura 3.3.1 – Eletrólito polimérico PMMA contendo LiClO_4 0,5 mol.L⁻¹ em carbonato de propileno.

3.4 - Montagem do Dispositivo Eletrocromico Liquido (D.E.L)

A montagem do dispositivo eletrocromico em solução líquida consistiu em sintetizar os filmes separadamente por via eletroquímica, posteriormente, em uma célula eletroquímica de três eletrodos, os filmes foram dispostos de forma paralela, utilizando-se HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ como eletrólito, obteve-se a configuração:



Para monitorar a resposta do dispositivo, ligou-se o cabo do eletrodo de trabalho do potenciostato ao ITO contendo POMA e os cabos dos eletrodos de referência e contra ao ITO contendo WO_3 .

3.5 - Montagem do Dispositivo Eletrocromico Sólido (D.E.S)

Antes da montagem do DE os filmes eletrocromicos foram polarizados nos seus estados desdopados (POMA em -0,2V e WO_3 em +0,5V). O Dispositivo Eletrocromico (DE) foi montado com as seguintes configurações:

ITO/POMA||(EP)|| $WO_{3(EL)}$ /ITO

ITO/POMA||(EP)|| $WO_{3(PN)}$ /ITO.

Os filmes de WO_3 utilizados para a montagem dos dispositivos foram obtidos por dois métodos: métodos Pechini e eletroquímico, os procedimentos foram relatados no item 3.2.

3.6 – Caracterização morfológica

Foram obtidas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de POMA e WO_3 utilizando o equipamento “JEOL-JSM-6306LZ Scanning Electron Microscopy”. Antes da realização das medidas, os filmes foram metalizados com fina camada de ouro. Para obtenção das imagens de AFM, foi usado o Microscópio com emissão de campo (FE-MEV) Zeiss modelo Supra 35.

3.7 - Caracterização estrutural

As medidas de difratometria de Raios-X (XRD) do filme de WO_3 foram realizadas no modo reflexão utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação $Cu K\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm) a 2 °/min na faixa de 3-

60° em 2 θ . Também foi usado para a obtenção das imagens de XRD o difratômetro Rigaku modelo 12500PC , radiação Cu K α (λ =1,54 Å).

3.8 – Caracterizações espectroeletroquímicas e teste de estabilidade

As voltametrias cíclicas dos filmes de POMA e WO₃ foram realizadas com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, interfaceado a um microcomputador, nos eletrólitos HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para a POMA e em carbonato de propileno contendo LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ para o WO₃. Foi usado eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{Sat} para a POMA, um fio de prata para o WO₃ e nenhum eletrodo de referência para o dispositivo. Para esse último, o eletrólito usado foi o polimérico.

As medidas ópticas foram obtidas na faixa do UV/vis no espectrofotômetro AGILENT 8453. A Figura 3.7.1. mostra o aparato experimental montado para verificar as características electrocrômicas. Acoplou-se a célula eletroquímica, simultaneamente ao espectrofotômetro e ao potenciostato.

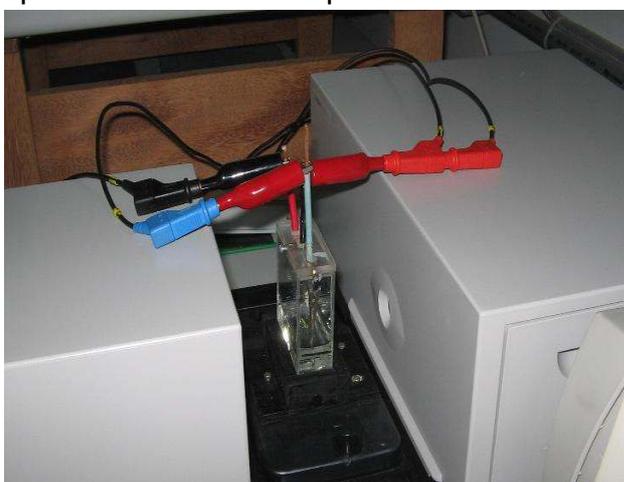


Figura 3.7.1 - Montagem experimental mostrando que a célula eletroquímica foi posicionada no feixe óptico do espectrofotômetro

Foram realizados, basicamente, dois tipos de medidas “*in-situ*” dos filmes: a aquisição de espectros de 300 a 900 nm após polarização dos filmes em determinados potenciais e o monitoramento da transmitância em comprimento de

onda fixo durante a execução de 1000 saltos duplos de potenciais referentes à transição incolor – colorido (experimentos de espectrocronoamperometria).

Foram utilizados, para a POMA os potenciais de - 0,2 V e + 0,8 V, por 5 s em cada salto e, para o WO₃, os potenciais de + 0,5 V e - 0,6 V, por 10 s em cada salto em 620 nm (síntese pelo método Pechini, nesse caso visando comparar com a literatura⁵²) e em 650nm (síntese pelo método eletroquímico).

Para o dispositivo com eletrólito sólido (D.E.S), foram aplicados os potenciais de -0,2 e 0,8 V e para o dispositivo electrocrômico obtido em eletrólito líquido (D.E.L), foram aplicados os potenciais de - 0,4 V e + 1,0 V, ambos por 10 s para cada salto, acompanhados no comprimento de onda de 650 nm. Sendo que o cabo referente ao eletrodo de trabalho foi conectado ao ITO/POMA e os cabos do referência e do contra eletrodo foram conectados ao ITO/WO₃ (WO_{3(EL)} ou WO_{3(PN)}). Dessa forma, a diferença de potencial foi aplicada sobre o eletrodo de ITO/POMA (+) versus o eletrodo de ITO/WO₃ (-).

As medidas de espectrocronoamperometria foram realizadas em comprimento de onda igual a 650 nm para POMA, WO_{3 (EL)} e para os dispositivos electrocrômicos e em 620nm para o WO_{3(PN)}.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Condição de síntese e caracterização da POMA

Estudos preliminares visaram obter as melhores condições de síntese eletroquímica da POMA através da análise da influência de alguns parâmetros sobre as propriedades electrocrômicas relacionadas às concentrações do monômero e dos eletrólitos HClO_4 e H_2SO_4 (ambos na faixa de 0,5 a 0,01 mol.L⁻¹, foram analisadas doze amostras); do pH da solução (na faixa de 0,2 a 6,0, analisadas quatro amostras); e do número de ciclos de síntese para o filme (em 5, 10, 30 e 50 ciclos). Portanto os critérios adotados para a escolha do melhor filme se devem à eficiência coulômbica em torno de 100%, à eficiência electrocrômica e variação de transmitância alta, além disso, o filme deve aderir bem ao substrato, resistindo às variações de potencial e ao tempo durante testes de estabilidade. O filme que apresentou melhores características foi aquele sintetizado em HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ contendo OMA a 0,05 mol.L⁻¹, pH < 1, por 10 ciclos de síntese e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Inicialmente, são apresentadas as voltametrias cíclicas de formação de POMA, Figura 4.1.1a, nas condições de síntese descritas acima. Observa-se que as densidades de corrente são muito baixas para o primeiro ciclo, próximas de zero, enquanto que a partir do 2º ciclo, aparece um pico anódico em torno de 0,9 V, que segundo a literatura,⁵⁴ pode ser atribuído à oxidação do monômero (OMA). As densidades de corrente, em potenciais abaixo de 0,9V aumentaram gradativamente indicando deposição do polímero no eletrodo de trabalho.

A Figura 4.1.1b apresenta a voltametria cíclica de resposta da POMA, utilizando-se o eletrólito HClO_4 0,5 mol.L⁻¹. Ocorreu uma variação de coloração de amarelo, verde e azul, acompanhadas por três processos redox bem definidos (oxidação/redução), respectivamente em: (i) 0,24V e 0,11V, (ii) 0,44V e 0,30V, (iii) 0,63V e 0,46V, sendo o segundo pico associado a degradação da POMA^{19, 22} ou a

formação de ligações cruzadas.¹⁸ A coloração azul foi observada em aproximadamente 0,6V, sendo mais intensa em 0,8V.

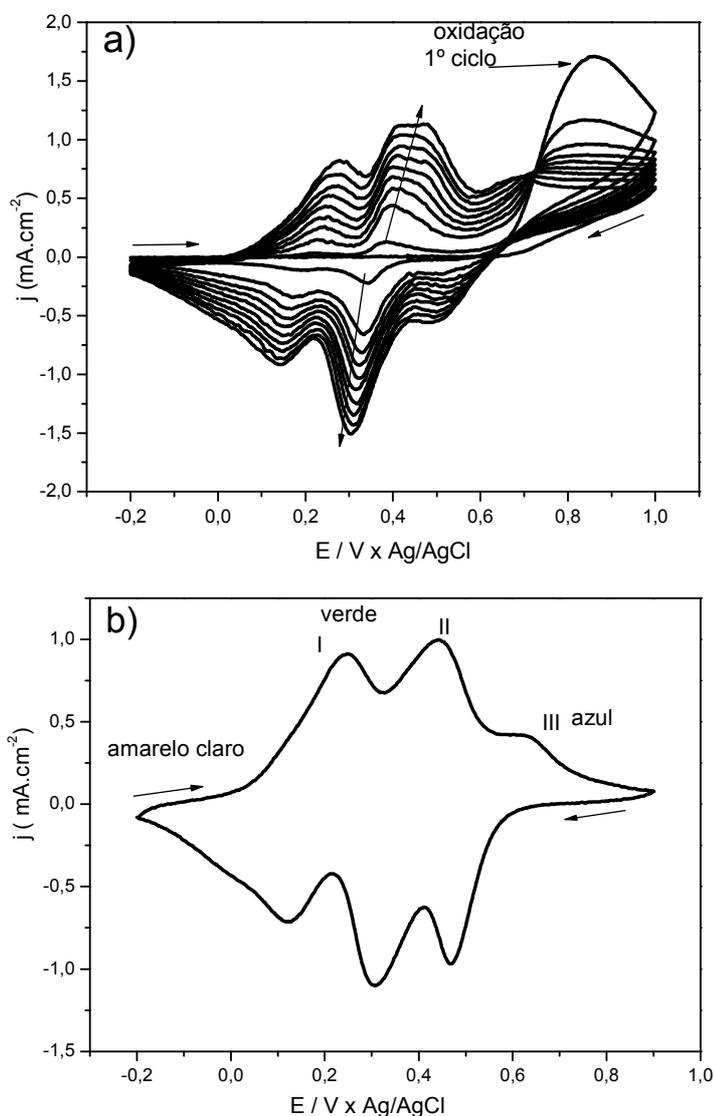


Figura 4.1.1 - a) Voltametrias de síntese da POMA sobre ITO (10 ciclos). Eletrólito: OMA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. b) Voltametria cíclica da POMA em meio de HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 50 mV.s^{-1} .

Medidas de perfilometria mostraram que o filme sintetizado possuía 50 nm de espessura e medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), revelaram que o filme apresentou um aspecto de grãos de tamanhos irregulares dispersos homogeneamente, (Figura 4.1.2). A homogeneidade é um fator importante, pois facilita a difusão iônica, assim boas características electrocrômicas podem ser observadas.

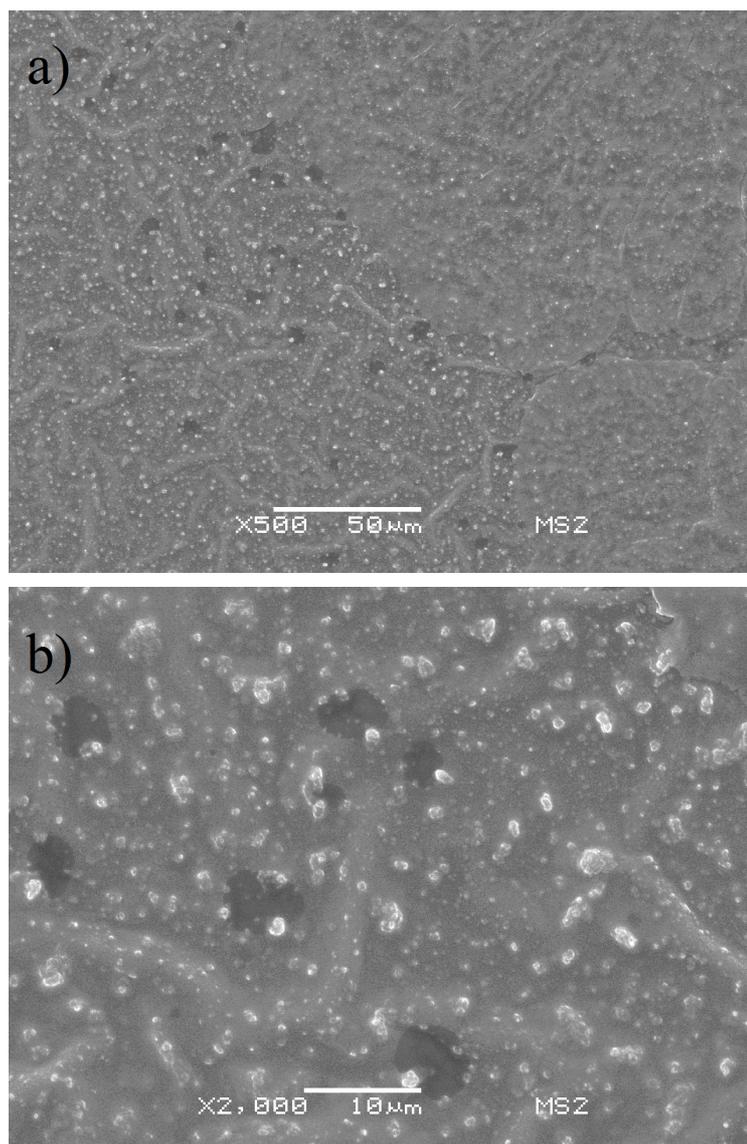


Figura 4.1.2 – Micrografia eletrônica de varredura do filme de POMA sintetizado em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo OMA a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Aumentos: (a) 500x e (b) 2.000X.

A Figura 4.1.3 mostra o espectro de UV-vis do filme de POMA polarizado em vários potenciais. Constatou-se uma variação de coloração do filme com a variação do potencial aplicado, de amarelo (forma reduzida, leucoesmeraldina) para verde claro (base esmeraldina) e azul/violeta (forma oxidada pernigranilina).

Aparecem picos na região de 330nm referentes às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzênicos. Na literatura esta transição é relatada em 340nm.⁵⁴ Em 440nm aparecem picos de absorvância menos intensos, esses picos são relatados na literatura como formação de cátions radicais, isto é, a formação de polarons na

matriz do polímero. ⁵⁵ SHIM e cols, ⁵⁶ estudaram por espectroscopia *in-situ* o mecanismo de crescimento de polianilinas relatando que a faixa de absorção em 440nm origina-se de quinóide benzênico e espécies intermediárias. A POMA apresenta um pico de absorção em torno de 840 nm, característico do estado dopado, e praticamente não tem absorção na região de 600 nm, quando o polímero está na forma reduzida, potenciais baixos ou negativos. ⁵⁷ Observa-se ainda que não foi necessário ir a potenciais superiores a 0,8V para se obter maiores contrastes ópticos.

Verificou-se que a alteração de coloração mais acentuada, ocorreu na faixa de 580nm a 670nm. Assim, o comprimento de onda de 650nm foi usado em estudos espectro-cronoamperométricos, pois além de neste comprimento de onda a absorvância aumentar com o potencial, o olho humano também tem maior percepção.

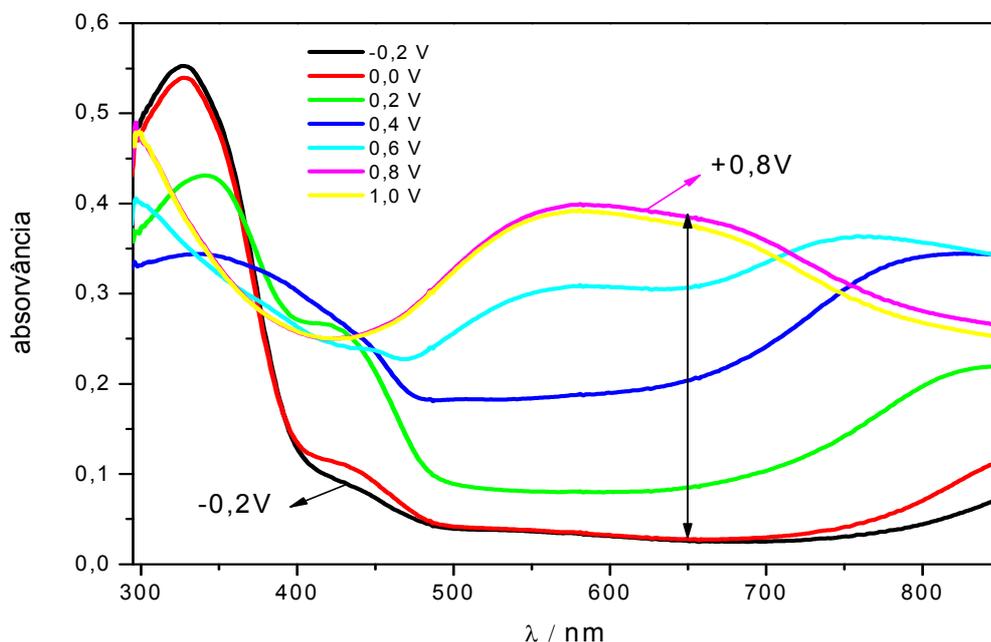


Figura 4.1.3 - Espectros de UV-vis do filme de poli(o-metoxianilina) em diferentes potenciais, obtidos em solução eletrolítica de HClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para verificar a estabilidade electrocrômica dos filmes quando se aplicam variações bruscas de potencial, filmes de POMA foram submetidos a 1000 saltos duplos de potencial (-0,2V e +0,8 V com duração de 5 segundos cada) simultaneamente ao monitoramento da transmitância (experimentos de

espectrocronoamperometria). O tempo de 5 segundos foi usado para aplicação dos 1000 saltos, pois o tempo de resposta calculado referente à mudança de coloração entre dois estados polarizados (incolor – azul) foi de aproximadamente 1,15s para o processo de escurecimento e 1,10s para o processo de clareamento, portanto não é necessário tempo superior a 5s para se observar mudanças eficientes nas colorações e conseqüentemente nas variações de transmitância, além de ser suficiente para estabilização da corrente.

As Figuras 4.1.4a e 4.1.4b representam, respectivamente, as respostas óptica e elétrica da POMA, referentes ao 1º e 1000º salto duplo de potencial. O comprimento de onda foi fixado em 650 nm, conforme discutido anteriormente. Observa-se uma diminuição tanto da densidade de corrente quanto da transmitância entre o 1º e 1000º salto. A densidade de corrente, no processo de oxidação, passa de 15,4 mA.cm⁻² (1º salto) para 4,5 mA.cm⁻² (1000º salto), característica semelhante também ocorre no processo de redução. Isso indica possível degradação do filme, conseqüentemente afetando a característica eletrocromica observada do material.

