

EMERSON DA COSTA RIOS

DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO BASEADO NO POLI(3-METILTIOFENO)

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

**Orientador: Prof^a. Dr^a. Liliana Micaroni
Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Adriane Viana do Rosário**

**CURITIBA
2007**

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos professores Dr. Emerson Marcelo Giroto e Dr^a. Regina Maria Queiroz de Mello, por aceitarem a participação na banca de defesa da Dissertação;

Aos professores Dr. Ademir Carubelli e Dr^a. Adriane Viana do Rosário pela participação como membros da banca de qualificação;

A todos os alunos integrantes do LEAP que estiveram presente durante o período de desenvolvimento deste trabalho (Alessandra, Cláudio, Daiane, Francielly, Leandro, Martina, Rodrigo, Ronaldo, Sérgio);

À Aline Tiboni (LABQAM/DQ-UFPR), pela ajuda durante medidas de raio-X;

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

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

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

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

À Prof^a. Dr^a. Ana Flávia Nogueira (IQ/UNICAMP) pela doação do eletrólito;

Às agências CT-Energ e Fundação Araucária, através das quais foram adquiridos o potenciostato e o espectrofotômetro;

À agência financiadora CNPq, pela bolsa concedida.

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Eletrocromismo e dispositivos electrocrômicos.....	1
1.2 Teoria de bandas para semicondutores.....	5
1.3 Polímeros condutores.....	7
1.4 Óxidos de metais de transição.....	14
1.5 Eletrólitos sólidos poliméricos.....	18
2 OBJETIVOS.....	22
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Reagentes e materiais utilizados.....	23
3.2 Síntese eletroquímica do poli(3-metiltiofeno), PMT