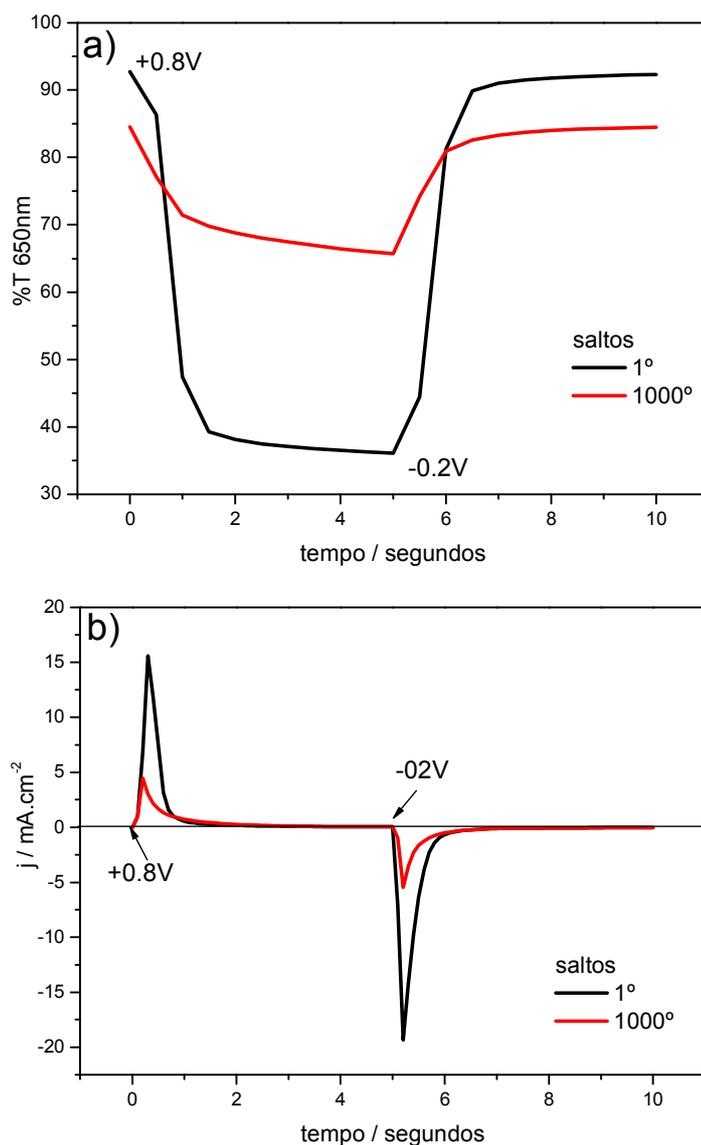


Figura 4.1.4 – Respostas: a) óptica ($\Delta\%T_{650nm}$) e b) elétrica da poli(o-metoxianilina) referente ao (—)1^o e ao (—) 1000^o saltos duplos de potencial aplicados em solução eletrolítica de HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹.

A partir da obtenção de 1000 saltos, foram calculados os valores constantes na Tabela 4.1.1. Os parâmetros electrocrômicos de eficiência electrocrômica (η), tempo de resposta (τ) e variação de transmitância $\Delta\%T$ foram obtidos de acordo com o discutido no item 1.1, as cargas de oxidação e redução foram obtidas através da integração dos dados dos gráficos de j (mA.cm⁻²) vs tempo. Características desejáveis para um filme electrocrômico são: eficiência coulômbica em torno de 100% e altos valores de $\Delta\%T$ e eficiência electrocrômica.

Os dados referentes ao filme de POMA revelam que a eficiência coulômbica permaneceu aproximadamente constante e muito próximo de 100%; em média, as eficiências eletrocromáticas de clareamento e escurecimento, respectivamente, mantiveram-se em torno de $59 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $56 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ao longo de 1000 saltos duplos de potencial, compatíveis com a literatura.^{19, 50} A $\Delta\%T$ diminuiu 66%, do primeiro em relação ao último salto de potencial, passando de 56,6 a 18,7%.

Tabela 4.1.1 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulombica (EC), Eficiência Eletrocromática de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para filmes de POMA sintetizados em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e OMA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, com 10 ciclos voltamétricos.

n° de saltos	$\Delta \text{ %T}$	Q_o (mC cm^{-2})	Q_r (mC cm^{-2})	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} ($\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$)	η_{clar} ($\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$)
1	56,6	5,5	7,0	78	0,409	74,3	58,4
200	36,2	4,6	4,6	100	0,240	52,1	52,1
400	28,8	2,7	2,4	112	0,182	67,4	75,8
600	23,9	2,6	2,3	113	0,146	56,1	63,4
800	20,9	2,6	2,2	118	0,124	47,6	56,3
1000	18,7	2,5	2,2	113	0,109	43,6	49,5

$EC = Q_o/Q_r$ $\eta_{\text{esc}} = \Delta_{\text{abs}} / Q_r$ $\eta_{\text{clar}} = \Delta_{\text{abs}} / Q_o$

Também foi analisada a memória ótica da POMA em 650nm durante 4 horas. Ocorreu uma variação de %T, respectivamente nos estados reduzido e oxidado, de 10% e 18%, indicando que a transição da forma leucoesmeraldina (totalmente reduzida) em pernigranilina é mais lenta, comparada com a transição pernigranilina (totalmente oxidada) em leucoesmeraldina. Isto é relatado como uma característica dos filmes de POMA.¹⁹

Quando o circuito é aberto, o potencial do filme tende para ao potencial de repouso. Para POMA- HClO_4 , isto corresponde a aproximadamente 0,37V, que é o potencial em que o polímero se encontra na forma esmeraldina.

4.2 Condições de síntese e caracterização do WO₃

4.2.1 Síntese de WO₃ pelo método Pechini

Foram estudadas as condições de síntese para filmes de WO₃, preparado pelo método Pechini⁵² e caracterizados em LiClO₄. Foram observadas mudança de coloração de azul no estado reduzido (-0,6V) e incolor no estado oxidado (+0,5V). A Figura 4.2.1a mostra a voltametria cíclica de caracterização dos filmes tratados em diferentes temperaturas. Observa-se que as densidades de corrente aumentam gradativamente com o aumento da temperatura de recozimento, alcançando picos anódicos definidos, em torno de -0,1 V, para o tratamento a 450°C. Neste potencial inicia-se, no sentido positivo, o processo de deintercalação dos íons Li⁺ da estrutura do filme.

Nota-se também que para o filme tratado a 500°C ocorre uma diminuição drástica da intensidade de corrente indicando que o filme se torna mais resistivo, esta característica pode estar associada à possibilidade do filme se tornar mais cristalino com o aumento da temperatura, apresentando um maior ordenamento, o que dificultaria a mobilidade de íons e elétrons, refletindo na diminuição da densidade de corrente observada.

A Figura 4.2.1b mostra vários espectros de transmitância referentes ao filme tratado a 450°C, pois este apresentou maior densidade de corrente. A análise foi feita para um salto de potencial entre +0,5V e -0,6V, utilizando-se diferentes tempos para cada salto.

Observa-se que a variação de transmitância tende a aumentar à medida que se aumenta o tempo de exposição do filme em um salto de potencial. É possível observar 67% de variação de Transmitância para o filme quando caracterizado por 120 segundos, esta característica pode indicar que a exposição do filme ao mesmo potencial (-0,6V), por longo tempo provoca maior intercalação dos íons Li⁺,

responsáveis pela mudança de coloração, e conseqüentemente maiores variações de transmitância.

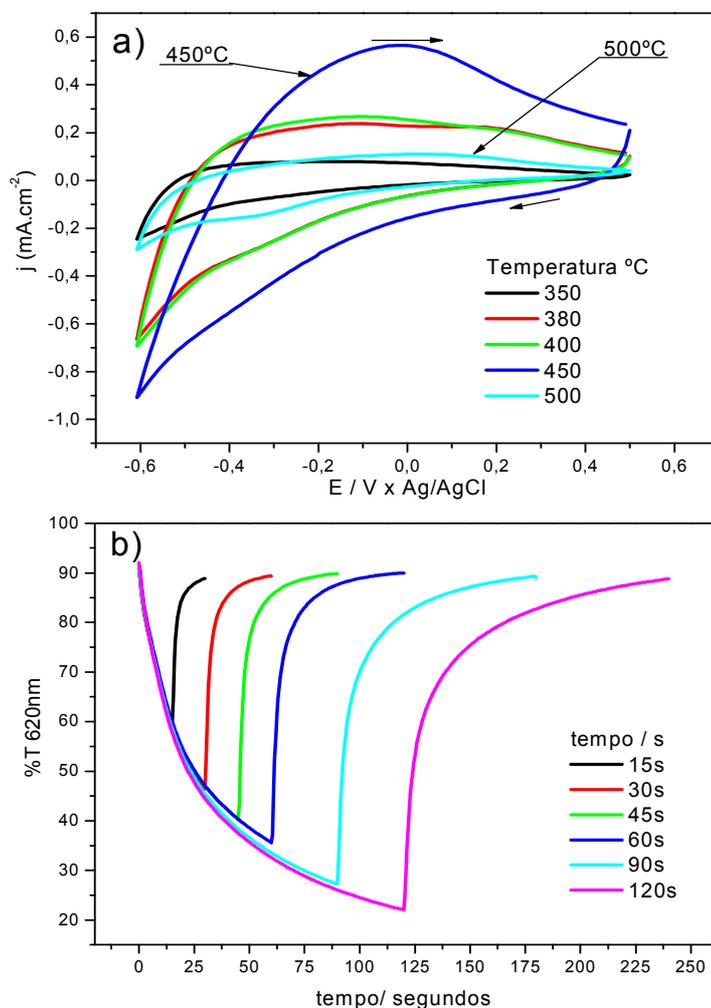


Figura 4.2.1 – a) Voltametria cíclica dos filmes de WO_3 sintetizados em diferentes temperaturas. Eletrólito LiClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}/\text{PC}$, $v= 50\text{mV.s}^{-1}$ e b) ($\Delta\%T$) em 620 nm, em diferentes tempos do salto, para o filme tratado a 450°C . Potenciais aplicados de $+0,5\text{V}$ ou $-0,6 \text{ V}$.

As Figuras 4.2.2a e 4.2.2b mostram respectivamente as respostas elétrica e óptica para o filme tratado a 450°C e submetido aos saltos de potencial entre $+0,5\text{V}$ (incolor) e $-0,6\text{V}$ (azul). Os tempos de resposta calculados foram de 7 s para o processo de redução (coloração azul) e 2 s para o processo de oxidação (estado incolor). Estes tempos de resposta são especialmente relevantes para caracterizações de estabilidade, ou seja, o tempo de 10 segundos já é suficiente

para se observar da variação de transmitância entre os processos de oxidação e redução, indicado na Figura 4.2.2b.

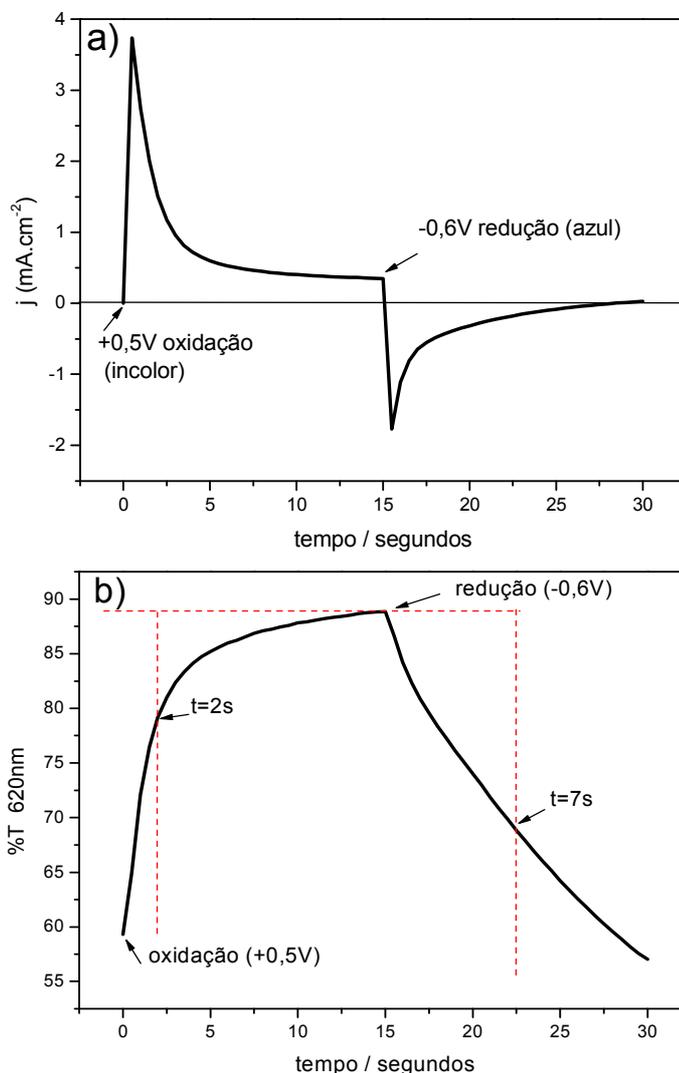


Figura 4.2.2 - Respostas a) elétrica e b) óptica (com os tempos de resposta) para o filme tratado a 450°C e submetido a saltos de potenciais de 0,5 e -0,6 V por 15 s cada, Eletrólito: LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em PC.

As respostas elétrica e óptica referentes ao primeiro salto duplo de potencial dos filmes tratados em diferentes temperaturas (350, 380, 400, 450 e 500°C) e com diferentes tempos para cada salto (15, 30, 45, 60, 90 e 120 segundos), apresentam características qualitativamente semelhantes, mas diferentes nos valores de carga, densidade de corrente e variação de transmitância para os saltos de potencial.

A partir das características elétrica e óptica mostradas acima, foram calculados vários parâmetros electrocrômicos nos diferentes tempos para os saltos e

nas diferentes temperaturas. A Tabela 4.2.1, apresenta apenas os dados para dois tempos de saltos (15 e 120 s).

Analisando os dados para o salto de 120 segundos, a variação de transmitância aumenta com a elevação da temperatura de recozimento, até atingir 68,6% em 450°C; em 500°C, este valor decai drasticamente para 28,1%. Isso indica que devido à elevação da temperatura pode ocorrer a produção de filmes que possibilitem o impedimento das inserções de cátions responsáveis pela mudança de coloração.³⁶ Portanto, levando em consideração os fatores relacionados as características elétricas e ópticas discutidos acima, o filme de WO₃ que apresentou melhores características foi obtido através do tratamento a 450°C.

Tabela 4.2.1 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulômbica (EC), Eficiências Eletrocromicas (η), variações de transmitância (%T) e absorvância (Δ_{abs}) em 620 nm para filmes de WO₃, obtidos pelo método Pechini. Os valores referem-se ao 1º salto duplo de potencial.

Amostras	tempo / segundos	Δ%T	Q _o (mC cm ⁻²)	Q _r (mC cm ⁻²)	EC / %	Δ _{abs}	η _{esc} (cm ² C ⁻¹)	η _{clar} (cm ² C ⁻¹)
350 °C	15	11,1	0,66	1,14	58,07	0,054	47,37	81,57
	120	17,0	1,39	2,17	64,06	0,086	39,63	61,87
380 °C	15	27,9	2,51	3,84	65,36	0,152	39,58	60,56
	120	46,5	5,17	7,25	71,31	0,298	41,10	57,64
400 °C	15	28,3	2,95	4,12	71,60	0,155	37,62	52,54
	120	45,7	5,47	7,38	74,12	0,289	39,16	52,83
450 °C	15	31,9	7,32	8,50	86,12	0,193	22,68	26,34
	120	68,6	15,91	18,60	85,54	0,641	34,46	40,29
500 °C	15	11,5	0,95	1,79	53,13	0,064	35,75	67,30
	120	28,1	2,84	5,06	56,13	0,183	36,17	64,44

Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia de força atômica (AFM) para o WO₃ sintetizado na melhor condição (Figura 4.2.3). O filme é homogêneo e com morfologia granulométrica de baixa rugosidade, poroso e não muito compacto, Figura (4.2.3b), não sendo encontradas rachaduras ou trincas. Esta característica indica boa interação entre o substrato e o WO₃; filmes homogêneos e com boa adesão, associados à rugosidade e porosidade tendem a apresentar melhores propriedades ópticas e elétricas além de eficiência eletrocromicas altas, pois há possibilidade de maior contato do eletrólito com o material.

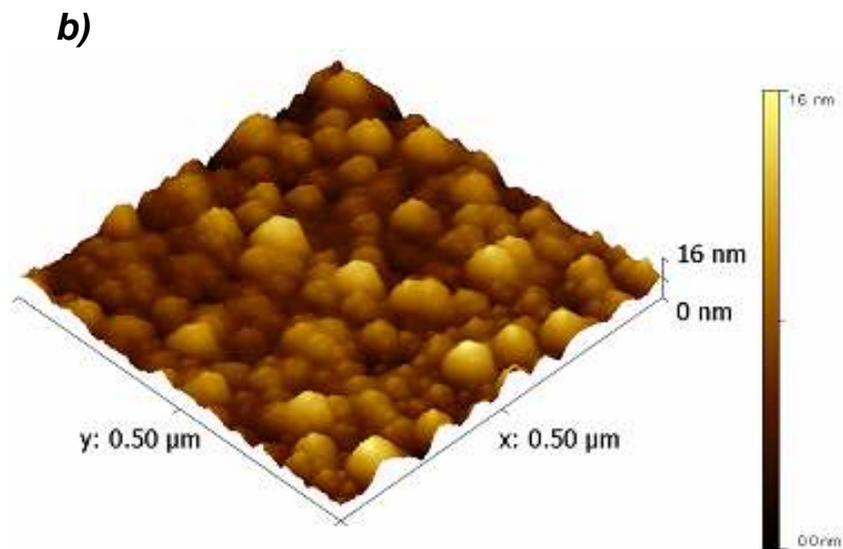
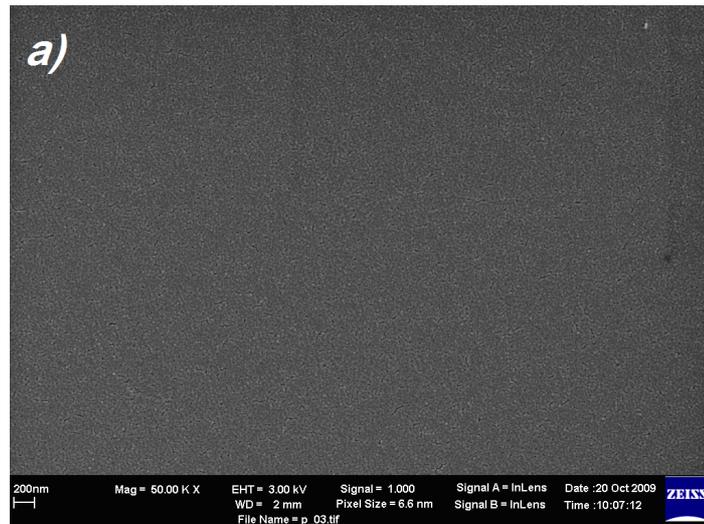


Figura 4.2.3 – Micrografias do filme de WO_3 sintetizado pelo método Pechini, pré-tratada termicamente a 110°C por 180 min e tratado a 450°C por 480 min. Imagens em a) por MEV com aumento de 50,00KX e b) por AFM em 3D.

Para revelar a estrutura, cristalinidade e a fase principal, foram realizadas análises de Raio-X. A Figura 4.2.4a apresenta o difratograma de raio-X do WO_3 sintetizado na melhor condição. Observa-se característica de um filme cristalino com orientação preferencial no plano $[2,0,0]$, referente ao pico em $24,7$ (2θ grau), este pico não aparece na Figura 4.2.4b referente ao padrão de ITO e portanto pode ser atribuído ao WO_3 , o plano $[2,2,1]$ pode ser atribuído ao WO_3 hexagonal em $51,2$ (2θ

grau), os outros picos são característicos da amostra de WO_3 ³⁶ ou devido a intensidade dos picos pode ser confundido com o padrão de ITO.

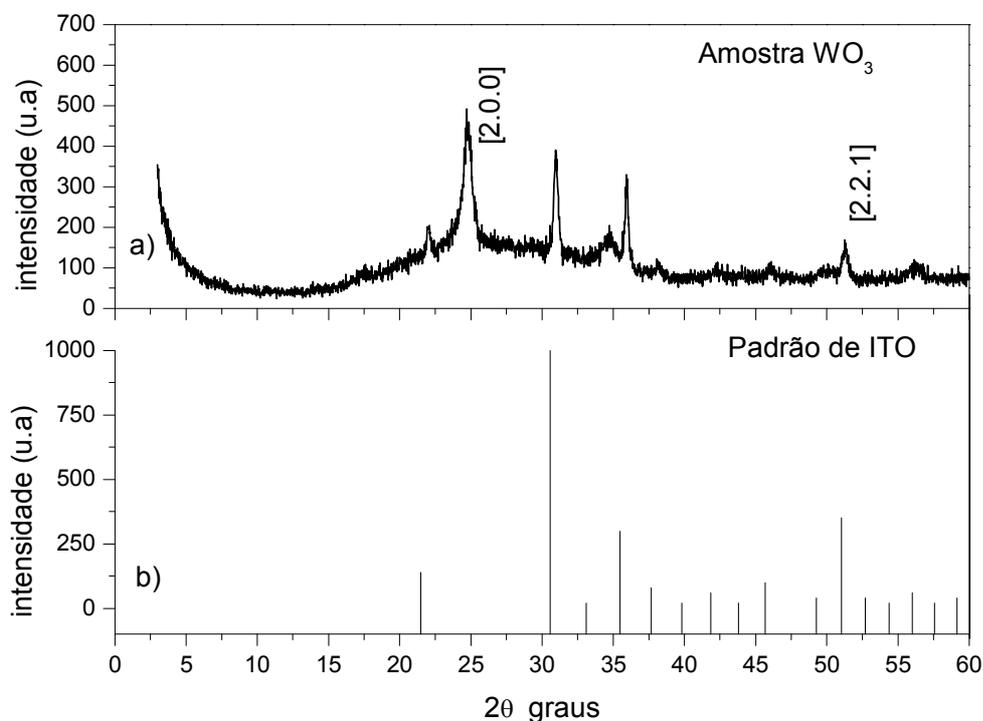


Figura 4.2.4 - Difratograma de raio-X. a) Filme de WO_3 sintetizado pelo método Pechini e tratado a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min; b) Placa de vidro recoberto com ITO.

Para verificar a estabilidade, o WO_3 foi submetido a 1000 saltos de potencial. Pelo tempo de resposta indicado no gráfico da Figura 4.2.2b, foram usados 10 segundos entre dois estados polarizados, dessa forma aplicaram-se saltos de $-0,6\text{V}$ e $+0,5\text{V}$. A Figura 4.2.5 apresenta, respectivamente, as respostas elétrica e óptica referentes ao 1º e 1000º saltos para o WO_3 . Nota-se uma diminuição significativa da $\Delta\%T$ em 620 nm de 48% para 11%. No entanto os picos referentes a densidade de corrente, (Figura 4.2.5a), para oxidação não se alteram na mesma intensidade, passam de $6,2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $5,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, durante 1000 saltos de potencial. Para o processo de redução praticamente não há alteração (de $2,4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $2,3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Estes resultados mostram que o filme mantém muito bem sua característica condutora e perde, ao longo do tempo, sua propriedade óptica. Ainda analisando a Figura 4.2.5a, nota-se que após 10 s da aplicação do potencial de oxidação ($+0,5\text{V}$),

a densidade de corrente não chega a zero, isto pode indicar que ainda existem íons na estrutura do óxido podendo contribuir para a diminuição gradativa da variação de transmitância.

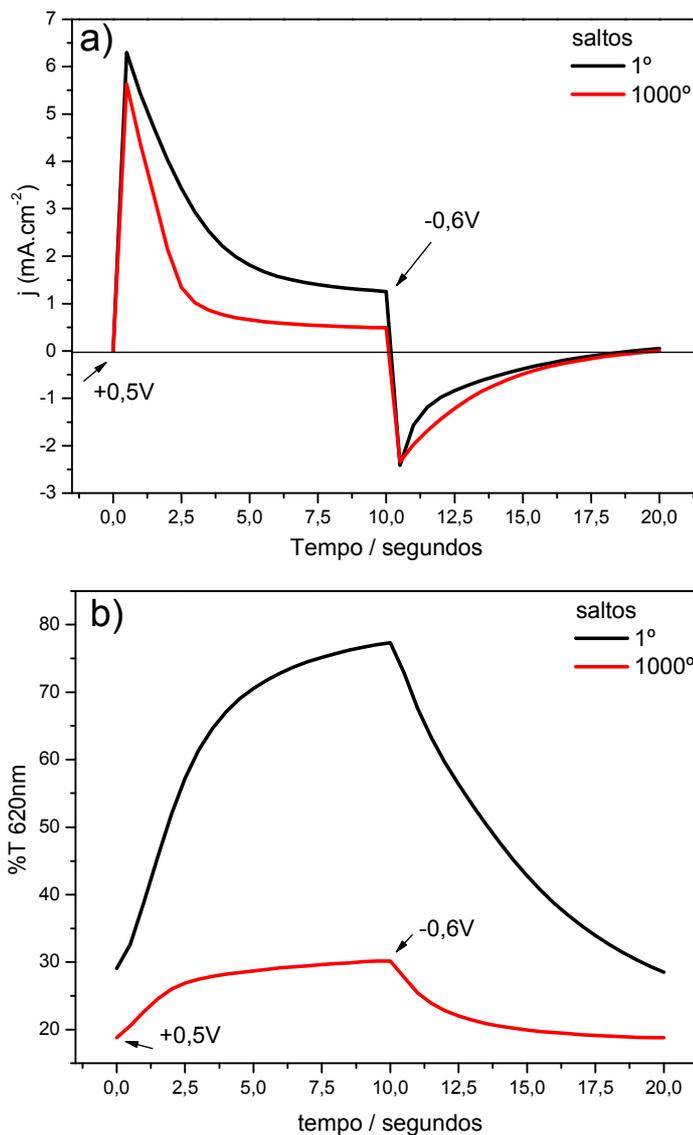


Figura 4.2.5 - Respostas a) elétrica e b) óptica, para filmes de WO₃ sintetizados pelo método Pechini e tratados a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min. (—)1° salto e (—) 1000° saltos com aplicação de +0,5 V e -06 V.

Utilizando os resultados de carga e densidade óptica encontrados na Figura 4.2.5, são representados, na Tabela 4.2.2, os parâmetros electrocrômicos encontrados para este filme. Nota-se uma diminuição gradativa da transmitância

com o aumento do número de saltos aplicados; isto ocorre devido à diminuição progressiva das cargas de intercalação e deintercalação. Por outro lado, a eficiência coulômbica se mostra abaixo de 100%; isto se deve às cargas de oxidação serem menores que as de redução. A média das eficiências eletrocromicas de escurecimento e clareamento, respectivamente, foram de 23 e 24 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ao longo de 1000 saltos duplos de potencial, concordante com Bueno e cols.,⁵⁸ que encontraram aproximadamente esses valores para WO_3 amorfo.

Tabela 4.2.2 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulômbica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 620 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método Pechini e queimados em 110°C por 180 min e 450°C por 480 min.

nº de saltos	Δ %T	Q_o (mC cm^{-2})	Q_r (mC cm^{-2})	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	η_{clar} ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
1	48	13,85	15,65	88	0,425	27,1	30,6
200	36	16,01	16,49	97	0,419	25,4	26,1
600	17	11,85	12,72	93	0,273	21,4	23,0
1000	11	9,42	10,38	90	0,206	19,8	21,8

Também, foi analisada a memória óptica do WO_3 durante 5 horas. No estado oxidado (+0,5 V, incolor), a $\Delta\%T$ é bastante elevada e próxima de 100%, variando-se relativamente pouco em relação ao estado reduzido (-0,6 V, azul). Após a polarização em -0,6V o filme perde 50% do seu contraste óptico em uma hora de análise. Em duas horas observa-se o estado incolor, o filme passa de escuro a claro neste período de tempo.

4.2.2 Síntese de WO_3 pelo método eletroquímico

Foram realizadas sínteses de WO_3 por voltametria cíclica.^{36, 37} O potencial de síntese entre -0,7V e +0,1V a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e o tratamento térmico dos filmes em 150°C por 60min foram determinados previamente e os resultados são apresentados. As Figuras 4.2.6a e 4.2.6b respectivamente, mostram as voltametrias

cíclicas e os espectros UV-vis para filmes de WO_3 sintetizados com diferentes números de ciclos. A voltametria cíclica mostra uma diminuição gradativa da densidade de corrente com o aumento do número de ciclos de síntese, provavelmente porque o aumento da espessura produza filmes mais resistivos. Em aproximadamente $-0,35\text{V}$ observa-se um pico anódico relacionado a deintercalação de íons Li^+ da estrutura do óxido. Comparando-se com o método Pechini este pico anódico é encontrado em aproximadamente $-0,1\text{V}$, esta diferença pode estar relacionada ao método de síntese ou espessura dos filmes.

Através do espectro de absorção, para filmes obtidos em diferentes números de ciclos, quando foi aplicado potencial negativo (forma reduzida, $-0,6\text{V}$) o filme tornou-se azul e a absorção aumenta no espectro visível. Com a aplicação de potencial positivo (forma oxidada, $+0,5\text{V}$) o filme torna-se transparente, observando-se, entre estes dois processos maior variação de absorvância em torno de 800 nm .

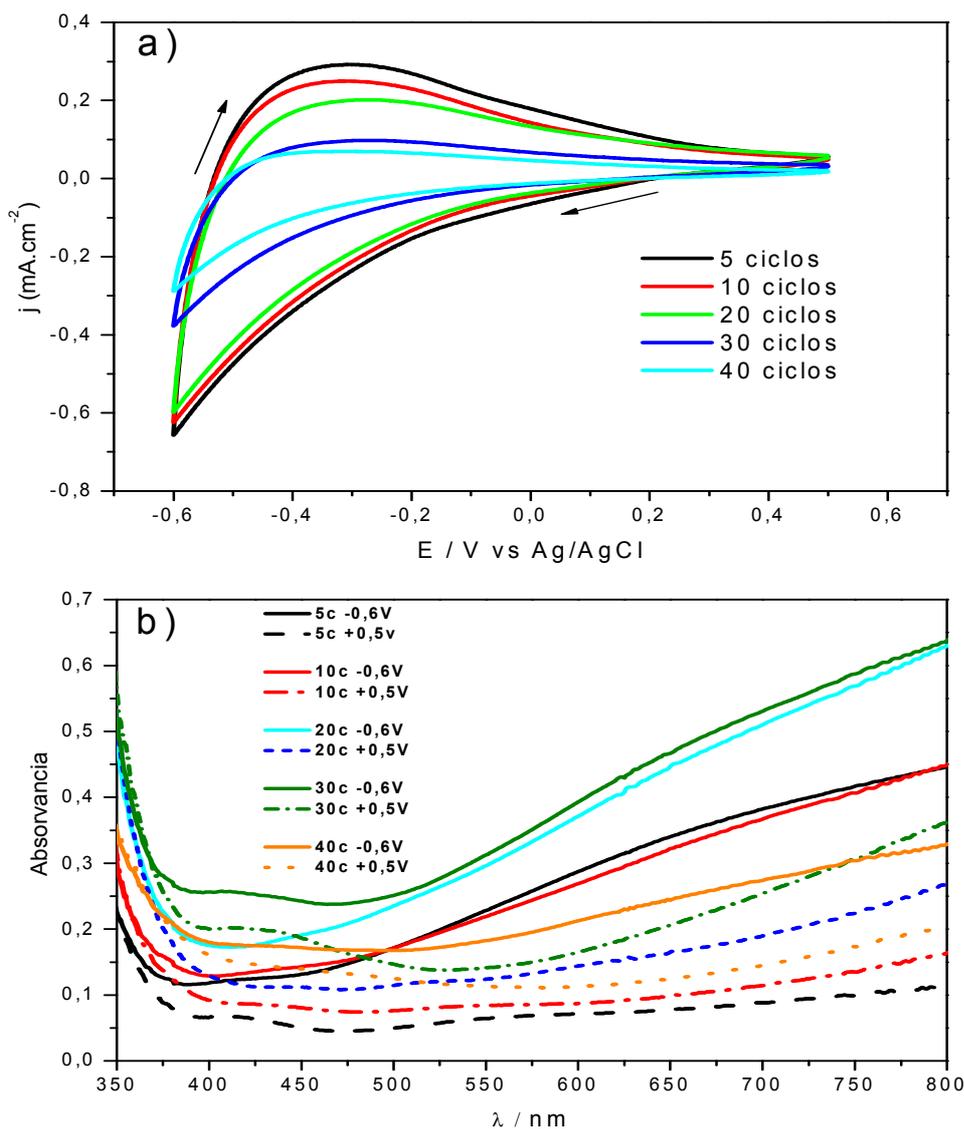


Figura 4.2.6 – a) Voltametria cíclica a $v = 50$ mV.s⁻¹ e b) espectro de UV-vis (em -0,6 V e +0,5 V) dos filmes de WO₃, sintetizados com diferentes números de ciclos. Eletrólito LiClO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em PC.

As espessuras dos filmes de WO₃ foram determinadas em triplicata, e os resultados podem ser vistos na Tabela 4.2.3. Como se esperava, com o aumento do número de ciclos de síntese há um aumento da espessura do filme. A incerteza na medida não prejudica as aplicações a que destinam os filmes, pois além da espessura também foram consideradas a homogeneidade e aderência ao substrato.

Tabela 4.2.3 - Valores de espessura para filmes de WO₃, sintetizados pelo método eletroquímico e tratados a 150°C por 60 min.

Nº de ciclos	5	10	20	40
Espessura média em (nm)	2 ± 1,1	10 ± 1,0	23 ± 2,6	30 ± 2,0

As respostas elétrica e óptica foram obtidas aplicando-se os potenciais de -0,6 V e +0,5 V, por 10 segundos cada. Este tempo foi usado devido ao tempo de resposta calculado para os filmes ser inferior a 10 segundos. Através das Figuras 4.2.7a e 4.2.7b, observa-se um decréscimo, tanto da variação de transmitância ($\Delta\%T$), quanto da densidade de corrente e das cargas injetadas em função do aumento do número de ciclos de síntese do WO_3 , sendo estas observações também confirmadas pelos dados da Tabela 4.2.4. Portanto, os filmes sintetizados em 5 e 40 ciclos apresentaram baixas eficiências coulômbica e eletrocromica. O filme sintetizado com 30 ciclos apresentou elevada eficiência coulômbica, devido às cargas de oxidação se apresentar maiores que as de redução.

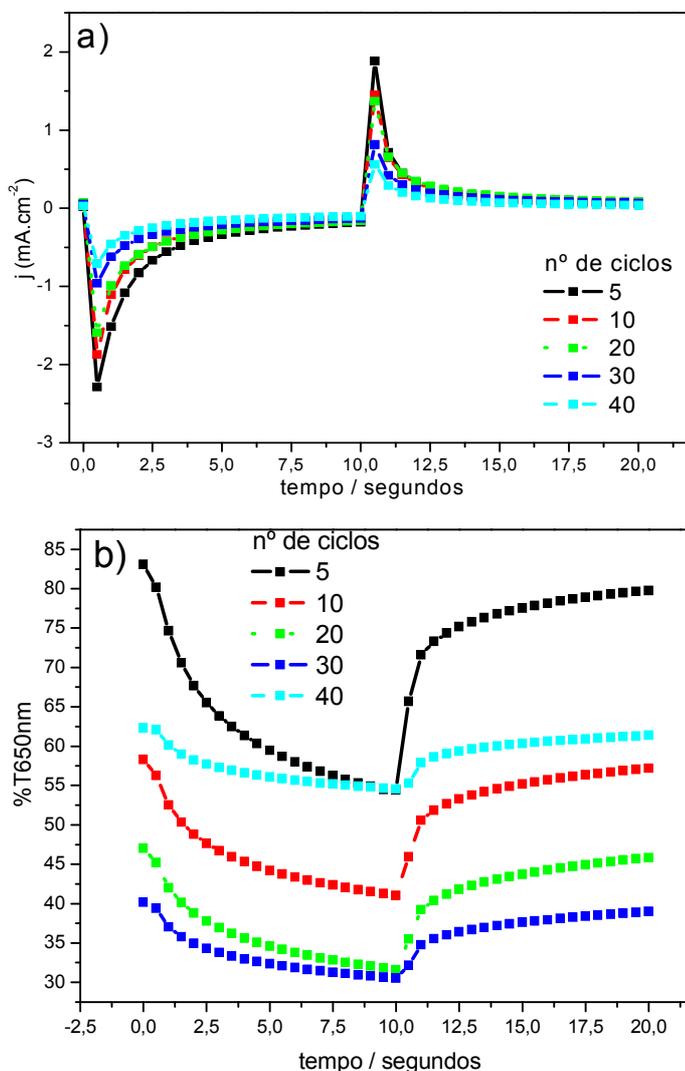


Figura 4.2.7 - Respostas a) elétrica e b) óptica (650 nm) para filmes de WO_3 sintetizados pelo método eletroquímico e tratados a 150°C por 60 minutos com (---) 5, (- - -) 10, (- - -) 20 (- - -) 30 e (- - -) 40 ciclos de síntese.

Tabela 4.2.4 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulômbica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico em diferentes números de ciclos e tratados a 150°C por 60 min.

nº de ciclo	Δ %T	Q_o (m C cm ⁻²)	Q_r (mC cm ⁻²)	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} (cm ² C ⁻¹)	η_{clar} (cm ² C ⁻¹)
5	29	2,5	5,4	46	0,183	33,8	73,2
10	17	2,4	4,1	58	0,152	37,0	63,3
20	16	2,5	4,0	62	0,173	43,2	69,2
30	10	2,8	1,7	164	0,120	70,5	42,8
40	8	1,1	2,1	52	0,058	27,6	52,7

Os resultados apresentados na Figura 4.2.7 e na Tabela 4.2.4, que mostraram diminuição tanto de transmitância quanto de densidade de corrente podem estar relacionados tanto à homogeneidade quanto a espessura dos filmes, como também podem ser observados na Figura 4.2.8, os filmes preparados com 30 e 40 ciclos demonstraram-se muito pouco homogêneos, filmes espessos apresentaram menor densidade de corrente, ou seja, são mais resistentes à passagem de corrente e menos aderentes ao substrato.

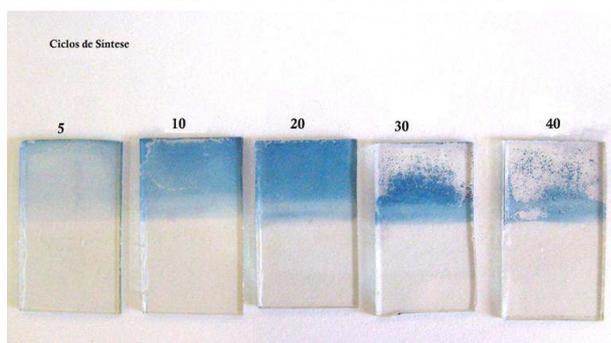


Figura 4.2.8 - Filmes de WO_3 depositados eletroquimicamente sobre ITO com diferentes ciclos e tratados termicamente a 150°C por 60 min.

Para as aplicações dos filmes em dispositivos eletrocromicos, deve-se observar a homogeneidade e aderência como sendo uma das principais características. Ainda analisando a Figura 4.2.8, observa-se que o filme sintetizado com 20 ciclos é mais homogêneo que os obtidos com 30 e 40 ciclos, os quais apresentaram trincas e descolamento, evidenciando baixa aderência após o tratamento térmico. Os filmes de 5 e 10 ciclos mostraram uma perda muito rápida de

coloração após a aplicação de um potencial de redução. A partir das observações apresentadas acima, o filme de WO_3 obtido com 20 ciclos foi usado para as caracterizações posteriores.

A Figura 4.2.9 mostra respectivamente, as voltametrias de síntese e de caracterização do filme de WO_3 obtido com 20 ciclos. Nota-se um aumento gradativo da densidade de corrente, com o aumento do número de ciclos, indicando a deposição de WO_3 no substrato, (Figura 4.2.9a). A Figura 4.2.9b apresenta voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura e a Figura 4.2.9c apresenta o gráfico de corrente de pico vs raiz quadrada da velocidade de varredura.

Com o aumento da velocidade de varredura há um aumento regular da densidade de corrente, indicando que a inserção de íons Li^+ na estrutura do óxido é controlado por difusão.

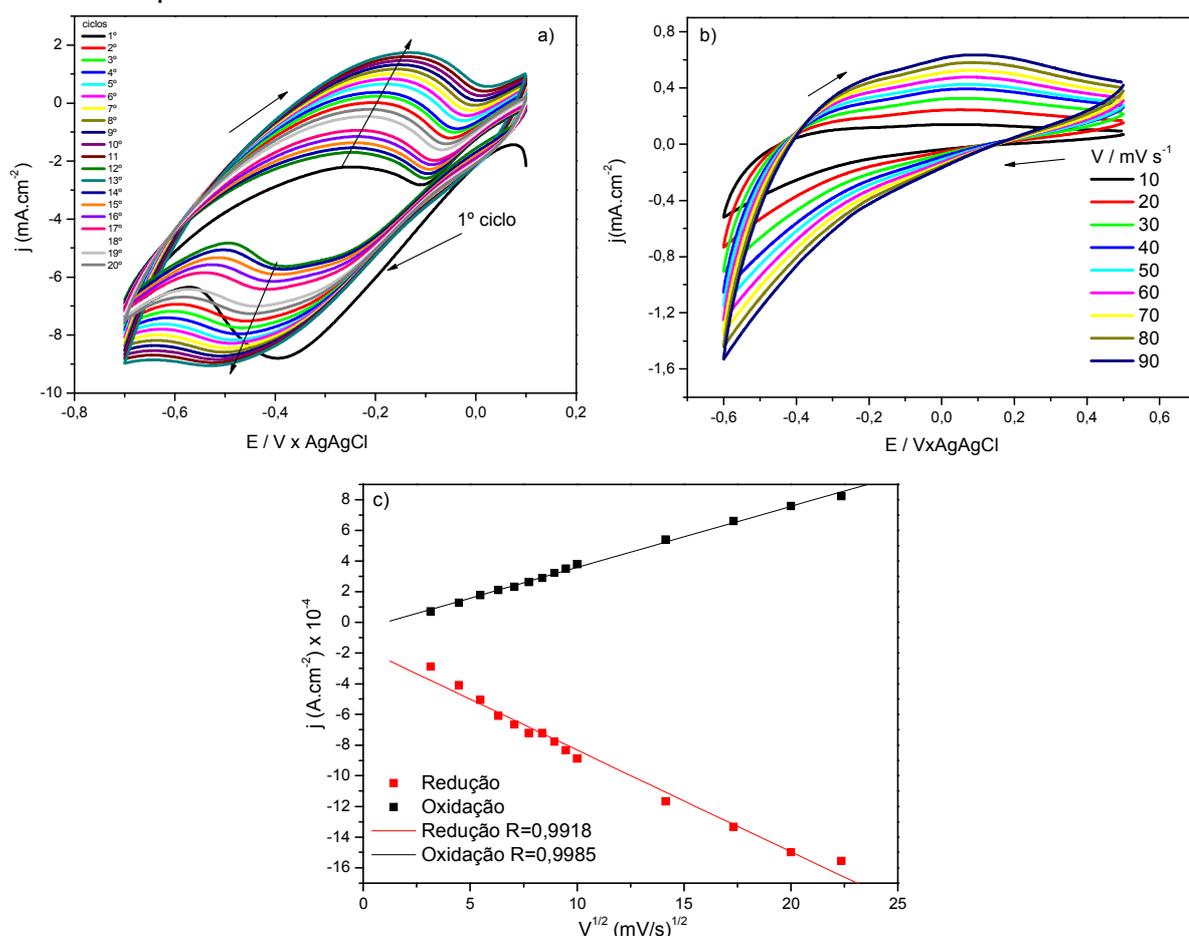


Figura 4.2.9 – a) Voltametrias de síntese do WO_3 (20 ciclos), b) Voltametria cíclica do WO_3 , em diferentes velocidades de varredura e c) $j(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \times 10^{-4}$ vs $v^{1/2}$, para os processos de oxidação e redução. Eletrólito: LiClO_4 a $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em PC.

Através dos espectros de absorção do WO_3 , Figura 4.2.6b, a maior variação de absorvância ocorre em torno de 800 nm, no entanto a maior percepção do olho humano está próxima de 600nm-650 nm, devido a este fato e para comparação com filmes de POMA que apresentaram maior variação de absorvância em 650 nm, este comprimento de onda foi usado para caracterização do WO_3 em diferentes faixas de potencial, obtendo respostas ópticas e elétricas.

Para o estudo em várias faixas de potencial foram obtidos espectros de transmitância (%T650nm vs tempo) e gráficos de densidade de corrente, ($j / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ vs tempo), foram usados os potenciais de -0,8V a +0,5V, -0,5 a +0,5V e -0,3V a +0,5V, nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 segundos. As cargas foram obtidas por integração da densidade de corrente em função do tempo.

A Figura 4.2.10 mostra a variação de densidade óptica em função das cargas de oxidação e redução apenas para os tempos de 5 e 50 segundos. o coeficiente angular obtido em cada gráfico (para cada faixa de potencial e tempos dos saltos de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 segundos), é a eficiência eletrocromica, este método é uma maneira alternativa e mais precisa de obtenção do parâmetro de (η).

Em todos os casos, observou-se que a variação de carga de redução foi maior que a variação de carga de oxidação, esta característica pode esta relacionada a existência de íons Li^+ residuais na estrutura do oxido, ou seja é possível que o potencial de oxidação usado não seja suficientemente positivo para retirar os íons inseridos na estrutura do óxido. No entanto, ocorreu prejuízo das características eletrocromicas dos filmes pesquisados quando o potencial foi elevado acima de +0,5V.

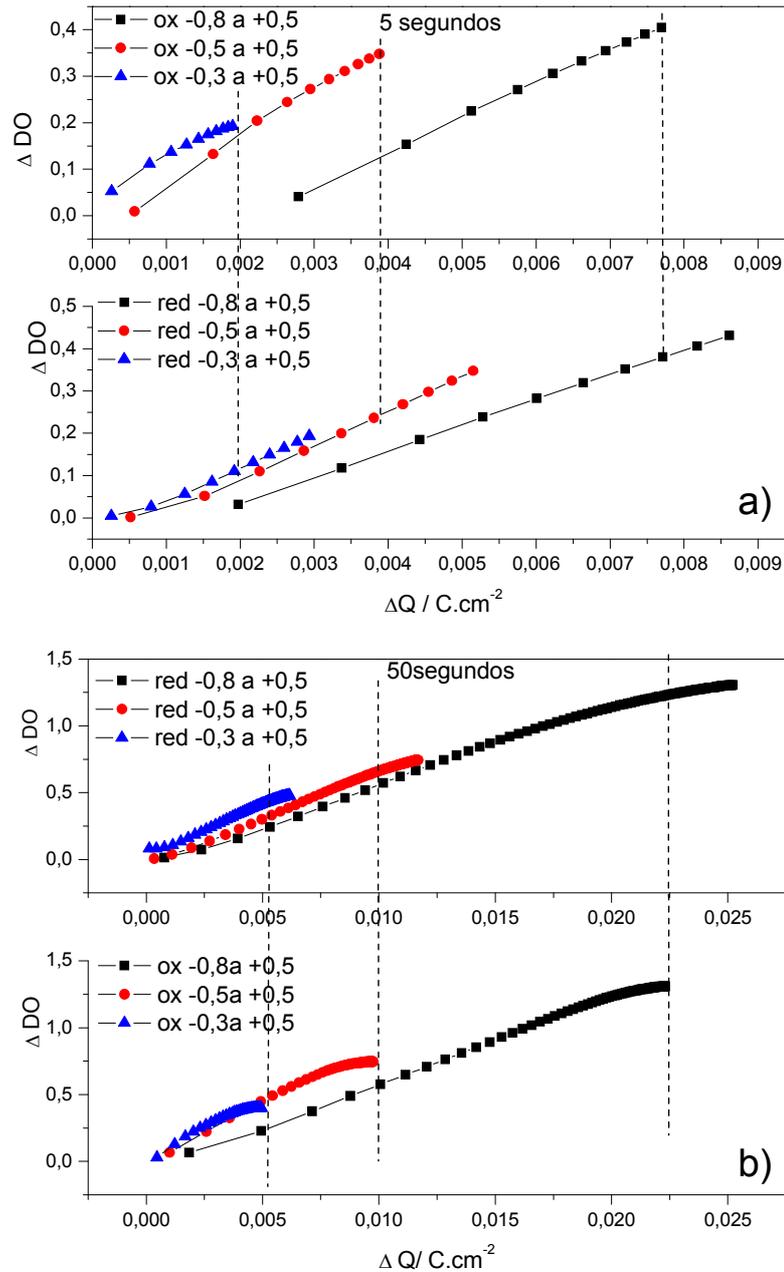


Figura 4.2.10 - Relação entre a variação de densidade óptica e variação de cargas injetadas e retiradas da estrutura do WO_3 utilizando as faixas de potencial de (—■—) $-0,8$ a $+0,5\text{V}$, (—●—) $-0,5$ a $+0,5\text{V}$ e (—▲—) $-0,3$ a $+0,5\text{V}$, nos tempos a) 5 segundos b) 50 segundos.

As eficiências electrocrômicas obtidas através do coeficiente angular dos gráficos da Figura 4.2.10 e os outros parâmetros electrocrômicos podem ser vistos na Tabela 4.2.5. Os dados revelam que, em todas as faixas estudadas, o aumento do tempo para cada salto de potencial proporcionou aumento da $\Delta\%T$.

As eficiências electrocrômicas de escurecimento foram muito semelhantes para todos os tempos e faixas analisados. Observou-se ainda que se alcançou 55%

de $\Delta\%T$ para aplicação dos potenciais de -0,5 e +0,5 V, com saltos de 10 segundos, a mesma variação não foi obtida mesmo aplicando 50 segundos para a faixa de -0,3 V e +0,5 V. Isto indica que os potenciais de -0,5V e +0,5V são adequados.

Tabela 4.2.5 - Valores de Eficiência Coulômbica (EC), Eficiência Eletrocromica de escurecimento (η_{esc}), variações de transmitância (%T) em 650 nm para filmes de WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico com 20 ciclos e tratados a 150°C por 60 min, caracterizados em diferentes faixas e tempos.

Tempo / segundos	Faixa -0,3 a +0,5 V			Faixa -0,5 a +0,5 V			Faixa -0,8 a +0,5 V		
	$\Delta\%T$ máx.	η_{esc} (cm^2C^{-1})	E.C / %	$\Delta\%T$ máx.	η_{esc} (cm^2C^{-1})	E.C / %	$\Delta\%T$ máx.	η_{esc} (cm^2C^{-1})	E.C / %
5	30%	65,7	64	39%	67,5	75	22%	66,5	70
10	40%	67,7	72	55%	68,9	80	22%	54,9	84
20	46%	67,4	77	63%	66,5	81	38%	55,2	88
30	50%	66,3	78	67%	65,2	82	58%	55,1	88
40	50%	65,3	79	67%	63,5	83	73%	53,7	88
50	49%	64,8	80	68%	63,8	83	77%	51,6	88

A fim de verificar o tempo necessário para o estudo de estabilidade, ou seja, a aplicação de 1000 saltos duplos de potencial, os tempos de resposta foram obtidos utilizando a maior faixa de potencial: -0,8 V (redução) e +0,5 V (oxidação). Para saltos de 50 segundos, verificou-se 12 segundos para o processo de clareamento e 3,4 segundos para o escurecimento. O tempo de resposta para o processo de escurecimento determinou que o tempo de 10 segundos nos estudos de estabilidade é suficiente para se observar mudanças de coloração.

O filme de WO_3 foi caracterizado aplicando-se 1000 saltos duplos de potencial entre -0,6V e +0,5 V por 10 segundos cada, os saltos foram acompanhados em 650nm. Obtiveram-se as respostas elétricas e ópticas mostradas na Figura 4.2.11. Nota-se um aumento da variação de Transmitância de 9,7% (1º salto) para 53% (1000º salto), também se observa aumento da densidade de corrente, em torno de 1,6 mA.cm⁻² para o primeiro salto passando para 4,3 mA.cm⁻² para o 1000º salto, esta característica também está demonstrada na Tabela 4.2.6. O filme alcança aproximadamente 50% de transmitância com tendência de

estabilização, esta propensão também é observada nas cargas de oxidação e redução, e podem estar relacionadas à ativação de centros de coloração na estrutura do óxido até um ponto ótimo, em torno do 800º salto de potencial.

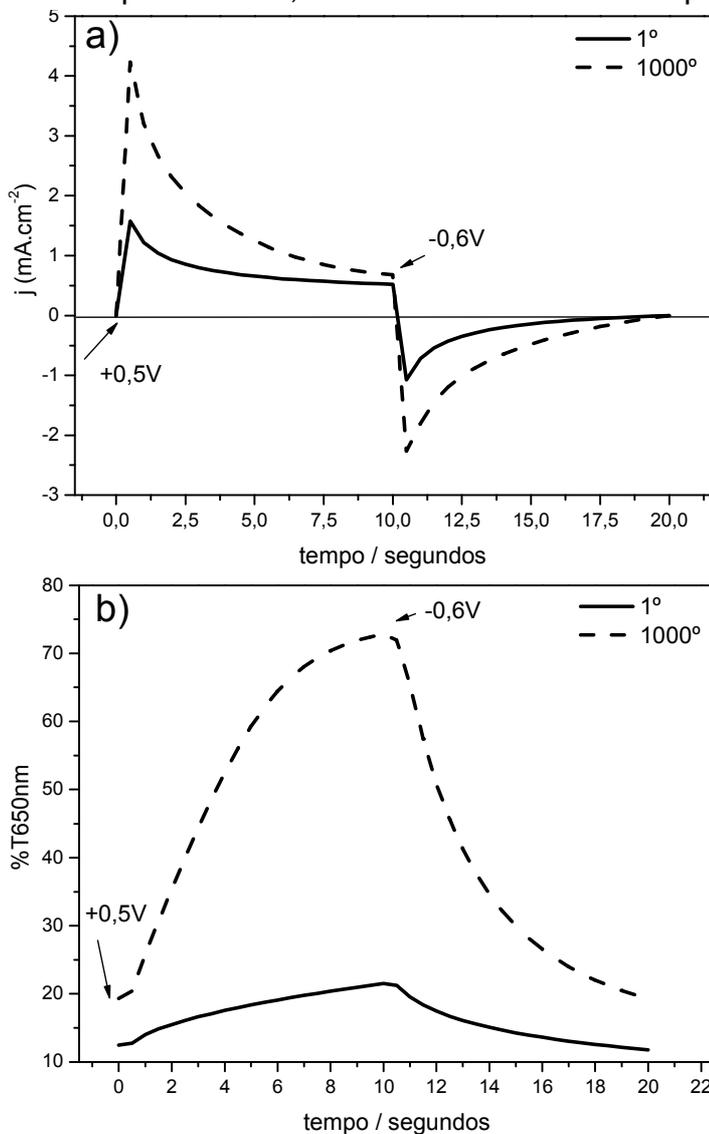


Figura 4.2.11 - Respostas a) elétrica e b) óptica para filmes de WO₃ sintetizados pelo método eletroquímico em 20 ciclos a 50 mV.s⁻¹ e tratado a 150°C por 60 min. Aplicação de -0,6 e +0,5V para o (—) 1° e (- -) 1000º saltos de potencial.

Ainda com relação à Tabela 4.2.6, verificou-se um aumento de variação de transmitância e das cargas de oxidação e redução em função do aumento do número de saltos, conduzindo à eficiência electrocrômica média de 54 cm² C⁻¹, valor semelhante ao da literatura.³⁶

Tabela 4.2.6 - Valores de Carga de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiência Coulômbica (EC), Eficiências Eletrocromicas (η), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para WO_3 , sintetizados pelo método eletroquímico a 20 ciclos e tratado a $150^\circ C$ por 60 min.

n° de saltos	Δ %T	Q_o (mC cm ⁻²)	Q_r (mC cm ⁻²)	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} (cm ² C ⁻¹)	η_{clar} (cm ² C ⁻¹)
1	9,7	3,19	5,73	55,6	0,263	45,8	82,4
400	29,2	8,57	9,48	90,4	0,482	50,8	56,2
800	50,3	10,54	11,96	88,1	0,599	50	56,8
1000	53,3	10	11,43	87,4	0,576	50,3	57,6

Analises de MEV foram realizadas a fim de verificar a morfologia dos filmes de WO_3 com relação à temperatura de queima. As Figura (4.2.12a) e (4.2.12c) mostram, respectivamente, as micrografias dos filmes de WO_3 sintetizados por 20 ciclos sem tratamento térmico e tratado a $110^\circ C$ por 180 min / $450^\circ C$ por 480 min (o mesmo tratamento térmico realizado para o WO_3 sintetizado pelo método Pechini), ambos os filmes apresentaram rachaduras.

A Figura (4.2.12b) demonstra que o tratamento a $150^\circ C$ por 60 minutos produz filmes com melhor morfologia, pois apresentam granulometria em torno de $0,1 \mu m$ e uniforme. A imagem de AFM (Figura 4.2.12d) mostra ainda, um filme mais compacto e menos rugoso comparado com o WO_3 obtido pelo Pechini. Ou seja, o método eletroquímico de síntese de WO_3 obteve melhor morfologia com tratamento a uma temperatura menor, esta característica é uma vantagem considerável em relação ao método Pechini para aplicação em dispositivos.

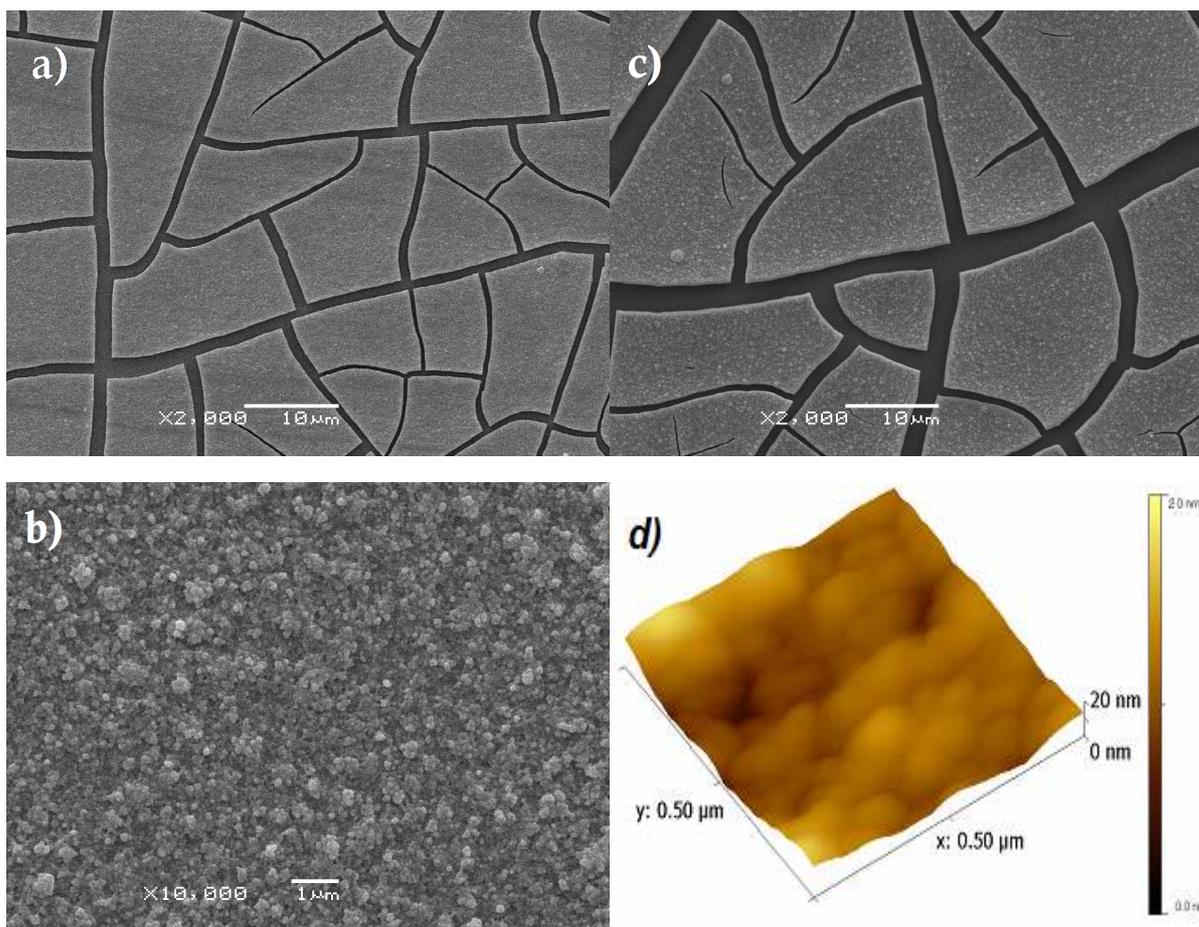


Figura 4.2.12 – Micrografia eletrônica de varredura (aumentos de 2000x e 10000x) de filmes de WO_3 sintetizados por 20 ciclos. a) sem tratamento térmico, b) trado a 150°C por 1 hora e em c) tratado a 110°C por 180 min e 450°C por 480 min, d) Micrografia de força atômica (em 3D) de WO_3 tratado a 150°C por 1 hora.

Para revelar a fase e estrutura cristalina, foram obtidos os difratogramas de raios-X do WO_3 tratado em diferentes condições. Observou-se que a cristalinidade aumentou com o aumento da temperatura de queima: o filme tratado a 450°C – 480 min, Figura 4.2.13a, apresenta orientação preferencial no plano $[2,0,0]$, referente ao pico em $24,7$ (2θ grau), este pico não aparece no filme tratado a 150°C por 60 min, Figura 4.2.13b, que pode ser atribuído ao WO_3 amorfo. Estas características indicam provavelmente mudança de fase entre as temperaturas de 150°C e 450°C .³⁶ Os outros picos de difração são também característicos do WO_3 .

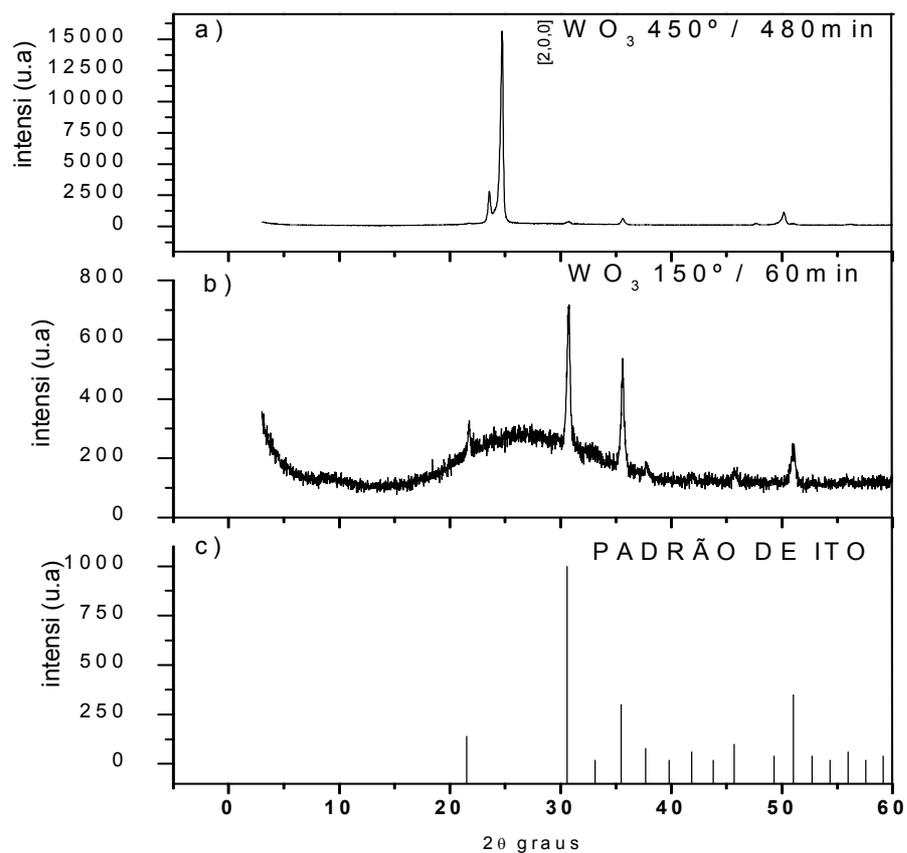


Figura 4.2.13 - Difratoograma de raio-X de WO_3 sintetizado eletroquimicamente por 20 ciclos em a) tratado a 450°C por 480 min. b) tratado a 150° por 1 hora e em c) somente vidro recoberto com ITO.

A memória óptica dos filmes foi verificada por 5 horas nos potenciais de $-0,6\text{ V}$ (redução) e $+0,5\text{ V}$ (oxidação). As variações de transmitância foram baixas: 3% no estado oxidado e 2% no estado reduzido, resultados satisfatórios para aplicação em dispositivos, pois maior memória óptica possibilita a manutenção de uma coloração por longo período de tempo, sendo desnecessário, durante esse tempo, da aplicação de potencial.

4.3 Caracterização do dispositivo eletrocromático líquido (D.E.L)

A síntese de WO_3 pelo método eletroquímico apresentou algumas vantagens em relação ao método Pechini, tais como maior rapidez na obtenção dos filmes, homogeneidade e tratamento térmico a uma temperatura menor, sendo assim, inicialmente, nesta segunda etapa que consistiu na montagem do dispositivo eletrocromático, filmes de POMA e WO_3 sintetizados pelo método eletroquímico foram empregados na montagem de um dispositivo com eletrólito líquido (Etr.Liq), $HClO_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Foram realizados diversos testes, com isso foi possível entender, observar e estudar as características referentes à mudança de coloração e a melhor maneira de montar posteriormente um dispositivo eletrocromático utilizando eletrólito sólido polimérico.

O dispositivo com a configuração ITO/POMA/ EtrLiq / $WO_{3(EL)}$ /ITO, apresentou mudança de coloração de azul a amarelo claro. A Figura 4.3.1a apresenta os espectros de absorvância do dispositivo nos estados claro (-0,4V) e escuro (+1,0V). Nota-se que o dispositivo apresentou, em 650 nm, variação de absorvância de 0,5 ou $\Delta\%T_{650nm} = 36\%$. Foram analisados outros parâmetros importantes como o tempo de resposta e a memória óptica.

Os tempos de resposta (τ) foram de 0,5 s e 0,4 s para os processos de coloração e descoloração, respectivamente (Figura 4.3.1b), indicando que logo após a aplicação dos potenciais, o D.E.L muda sua coloração rapidamente. A estabilidade dessa coloração (memória óptica) foi investigada durante três horas com medidas *in situ* em 650nm. O dispositivo quando polarizado em +1,0 V (estado oxidado), apresentou $\Delta\%T=24\%$ e no estado reduzido (-0,4V) variação de 18%, indicando maior estabilidade no estado reduzido.

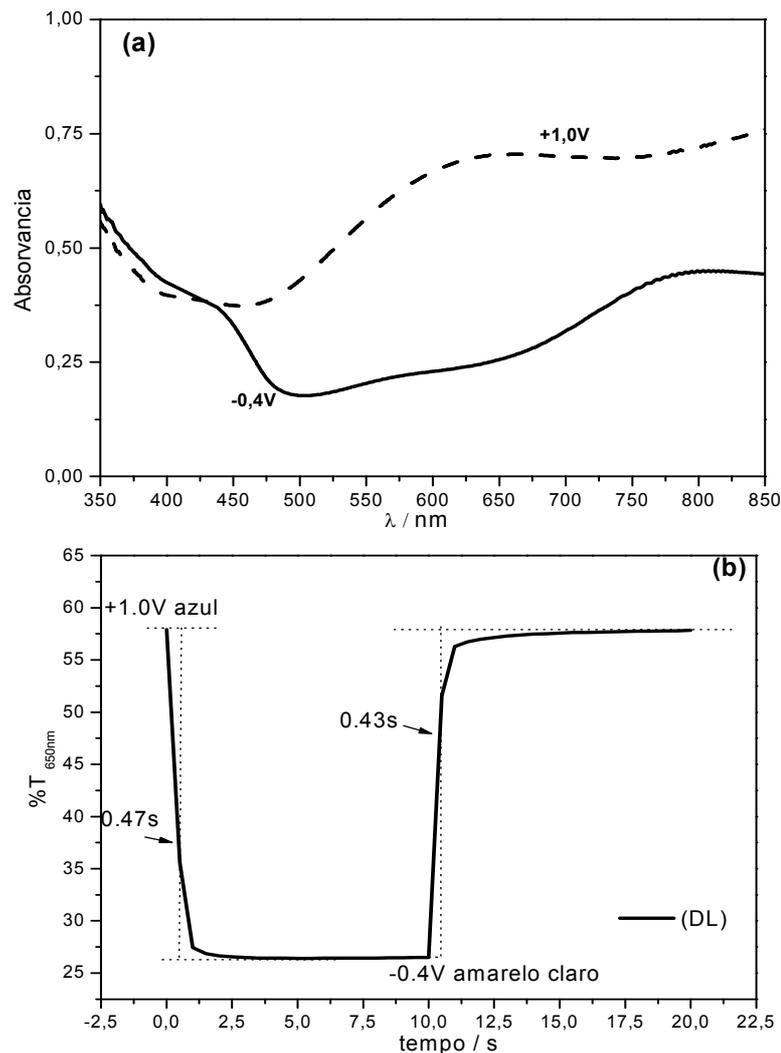


Figura 4.3.1 - (a) Espectros de transmitância (%T) do dispositivo ITO/POMA/ EL/WO₃/ITO, EL: HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹), os potenciais aplicados encontram-se inseridos nos gráficos: (—)-0,4V e (- -) +1,0V; (b) tempos de resposta (τ), monitorado em 650nm por 10s.

Para se verificar a estabilidade do dispositivo, foram aplicados 500 saltos duplos de potencial (+ 1,0V e - 0,4V, por 10s), o comprimento de onda foi fixado em 650nm e de acordo com o tempo de resposta obtido, manter a polarização por 10 segundo foi suficiente para se observar variação de transmitância considerável. A Figura 4.3.2 mostra claramente que as densidades de corrente para o dispositivo não se alteram muito ao longo de 500 saltos duplos de potencial, indicando uma boa resistência à degradação. A variação de transmitância (contraste óptico), em 650nm, foi maior no início do primeiro salto e de acordo a sucessão dos saltos duplos de

potencial este contraste diminui, indicando que ao contrário do que ocorre com a resposta elétrica, a resposta óptica não apresenta boa resistência à degradação.

Os parâmetros electrocrômicos foram calculados, para os 500 saltos, obtendo-se uma eficiência de coloração (η_{esc}), em média de $244 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$; tal valor é um pouco superior ao relatado na literatura.⁵⁹ Portanto, os valores de eficiência electrocrômica (η_{esc}) e tempo de resposta (τ) indicam um desempenho bastante significativo quando se faz uso de eletrólito líquido.

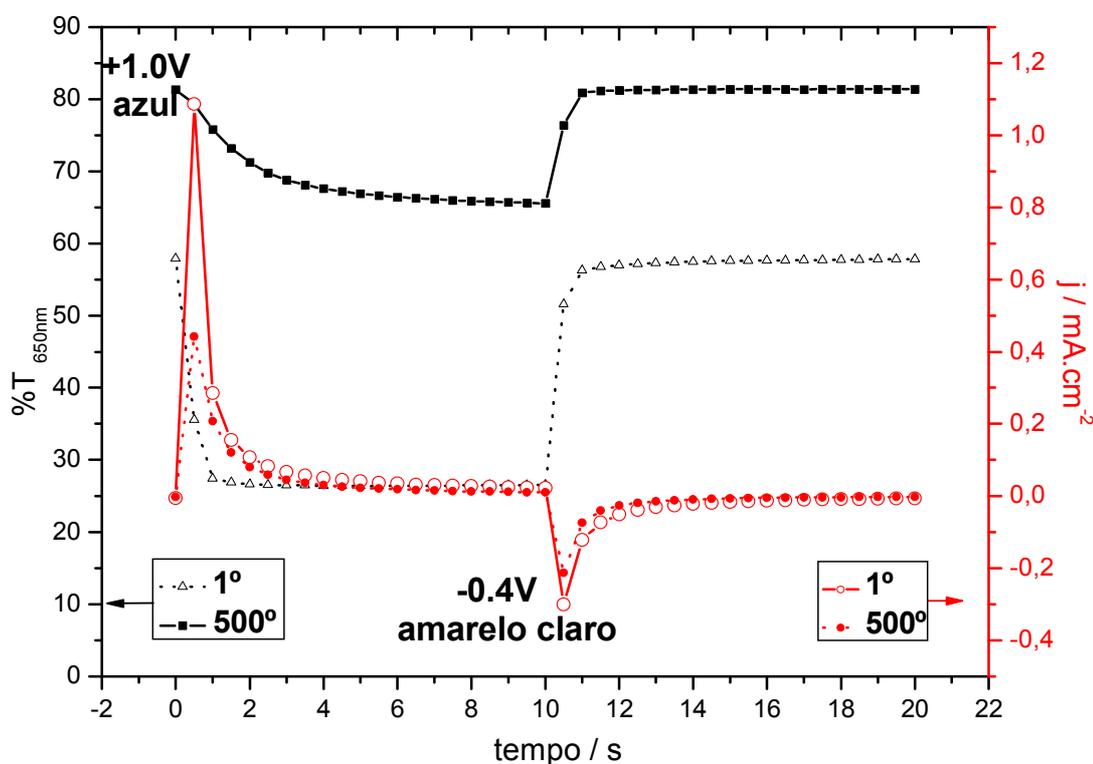


Figura 4.3.2 - Respostas ópticas do (---Δ---) 1º e (---■---) 500º saltos duplos de potencial ($\%T_{650 \text{ nm}}$ vs tempo) e elétricas (j vs tempo), do (---○---) 1º e (---●---) 500º saltos referentes ao dispositivo ITO/POMA/EL/ WO_3 /ITO (EL: HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) nos potenciais de +1,0V e -0,4V, por 10s cada.

É importante ressaltar que a montagem e caracterização de um dispositivo utilizando eletrólito líquido, consistiu e teve por objetivo entender o comportamento dos filmes quanto as características complementares. O dispositivo líquido apresentado neste trabalho demonstra bons resultados, no entanto para aplicações práticas um dispositivo constituído com eletrólito sólido polimérico é mais viável.

4.4 Caracterização do dispositivo electrocrômico sólido (D.E.S)

Usando a característica de complementaridade exibida pelos materiais POMA e WO_3 , foram montados dispositivos electrocrômicos contendo POMA como eletrodo de trabalho e WO_3 como eletrodo auxiliar, sendo que foram usados filmes de WO_3 sintetizados pelos métodos Pechini ($\text{WO}_{3(\text{PN})}$) e electroquímico ($\text{WO}_{3(\text{EL})}$). Os dispositivos foram montados usando eletrólito polimérico (EP), o PMMA contendo LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme descrito no item 3. A Figura 4.4.1 mostra o aspecto individual dos filmes de POMA e de WO_3 . Visualmente, nota-se que os filmes de POMA e $\text{WO}_{3(\text{EL})}$, respectivamente, Figuras 4.4.1a e 4.4.1c são mais homogêneos que o filme de WO_3 obtido pelo método Pechini, Figura 4.4.1b. A Figura 4.4.1d refere-se ao $\text{WO}_{3(\text{EL})}$ na forma oxidada.

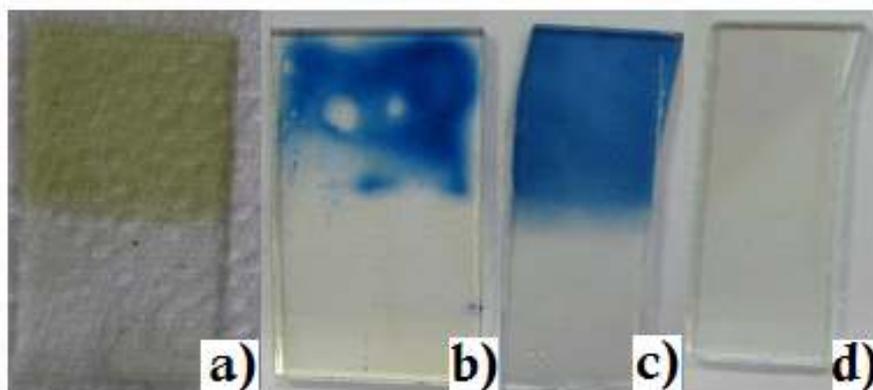


Figura 4.4.1 - Fotos de filmes individuais para montagem dos dispositivos: a) POMA no estado desdopado, b) WO_3 sintetizado pelo método Pechini c) WO_3 sintetizado pelo método electroquímico d) WO_3 no estado incolor, desdopado.

A montagem dos dispositivos consistiu na síntese separadamente dos filmes electrocrômicos, e após esta etapa os filmes foram polarizados nos potenciais de $-0,2\text{V}$ para POMA e $+0,5\text{V}$ para o WO_3 , os filmes foram unidos através de um separador de aproximadamente 2mm onde se acomodou o eletrólito sólido polimérico, os dispositivos então foram selados a fim de evitar o contato com o ambiente externo, a área útil obtida do dispositivo foi de $\sim 1 \text{ cm}^2$.

As características electrocrômicas dos dispositivos com a configuração: ITO/POMA/(EP)/WO_{3(EL)}/ITO e ITO/POMA/(EP)/WO_{3(PN)}/ITO, foram comparadas. As respostas elétricas foram obtidas conectando-se o cabo do ET do potenciostato ao ITO/POMA e os cabos do ER e CE no ITO/WO₃, os potenciais aplicados foram da POMA em relação ao WO₃ (POMA vs WO₃), a Figura 4.4.2 mostra a foto do dispositivo em seus diferentes estados coloridos, amarelo claro e azul, o ITO é opticamente inativo e não interferiu nesta mudança de coloração.

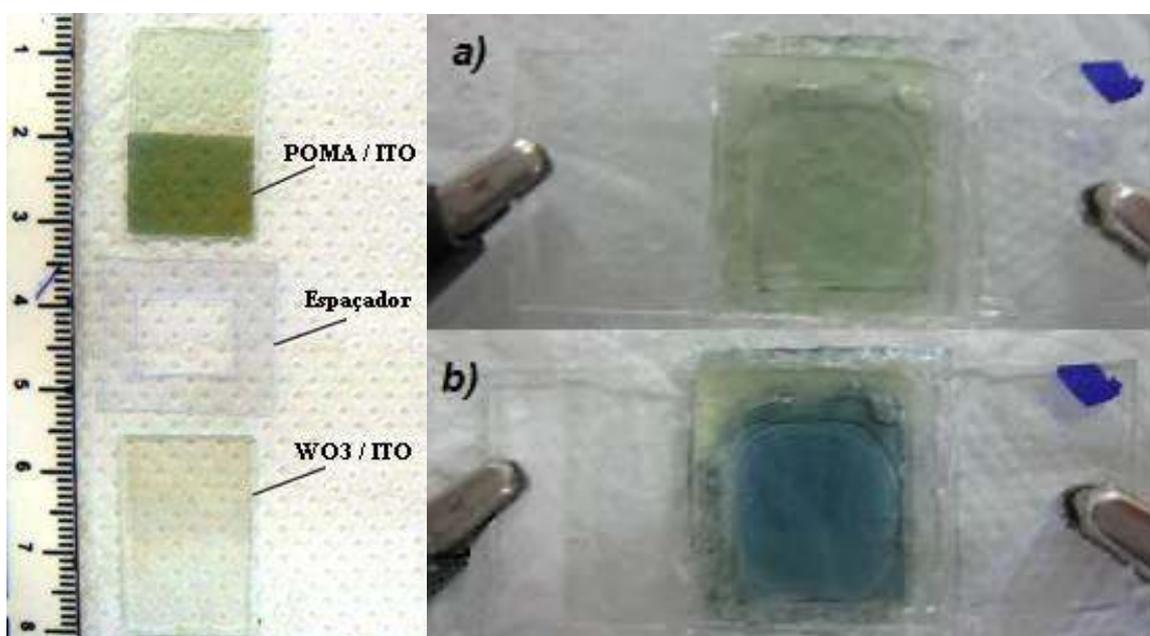


Figura 4.4.2 - Dispositivo electrocrômico polarizados: (a) -0,2 V e (b) +0,8 V (POMA vs WO₃).

A Figura 4.4.3, revela as voltametrias cíclicas para os dois dispositivos. Nota-se uma diferença na densidade de corrente, sendo que o dispositivo POMA/(EP)/WO_{3(PN)} apresenta menor densidade de corrente, é mais resistivo, e em média, as cargas de redução encontradas são da ordem de 0,6 mC.cm⁻², comparado com 1,4 mC.cm⁻² para o dispositivo POMA / (EP) /WO_{3 (EL)}. O dispositivo constituído com WO₃ sintetizado pelo método electroquímico é menos resistivo, esta característica pode ser responsável pela observação da inserção de praticamente o dobro de carga neste dispositivo.

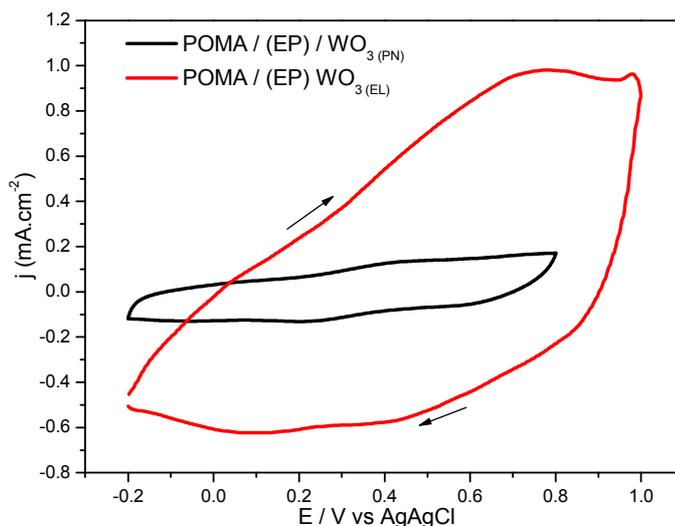


Figura 4.4.3 – Voltametria cíclica dos dispositivos, (—) POMA/(EP)/ WO₃(PN) e (—) a POMA/(EP)/ WO₃(EL) 50 mVs⁻¹, entre os potenciais de -0,2 V e +1,0 V. ET: ITO/POMA; CE+ER: ITO/ WO₃.

Em aproximadamente -0,2 V o dispositivo tornou-se levemente amarelo e em +0,8 V se apresentou azul. Foram obtidos espectros de absorção nesses potenciais, sendo observado, Figura 4.4.4a, que os espectros do dispositivo POMA/(EP)/WO₃(EL) assemelham-se aos dos filmes de POMA individuais e na Figura 4.4.4b, observa-se um pico de absorção em 725 nm, se deslocando gradativamente para comprimentos de onda maiores com a diminuição do potencial de polarização, características do estado dopado.

Notam-se ainda diferenças bruscas de absorvância para os dispositivos quando se aplicou os mesmos potenciais de polarização: na Figura 4.4.4a em +0,8V no comprimento de onda de 650nm a absorvância foi de 1,46 enquanto que na Figura 4.4.4b, nas mesmas condições (potencial +0,8V e 650nm), a absorvância foi de 0,38. Estas características podem estar associadas ao método de síntese, ao eletrólito utilizado e ainda a degradação dos filmes electrocrômicos.

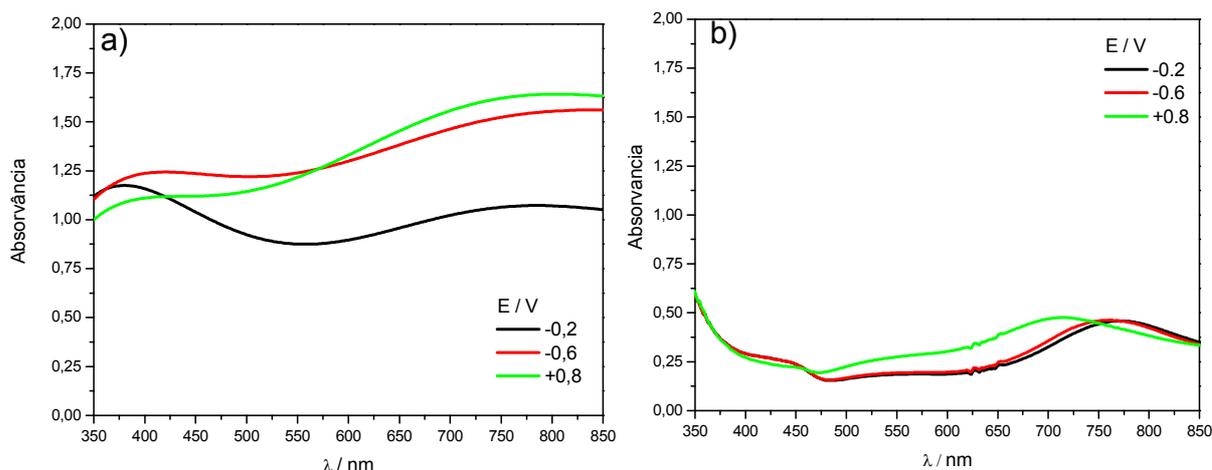


Figura 4.4.4 - Espectros UV-vis dos dispositivos, nos potenciais de (—) -0,2 V, (—) -0,6 V e (—) +0,8 V dos dispositivos: a) POMA / (EP) / WO₃(EL) ; b) POMA / (EP) / WO₃(PN) .

Foi calculado o tempo de resposta para os dispositivos, aplicando-se -0,2V e +0,8V por 10 s, no comprimento de onda de 650 nm. Para ambas as configurações, as características ópticas são semelhantes, obtendo como tempos de resposta, respectivamente 0,8 s e 0,9 s, para os processos de clareamento e escurecimento.

Pelo tempo de resposta obtido acima e observando que no espectro Uv-vis, em 650 nm houve variações de transmitância, os dispositivos, então, foram testados nos potenciais de -0,2 V e +0,8 V por 10 s durante 1000 saltos para verificar a estabilidade óptica e elétrica.

A Figura 4.4.5 apresenta as respostas elétrica e óptica atribuídas ao 1º e 1000º saltos referentes aos dispositivos constituídos com POMA/WO₃(EL) (Figura 4.4.5a) e POMA/WO₃(PN), (Figura 4.4.5b). Durante 1000 saltos não se observa diminuição significativa tanto de variação de transmitância, quanto de variação na densidade de corrente, estas observações mostram que os dispositivos não perdem suas características condutoras, evidenciando estabilidade para ambas as configurações.

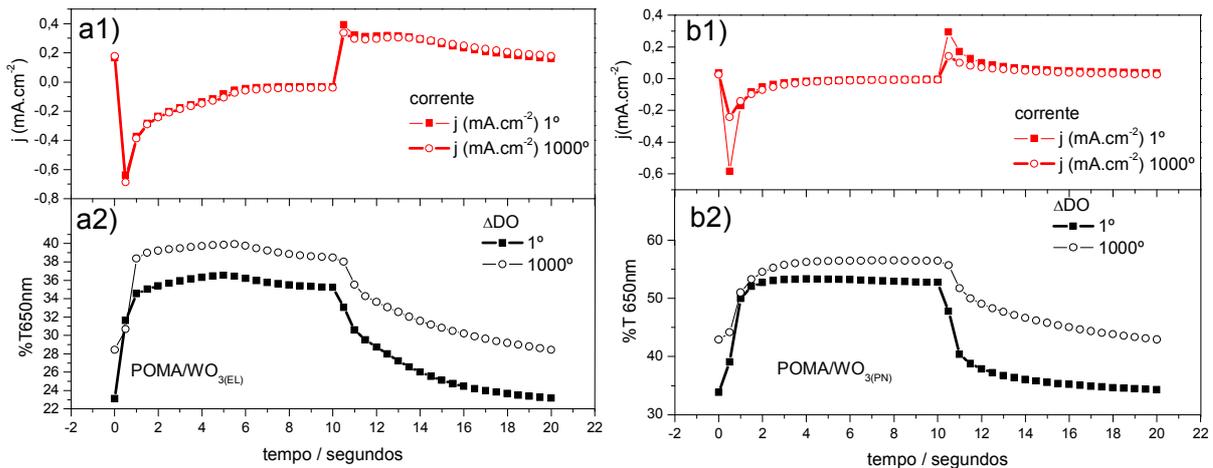


Figura 4.4.5 – Respostas a1) elétrica e a2) óptica do dispositivo POMA/(EP)/WO₃(EL). Respostas b1) elétrica e b2) óptica do dispositivo POMA/(EP)/WO₃(PN). Em ambos os dispositivos, (aplicação de potenciais de -0,2 V e +0,8 V, por 10 s, monitorados em 650 nm.

Parâmetros eletrocrômicos calculados com base nos dados acima (resposta óptica e elétrica) são apresentados na Tabelas 4.4.1. Verificou-se estabilidade na variação de transmitância, em torno de 12%, para ambos os dispositivos; valores aparentemente mais satisfatórios de eficiência coulômbica e eletrocrômica foram obtidos para a configuração POMA/(EP)/WO₃(PN) e nota-se, ainda, para o dispositivo POMA/(EP)/WO₃(EL), cargas de oxidação e redução constantes.

Tabela 4.4.1- Cargas de Oxidação e Redução (Q_o e Q_r), Eficiências: Coulômbica (EC), Eletrocrômica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), variações de transmitância (%T) e de absorvância (Δ_{abs}) em 650 nm para os dispositivos: (a) POMA/(EP)/WO₃(PN), e (b) POMA/(EP)/WO₃(EL).

(a)

nº de saltos	Δ %T	Q _o (mC cm ⁻²)	Q _r (mC cm ⁻²)	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} (cm ² C ⁻¹)	η_{clar} (cm ² C ⁻¹)
1	19,0	1,116	0,827	134,1	0,194	174,8	234,4
200	13,6	0,746	0,575	129,8	0,128	171,4	222,5
600	11,9	0,595	0,472	126,2	0,107	179,5	226,6
1000	13,5	0,753	0,614	122,5	0,119	158,0	193,5

(b)

nº de saltos	Δ %T	Q _o (mCcm ⁻²)	Q _r (mCcm ⁻²)	EC / %	Δ_{abs}	η_{esc} (cm ² C ⁻¹)	η_{clar} (cm ² C ⁻¹)
1	13,8	2,5	1,4	178	0,203	81,2	145,0
200	13,2	2,5	1,4	178	0,183	73,2	130,7
600	12,5	2,6	1,4	185	0,167	64,2	119,2
1000	11,5	2,5	1,5	166	0,148	59,2	98,6

A memória óptica do dispositivo POMA/(EP)/WO₃(EL) foi analisada em 650 nm, durante 5 horas, aplicando-se os potenciais para oxidação e redução (+1,0 V e -0,4 V) por tempos suficientes para estabilizar a corrente. Observou-se estabilidade em circuito aberto para o dispositivo polarizado em -0,4 V, no entanto, houve uma perda significativa de $\Delta\%T$ após 30 minutos do início das medidas, (em torno de 71%) para a polarização em +1,0V. Isso indica que os processos de oxidação ou deintercalação iônica na estrutura são rápidos, diferente do obtido para os filmes individualmente. O dispositivo POMA/(EP)/WO₃(PN), apresentou características semelhantes.

4.5. Comparação entre as propriedades electrocrômicas dos filmes de POMA ,WO₃ e dos dispositivos (líquido e sólido)

Diante da quantidade de resultados obtidos neste trabalho, faz-se necessário a unificação de todos os dados em gráficos que possibilitem a comparação e discussão final das características e comportamentos electrocrômicos dos filmes e dispositivos pesquisados.

Esta comparação será feita com os resultados dos filmes e dispositivos sintetizados pelo método electroquímico, pois este método ofereceu melhores características electrocrômicas tanto na síntese e homogeneidade, quanto na caracterização para obtenção de parâmetros electrocrômicos como tempo de resposta (τ) e eficiência electrocrômica (η_{esc}).

São apresentadas na Figura 4.5.1, as voltametrias cíclicas de caracterização para POMA, WO₃ e dos DEs (líquido, D.E.L, e sólido, D.E.S). O filme de POMA apresentou uma variação de coloração de amarelo, verde e azul, acompanhados por três processos redox bem definidos, conforme descrito anteriormente (item 4.1).

O filme de WO_3 apresentou coloração azul, na varredura catódica, associado à intercalação de íons Li^+ na estrutura do óxido e mudança de coloração de azul para incolor, na varredura anódica, associado à deintercalação dos íons Li^+ .⁶⁰

Os dispositivos, caracterizados tanto em eletrólito sólido quanto em eletrólito líquido apresentaram variação de coloração de amarelo claro – azul e comparando os valores de densidade de corrente, a do D.E.S é semelhante a da POMA, enquanto que a do WO_3 e do D.E.L são menores, indicando que estes são mais resistivos.

O fato de o D.E.L ser mais resistivo pode estar associado à distância de separação entre os eletrodos electrocrômicos.

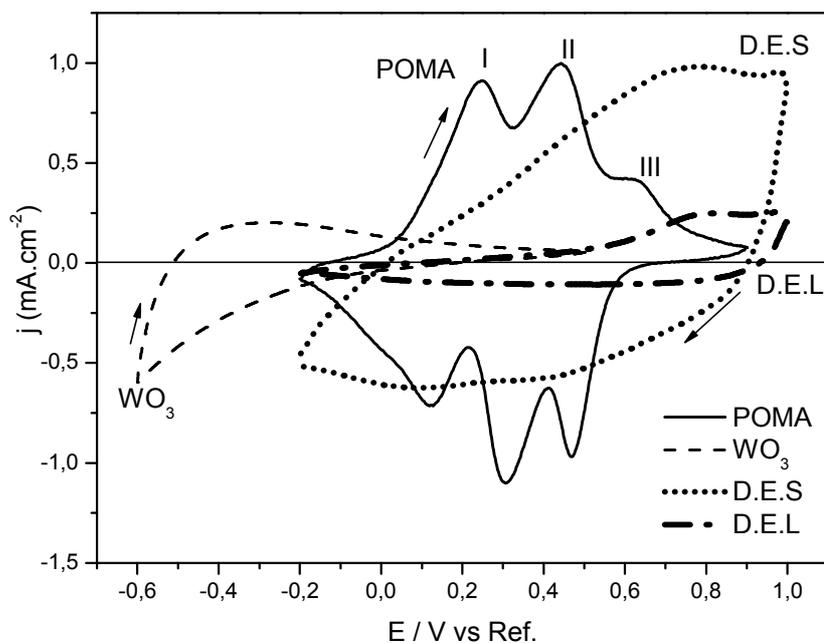


Figura 4.5.1 - Voltametrias cíclicas de (—) POMA em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$); (- - -) WO_3 , em LiClO_4/PC a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs Ag); (.....) D.E.S em (EP) contendo LiClO_4/PC a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) / POMA vs WO_3); (- · -) D.E.L em HClO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (E (V) vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$). $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Figura 4.5.2 mostra os espectros ópticos dos filmes de POMA, WO_3 e DEs, nos potenciais referentes aos estados coloridos e descoloridos. Percebeu-se que o material que apresentou maior $\Delta\%T$ foi o ITO/POMA. Na Figura 4.5.2a observou-se uma variação acentuada de coloração (de amarelo para azul/violeta)

em torno de 650 nm. A alta transmitância nas regiões de 840 nm e 600-650 nm caracteriza o estado dopado, quando o polímero está na forma oxidada. ⁵⁷ Em 0,8 V, observou-se 94,2% de %T e em -0,2 V, 41,2%. Dessa forma, obteve-se 53% de $\Delta\%T$, em 650 nm.

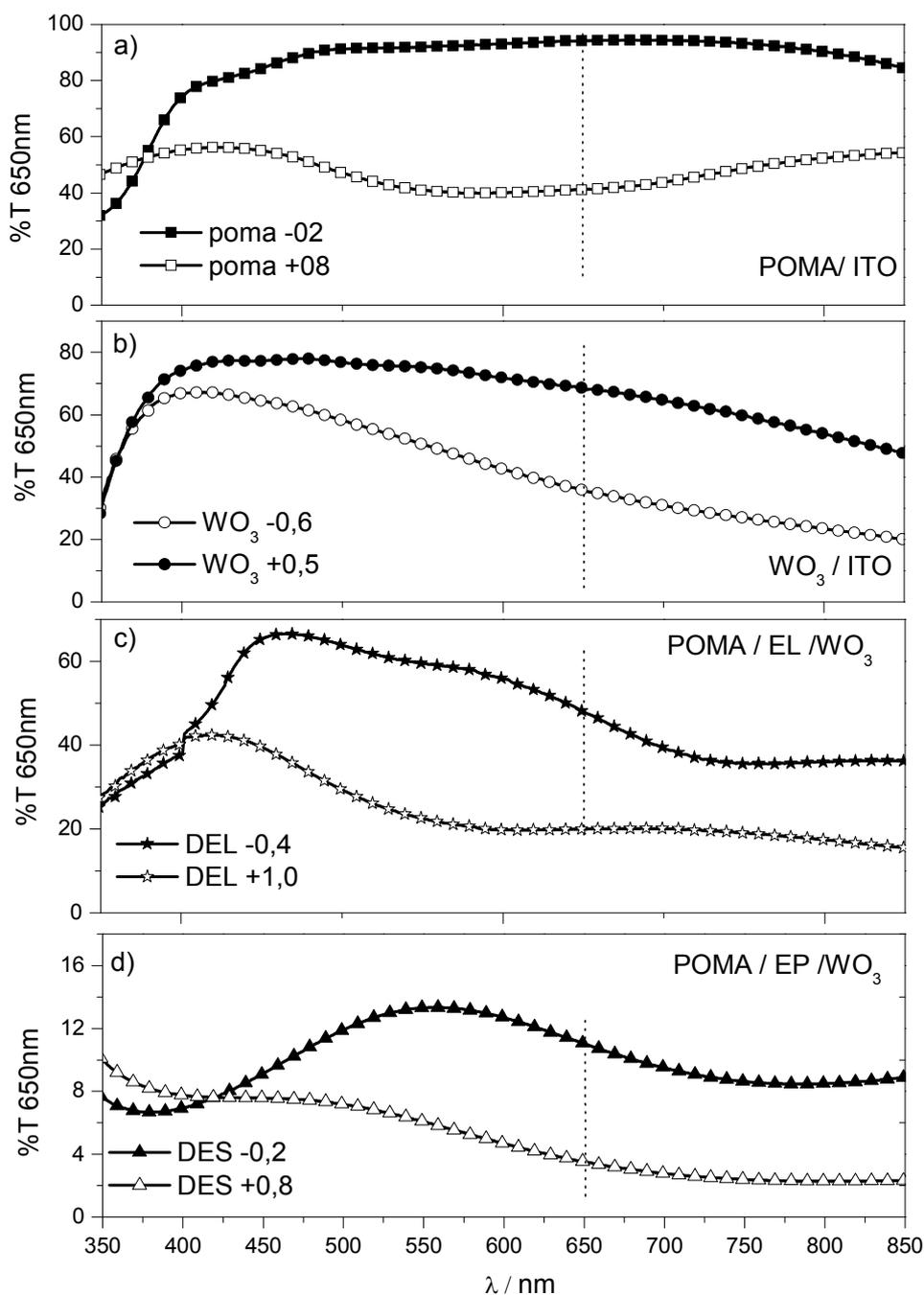


Figura 4.5.2 - Espectros de transmitância: (a) POMA/ITO em HClO_4 0,5 mol.L⁻¹: (—■—) (azul) e (—□—) amarelo claro; (b) WO₃/ITO em LiClO_4/PC 0,5 mol.L⁻¹: (—●—) incolor e (—○—) azul; (c) D.E.L em HClO_4 0,5 mol.L⁻¹ (—★—) amarelo claro e (—☆—) azul; (d) D.E.S em (EP) contendo LiClO_4/PC a 0,5 mol.L⁻¹; (—▲—) amarelo claro e (—△—) azul;

A Figura 4.5.2b mostra o espectro óptico do filme de WO_3 . Quando o filme de WO_3 é oxidado a 0,5 V, observa-se %T máxima, em 650nm, de 68,3%. Quando o filme é reduzido (- 0,6 V) torna-se azul intenso e há uma diminuição da %T no espectro, conforme esperado para um material de coloração catódica. Nos dispositivos (Figura 4.5.2c e 4.5.2d) ocorre o inverso devido à convenção de potencial aplicada (vide item 3.7 da Parte Experimental).

Os dispositivos, tanto em eletrólito líquido (D.E.L) quanto em eletrólito sólido polimérico (D.E.S), apresentaram coloração amarelo clara no estado reduzido (potencial negativo) e azul (potencial positivo). A Figura 4.5.2c apresenta os espectros de transmitância do D.E.L no estados claro (-0,4V) e escuro (+1,0V) e nota-se que em 650 nm, a variação de transmitância foi igual a 36%, resultado relativamente maior quando comparado com o D.E.S (Figura 4.5.2d) que apresentou $\Delta\%T$ máxima de 11,3%, em 650 nm. Este resultado está associado ao tipo de eletrólito usado, em eletrólito líquido a difusão iônica é facilitada, assim os íons responsáveis pela mudança de coloração alcançam os sítios ativos mais facilmente, por outro lado, em eletrólitos poliméricos a difusão iônica é dificultada devido ao meio em que os íons estão inseridos provocando menor variação de transmitância.

Para estudar a estabilidade electrocrômica, no comprimento de onda de 650 nm, os filmes de POMA, WO_3 e o D.E.S foram submetidos a 1000 saltos duplos de potencial; o D.E.L foi submetido a 500 saltos duplos de potencial.

A Figura 4.5.3 apresenta as respostas elétricas e ópticas dos filmes de POMA, WO_3 e do D.E.S referentes ao 1º e 1000º saltos duplos de potencial; para o D.E.L são referentes ao 1º e 500º saltos.

Para o filme de POMA, foram aplicados os potenciais de +0,8V e -0,2V com duração de 5 segundos cada salto, pois os tempos de resposta para os processos de escurecimento e de clareamento da POMA foram de 1,2 e 1,1 segundos, respectivamente. Nas Figuras 4.5.3a1 e 4.5.3a2 observa-se, entre o 1º e o 1000º salto, uma diminuição da densidade de corrente (de 15,0 para 4,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e da

variação de transmitância (de 56,6% para 18,7%), indicando possível degradação do filme de POMA.

Para o filme de WO_3 , foram aplicados os potenciais de +0,5V e -0,6V com duração de 10 segundos cada salto, uma vez que os tempos de resposta obtidos para o óxido foram de 12 segundos para o processo de clareamento e 3,4 segundos para o de escurecimento. Nota-se nas Figuras 4.5.3b1 e 4.5.3b2, um aumento tanto da densidade de corrente (de 1,5 para 4,2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), quanto da variação de Transmitância (de 9,7% para 53,3%), entre o 1º e o 1000º. Esta característica pode estar relacionada à ativação de centros de coloração na estrutura do óxido.

Comparando os dados de $\Delta\%T$ e densidades de correntes dos filmes de POMA e WO_3 , estes se apresentaram de forma inversa, ou seja, para POMA ocorre uma diminuição gradativa destes dois parâmetros com o aumento do número de saltos, interpretado como degradação progressiva do filme, enquanto que para o WO_3 , ocorre um aumento destes parâmetros em função do aumento do número de saltos de potencial. Esta característica está, provavelmente, associada à inserção lenta de íons Li^+ na estrutura do óxido de tungstênio, dessa forma os sítios ativos não são totalmente alcançados com o tempo aplicado de 10 segundos para o salto de potencial.⁵⁸ Isto provoca uma variação de transmitância iniciando em 9,7% com a tendência de estabilização em aproximadamente 53% (ver Tabela 4.5.1).

A estabilidade do D.E.L foi estudada aplicando-se os potenciais de -0,4 e +1,0V com duração de 10 segundos cada salto de potencial, já que os tempos de resposta (τ), encontrados para o D.E.L foram baixos de 0,5 s e 0,4 s para os processos de coloração e descoloração, respectivamente. A variação de transmitância, em 650nm, mostrada na Figura 4.5.3c2 para o D.E.L durante os 500 saltos duplos de potencial, foi maior no início do primeiro salto, ($\%T = 32\%$), e de acordo a sucessão dos saltos duplos de potencial este contraste diminui, ($\%T = 15,7\%$), indicando que ao contrário do que ocorre com a resposta elétrica que manteve regularidade durante os 500 saltos, a resposta óptica não apresenta boa resistência à degradação.

A estabilidade do D.E.S foi estudada aplicando-se os potenciais de +0,8 V e -0,2 V com duração de 10 segundos cada salto de potencial, já que os tempos de resposta encontrados para o D.E.S foram baixos, de 0,8 e 0,9 segundos, para os processos de clareamento e de escurecimento, respectivamente. Nas Figuras 4.5.3d1 e 4.5.3d2 pode-se observar que com a aplicação de 1000 saltos de potencial, os valores de densidade de corrente praticamente se mantiveram inalterados (de 0,40 a 0,39 mA.cm⁻²) e a variação de transmitância também quase não se alterou (de 13,8% para 11,5%). Apesar do contraste óptico não ser elevado o D.E.S apresentou boas características em relação a degradação.

Comparando os resultados referentes à figura 4.5.3 notam-se boas características eletrocromicas para os filmes quando caracterizados individualmente e quando usados nos dispositivos observa-se um decréscimo, principalmente a característica óptica, pois nos filmes individuais, tem-se $\Delta\%T$ alta enquanto que nos dispositivos esta característica é menor. Comparando os dispositivos é possível observar melhor variação de transmitância ($\Delta\%T$) para o D.E.L, este fato é esperado, pois o uso do eletrólito líquido facilita a difusão iônica e consequentemente melhora as propriedades ópticas.

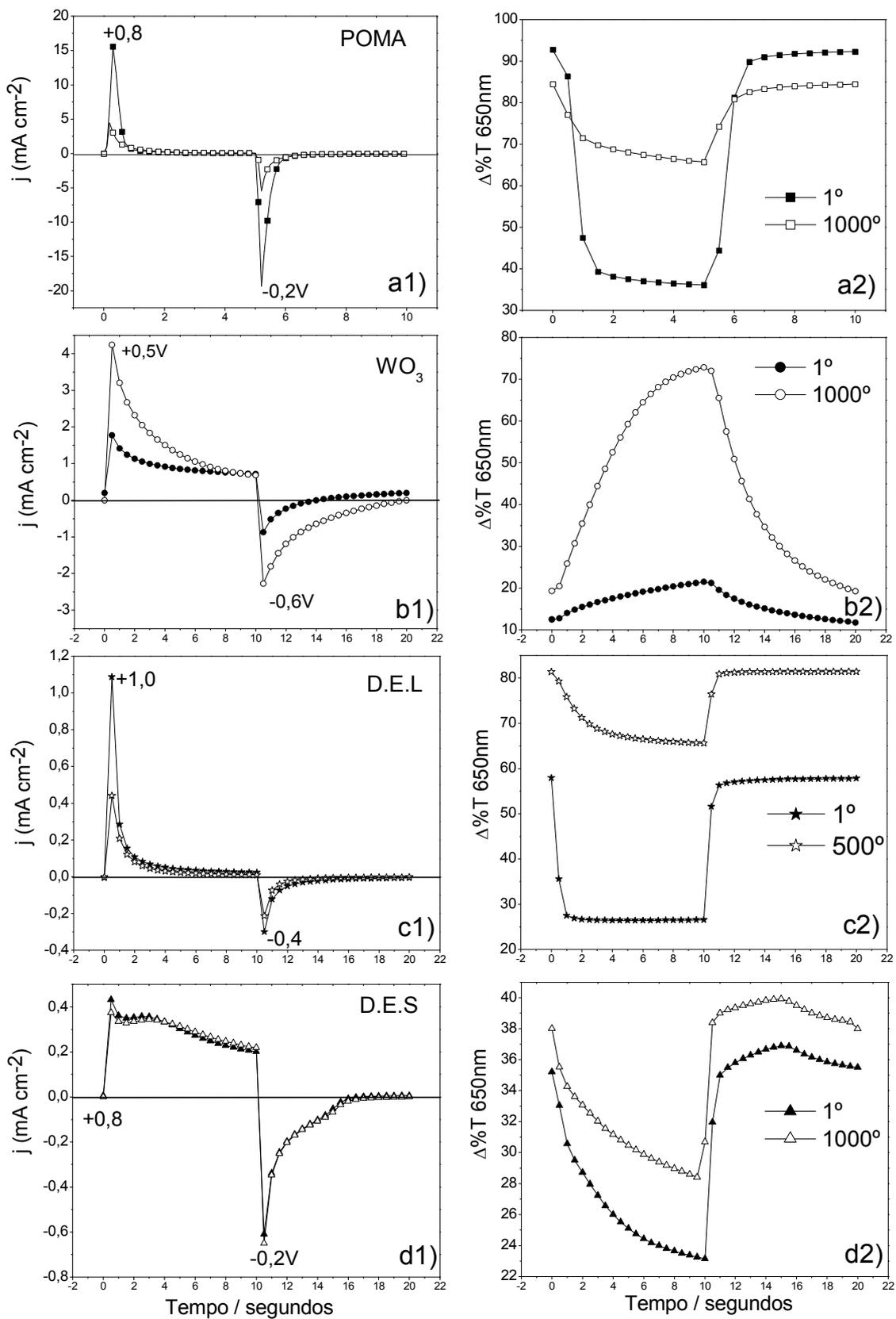


Figura 4.5.3 - Respostas elétrica e óptica para (a) POMA, (—■—) 1° e (—□—) 1000° saltos; (b) WO₃, (—●—) 1° e (—○—) 1000° saltos; (c) D.E.L, (—★—) 1° e (—☆—) 500° saltos; (d) D.E.S, (—▲—) 1° e (—△—) 1000° saltos. Os potenciais de oxidação e redução estão indicados na Figura.

Além da variação de transmitância elevada, outras características desejáveis para um filme electrocrômico são: eficiência coulômbica (EC) em torno de 100% e altos valores de eficiência electrocrômica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{cla}). Esses parâmetros foram calculados e são apresentados na Tabela 4.5.1.

Analisando os dados referentes ao filme de POMA (Tabela 4.5.1) observou-se que a eficiência coulômbica permaneceu aproximadamente constante e próximo de 100%. As eficiências electrocrômicas de clareamento e escurecimento mantiveram-se, em média, em torno de $59 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $56 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, respectivamente, ao longo de 1000 saltos. Estes resultados são comparáveis com os obtidos por Gazotti, W.A.¹⁹ que encontrou valores entre $39 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (1º salto) e $70 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (1000º salto). A $\Delta\%T$ passa de 56,6% a 18,7%, ou seja, a variação de transmitância diminui 67% do primeiro em relação ao último salto de potencial.

Em relação ao filme de WO_3 , os dados da Tabela 4.5.1 mostram que há um aumento de $\Delta\%T$ e das cargas de oxidação e de redução em função do aumento do número de saltos, calculando-se uma eficiência electrocrômica média de $54 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, valor semelhante ao encontrado na literatura.³⁶ No entanto, $\Delta\%T$, Q_o e Q_r tendem à estabilização a partir do 800º salto duplo de potencial.

Os parâmetros electrocrômicos obtidos para o D.E.L (Tabela 4.5.1) mostram que a $\%T$ e as cargas de oxidação e redução diminuem com o aumento do número de saltos indicando baixa resistência a degradação, no entanto, as eficiências electrocrômicas foram as maiores quando se compara com os filmes de POMA e WO_3 e o D.E.S. Este fato pode estar relacionado justamente ao eletrólito HClO_4 , pois obtém-se variação de absorvância alta com baixa inserção de carga devido a facilidade de inserção iônica quando se usa eletrólito líquido. Os dados referentes ao D.E.S (Tabela 4.5.1) demonstram estabilidade de parâmetros como a $\Delta\%T$, em torno de 12%, e eficiências electrocrômicas de escurecimento e clareamento maiores que as obtidas para os filmes individuais de POMA e WO_3 , indicando sinergismo entre os materiais.

Tabela 4.5.1 - Variação de transmitância ($\Delta\%T$), cargas de oxidação (Q_o) e redução (Q_r), eficiências coulômbicas (EC), eficiências eletrocromicas de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{cla}) obtidas por medidas espectroeletróquímicas durante 1000 saltos duplos de potencial.

	Saltos	$\Delta\%T$	Q_o (mC.cm ⁻²)	Q_r (mC.cm ⁻²)	EC (%)	η_{esc} (650 nm) (cm ² C ⁻¹)	η_{cla} (650 nm) (cm ² C ⁻¹)
POMA	1	56,6	5,50	7,00	78,0	74,3	58,4
	500	26,0	2,70	2,30	117	60,0	70,4
	800	20,9	2,60	2,20	118	47,6	56,3
	1000	18,7	2,50	2,20	113	43,6	49,5
WO ₃	1	9,70	3,10	5,70	55	45,8	82,4
	500	37,4	9,80	10,8	89	50,2	55,8
	800	50,3	10,5	11,9	88	50,0	56,8
	1000	53,3	10,0	11,4	87	50,3	57,6
D.E.L	1	31,4	1,12	0,39	285	303,5	865,3
	300	16,2	0,48	0,24	201	206,3	414,8
	500	15,7	0,60	0,22	264	149,6	395,6
D.E.S	1	13,8	2,50	1,40	178	81,2	145,0
	500	12,7	2,60	1,40	185	65,7	122,1
	800	11,9	2,60	1,40	185	60,7	112,8
	1000	11,5	2,50	1,50	166	59,2	98,6

Nesse sentido, apesar do D.E.S não apresentar alta variação de transmitância, o dispositivo sólido mostrou-se estável durante os 1000 saltos duplos de potencial e é mais adequado que o dispositivo líquido para aplicações práticas. Ainda, o D.E.S apresentou eficiência de escurecimento (η_{esc}) de 60 cm² C⁻¹, concordante com alguns valores encontrados na literatura para DE semelhantes, como por exemplo, Zhang, L. e cols,⁴⁴ obtiveram η_{esc} de 64 cm² C⁻¹ para um dispositivo constituído de ITO/PANI/ Eletrólito/WO₃/ITO, e. Pennarun, P. Y. e cols,⁶¹ obtiveram η_{esc} de 59 cm² C⁻¹ para o dispositivo K-GlassTM/WO₃/eletrólito polimérico/ K-GlassTM.

5. CONCLUSÕES

Os filmes de POMA, sintetizados eletroquimicamente, apresentaram coloração de amarelo fraco no estado reduzido, passando para verde claro no estado parcialmente oxidado, e azul no estado oxidado. Foi observado que, após 1000 saltos duplos de potencial, o filme manteve 33% do contraste óptico inicial e a eficiência coulômbica ficou um pouco acima 100% e eficiência eletrocromicas médias de $59 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (clareamento) e $56 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (escurecimento), a síntese eletroquímica produziu filmes homogêneos e com boa aderência.

Filmes de WO_3 obtidos pelos métodos Pechini e eletroquímico, apresentam-se azuis no estado reduzido e transparente no estado oxidado. Pelo método Pechini, o aumento da temperatura de queima dos filmes possibilita o aumento da variação de transmitância até um ponto ótimo (tratamento a 450°C). A estrutura do óxido influencia esta característica, pois o aumento de temperatura faz com que o óxido mude de fase, passe de amorfo para cristalino. Após 1000 saltos duplos de potencial o filme de $\text{WO}_{3(\text{PN})}$ manteve 23% do contraste óptico, a eficiência coulômbica um pouco abaixo de 100% e eficiências eletrocromicas médias de $24 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Em filmes de WO_3 obtido eletroquimicamente, $\text{WO}_{3(\text{EL})}$, com a aplicação de 1000 saltos duplos de potencial, nota-se o aumento da variação da transmitância (de 9,7 para 53%) e os valores das cargas de oxidação e redução também aumentam indicando maior intercalação iônica. Essas características mantêm as eficiências eletrocromicas médias para os processos de escurecimento (azul) e clareamento (incolor) em $54 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Foi constatado que os filmes sintetizados neste trabalho são adequados ao uso em dispositivos eletrocromicos. Os filmes sintetizados pelo método eletroquímico apresentaram melhor desempenho, pois são mais homogêneos, resistentes e aderem melhor ao substrato. Além das vantagens mencionadas, o WO_3 produzido pelo método eletroquímico, não necessita de temperaturas elevadas para

se observar boas características eletrocromicas, tais como maior eficiência eletrocromica e maior variação de transmitância nos testes de estabilidade, além de poder ser produzido com maior rapidez comparado com o WO_3 sintetizado através do método Pechini.

As propriedades complementares da POMA e WO_3 foram usadas para a montagem de dispositivos eletrocromicos contendo um eletrólito polimérico (EP), a POMA como eletrodo de trabalho e WO_3 , sintetizado por dois métodos (Pechini e eletroquímico), como contra eletrodo. Ambos os dispositivos mostraram-se estáveis durante 1000 saltos duplos, em relação às eficiências coulômbica e eletrocromicas e variação de Transmitância. Apesar do dispositivo eletrocromico constituído com eletrólito sólido polimérico apresentar baixos valores de variação de transmitância ($\Delta\%T = 12\%$), exibiu alta eficiência de coloração (em torno de $160 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ com o WO_{3PN} e $67 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ com o WO_{3EL}) e reduzido tempo de resposta, próximo de 1 segundo, indicando sinergismo entre os materiais POMA e WO_3 .

De modo geral os resultados obtidos demonstram a possibilidade do uso de POMA e WO_3 em dispositivos eletrocromicos com eletrólito sólido polimérico, pois este é o mais adequado para aplicação prática.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas referentes ao trabalho apresentado nesta dissertação envolvem a possibilidade de desenvolvimento e aprimoramento do próprio dispositivo, o uso de outro eletrólito polimérico, assim como a possibilidade de síntese dos filmes eletrocromáticos em ambiente inerte e com controle de temperatura visando a melhora dos parâmetros eletrocromáticos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R.M. “Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples”. *Quím. Nova*, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
- ² SOMANI, R. P.; RADHAKRISHNAN, S. “ Electrochromic materials and devices: present and future”. *Materials chemistry and physics*, 77, p. 117-133, 2002.
- ³ 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 Electrochromic in polymers: structure and devices”, *Chem. Mater*, 16, p. 4401-4412, 2004.
- ⁴ GOPPELSRÖDER, M. F. “Sur le noir d’aniline électrolytique”. *Compt. Rend. Acad. Sci.* v. 82, p. 331, 1876.
- ⁵ ZIEGLER, J.P.; HOWARD, B.M. “Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices”. *Sol. Ener. Mater. Sol Cel.* V. 39, p. 317, 1995.
- ⁶ TETSU OI. “Electrochromic materials”. *ann. Rev. mater. Sci.* V. 16, p. 185-201, 1986.
- ⁷ LAMPERT, C.M. “Electrochromic materials and devices for energy efficient windows”. *Sol. Energ. Mater.* V. 11, p.1-27, 1984.
- ⁸ Da ROCHA, A.S.; SCARMINIO, J.; SCARMINIO, I.S.; CHIARAMONTE, T. “Respostas óticas de filmes eletrocromicos de óxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO_3 ”. *Revista brasileira de aplicações de vácuo*, v. 19, nº. 2, 2000.
- ⁹ CUMMINS, D.; BOSCHLOO, G.; RYAN, M.; CORR, D.; RAO, S.N.; FITZMAURICE, D. “Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films”. *J. Phys. Chem. B.* v. 104, p. 11449, 2000.

-
- ¹⁰ FOSSATTI, D. “Dispositivo eletrocromico híbrido constituído por Polianilina sulfonada e V₂O₅”. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, abril de 2006.
- ¹¹ MACHADO, D. A. “Dispositivo eletrocromico flexível de grande área usando polímeros condutores” 2001. Dissertação (mestrado) – UNICAMP- 2001.
- ¹² SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MAC DIARMID, A. G.; CHIANG, C .K.; HEEGER, J. A. “Electrical conductivity in doped polyacetylene”. *J. Chem. Soc: chem. commum*, p. 578, 1977.
- ¹³ ZOPPI, R. A.; De PAOLI, M. A.; “aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais”, *Química nova*, V. 16. (6), 1993.
- ¹⁴ NEVES, S.; SANTOS, R. F.; GAZOTTI, W. A.; FONSECA, C. P. “ enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers”. *Thin solid films*, 460, p. 300-305, 2004.
- ¹⁵ FAEZ, R.; REIS, C.; De FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; De PAOLI, M. A. “polímeros condutores”. *Química nova na escola. Atualidades em química*, nº. 11, maio, 2000.
- ¹⁶ ZUCOLLOTO, V.; EIRAS, C.; PASSOS, I.N.G.; DE BRITO A.C.F.; DOS SANTOS Jr, J.R; OLIVEIRA Jr, O.N.; KITAGAWA, I.L.; CONSTANTINO, C.J.L.; DA CUNHA, H.N. “nanocompositos eletroativos de poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais”. *Química nova*, v. 30, nº. 5, p. 1158-1162, 2007.
- ¹⁷ LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M. “Morfological analysis of poly(omethoxyaniline) thin- films deposited by spin coating technique”. *J. mater. sci: mater electron*, v. 17, p. 593-596, 2006.
- ¹⁸ KOVAL’CHUK, E. P.; STRATAN, N. V.; RESHETNYAK, O. V.; BLAZEJOWSKI, J.; WHITTINGHAM, M. S. “Synthesis and properties of the polyanisidines”. *Solid state ionics*. 141-142, p. 217-224, 2001.
- ¹⁹ GAZOTTI, W.A. “preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicação de interesse tecnológico”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

-
- ²⁰ MORTIMER, R. J. "Organic electrochromic materials". *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2971-2981, 1999.
- ²¹ AKSIMENTYEVA, O.; KONOPELNYK, O.; BOLESTA, I.; KARBOVNYK, I.; POLIOVYI, D.; POPOV, A.I. "Charge transport in electrically responsive polymer layer". *Journal of Physics: conference series*, 93, 012042, 2007.
- ²² LI-MING HUANG.; TEN-CHIN WEN.; GOPALAN, A.; "in situ Uv-visible espectroelectrochemical studies on electrochromic behavior of poly(2,5-dimethoxy aniline)". *Synthetic Metals*, 130, p. 155-163, 2002.
- ²³ ANDRADE, A.A.; CASTRO, M.P.P.; ROCHA, A.M.; VARGAS, H.; BASTOS, N.M.S.; GIACOMINI, R.A.; MIRANDA, P.C.M.L.; JACINTO, C.; CATUNDA, T. "Evaluation of thermo-optical properties of poly(2-methoxyaniline) solution". *Chemical Physics Letters*. 442, p. 400-404, 2007.
- ²⁴ DEB, S.K. "Optical and photoelectric properties and color centers in thin films of tungsten oxide". *Philosophical Magazine*, V. 27, p. 801-822, 1973.
- ²⁵ CANTÃO, M.P.; CISNEROS, J.I.; TORRESI, R.M. "Electrochromic behaviour of sputtered titanium oxide thin films". *Thin Solid Films*, v.259, p.70-74, 1995.
- ²⁶ ROSÁRIO A.V. "Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb₂O₅". 2002. 160 f. Dissertação (Doutorado) Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2002.
- ²⁷ COLLINSON, M.M. "Structure, Chemistry and applications of sol-gel derived materials" in "*Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*", V. 5, H.S. Nalwa (ed), Academic Press, New York, p. 163.
- ²⁸ NABAVI, M.; DOEUFF, S.; SANCHEZ, C.; LIVAGE, J. "Sol-gel synthesis of electrochromic films". *Mater. Sci. Eng*, v.18, p.259, 1988.
- ²⁹ ZOPPI, R.A.; MORTEAN, N.H.R. "Dióxido de Titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico". *Química Nova*, v.23, n. 6, p. 727-732, 2000.

-
- ³⁰ ROSÁRIO, A.V.; PEREIRA, E.C. "Optimisation of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol-gel route using factorial design". *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, v.71 p. 41-50, 2002.
- ³¹ FERNANDES V.C. "Correlação entre a Estrutura e a Resposta Eletrocromica de filmes de Óxido de Tungstênio". 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, São Carlos, 2005.
- ³² GRANQVIST, C.G. "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998". *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. v. 60, p.201-262, 2000.
- ³³ MASETTI, E.; DINI, D.; DECKER, F. "The electrochromic response of tungsten bronzes M_xWO₃ with different ions and insertion rates". *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*. v. 39, p. 301-307, 1995.
- ³⁴ DEEPA, M.; SAXENA, T.K.; SINGH, D.P.; SOOD, K.N.; AGNIHOTRY, S.A. "Spin coated versus dip coated electrochromic tungsten oxide films: Structure, morphology, optical and electrochemical properties". *Electrochim. Acta, in press*. V. 51, p.1974-1989, 2006.
- ³⁵ AGNIHOTRY, S.A.; SHARMA, R.; KAR, M.; SAXENA, T.K.; "Towards electrochromic stability in sol-gel-derived tungsten oxide films: cyclic voltammetric and spectrophotometric investigations". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. v. 90, p.15-24, 2006.
- ³⁶ DEEPA, M.; KAR, M.; AGNIHOTRY S.A. "Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance". *Thin Solid Films*. 468, p 32- 42, 2004.
- ³⁷ KRASNOV, YU.S.; VOLKOV, S.V.; KOLBASOV, G.YA. "Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films". *Journal of Non-Crystalline Solids*. v 352, p 3995-4002, 2006.
- ³⁸ COSTA, R.G.F.; "Dispositivo Eletrocromico com Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de amido". 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006.

-
- ³⁹GAZOTTI, W.A.; NOGUEIRA, A.F.; GIROTTO, E.M.; MICARONI, L.; MARTINI DAS NEVES, M.S.; DE PAOLI M.A. "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and devices". Nalwa, H.S. (ed), Academic Press, New York, 2001, 10, 53.
- ⁴⁰MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. "Development of Electrochromic cells by the sol-gel process". *Solar energy material and solar cells*. V. 54, p. 131-137, 1998.
- ⁴¹IIDA, Y.; KANEKO, Y.; KANNO, Y. "Fabrication of pulsed-laser deposited V₂O₅ thin films for electrochromic devices". *Journal of materials processing technology*. v. 197, p. 261–267, 2008.
- ⁴²HU, H.; HECHAVARRIA, L.; CAMPOS, J. "optical and electrical responses of polymeric electrochromic devices: effect of polyacid incorporation in polyaniline films". *Solid State Ionics*. V. 161, p. 165-172, 2003.
- ⁴³HUANG, LI-MING.; WEN, TEN-CHIN.; GOPALAN, A. "Poly(2,5-dimethoxyaniline) based electrochromic device". *Materials Chemistry and Physics*. v.77, p. 726–733, 2002.
- ⁴⁴ZHANG, L.; XIONG, S.;MA, J.; LU. X. "A complementary electrochromic device based on polyaniline-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and tungsten oxide". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. v. 93, p. 625, 2009.
- ⁴⁵ZHANG, J.; TU, J.P.; XIA , X.H.; QIAO, Y.; LUB, Y. "An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO₃ complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. v. 93, p. 1840, 2009.
- ⁴⁶KIM, Y.; KIM. E. " Complementary electrochromic windows with conductive nanocomposit thin films". *Current Applied Physics*. 2007, doi:10.1016/j.cap.2007.04.020.
- ⁴⁷YANG, C.; LIU, S.; CHANG, C.; LIN, L. "Electrochromic devices based on copolymers of 3-Trimethoxysilanylpropyl-N-aniline-2,5-Dimethoxyaniline". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 590, p. 161, 2006.
- ⁴⁸BERNARD, M. C.; GOFF, A. H. L.; ZENG, W. "Elaboration and study of a PANI/PAMPS/WO₃ all solid-state electrochromic device". *Electrochimica Acta*. v. 44, p. 781, 1998.

-
- ⁴⁹ HEUSING, S.; SUN, D. L.; OTERO-ANAYA, J.; AEGERTER, M. A. "Grey, brown and blue coloring sol-gel electrochromic devices". *Thin Solid Films.*, v. 502, p. 240, 2006.
- ⁵⁰ GAZOTTI, W.A.; CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A.; DE PAOLI, M.A. "A Solid-State Electrochromic Device Based on Two Optically Complementary Conducting Polymers". *Adv. Mater.*, v.10, p. 60, 1998.
- ⁵¹ DE PAOLI, M.A.; NOGUEIRA, A.F.; MACHADO, D.A.; LONGO, C. "All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances". *Electrochim. Acta.* v. 46, p. 4243, 2001.
- ⁵² DOMINGUES S.H. "Estudo dos materiais eletrocromicos: poli(3-octiltiofeno) e oxido de tungstênio". 2007. 89 f. Dissertação (mestrado) Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- ⁵³ TUNG, T-S; HO K-C. "Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian blue". *Solar Energy Mat. & Solar Cells.* v. 90, p. 521, 2006.
- ⁵⁴ ARTUR J.M, MARCOS F.P, EVERALDO C.V. "Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-methoxyaniline)". *Solid State Ionics.* V. 171, p. 91-98, 2004.
- ⁵⁵ PATIL, S.J.R.; MAHAJAN, M.A.; MORE, P.P.P. "Electrochemical synthesis of poly(O-methoxyaniline) thin films: effect of post treatment". *Materials Chemistry and Physics.* V.58, p. 31-36, 1999.
- ⁵⁶ SHIM, Y.B.; WON, M.S.; PARK, S.M. "Electrochemistry of conductive polymers VIII, *In situ* spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms". *J. Electrochem. Soc.* V.137, p. 538-544,1990.
- ⁵⁷ MELO, R.M.; DANTAS, N.O. "Formação e caracterização óptica de filmes automontados de poma/ppv". *Quim. Nova,* V. 26, p. 177-180, 2003.
- ⁵⁸ BUENO, P.R.; FARIA, R.C.; AVELLANEDA, C.O.; LEITE, E.R.; BULÕES, L.O.S.; "Li⁺ insertion into purê and doped amoorphous WO₃ films. Correlation between coloration kinetics, charge and mass accumulation", *solid static ionics*, v.148, p. 415-426, 2003.

-
- ⁵⁹ GIROTTI E.M.; DE PAOLI, M.A. "Flexible Electrochromic Window: A comparison using liquid and solid electrolytes", *J. Braz. Chem. Soc.*, 5:394-400, 1999.
- ⁶⁰ CATARINI, P.R.; SCARMINIO, P.; URBANO, A.; SCHREINER, W. H.; LOURENÇO, A. "Difusão de íons Li^+ em filmes finos de óxido de tungstênio". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.* V. 25, p.167, 2006.
- ⁶¹ PENNARUN, P.Y.; JANNASCH, P.; PAPAETHIMIOU, S.; SKARPENTZOS, N.; YIANOULIS, P. "High coloration performance of electrochromic devices assembled with electrolytes based on a branched boronate ester polymer and lithium perchlorate salt". *Thin Solid Films.*, V. 514, p. 258, 2006.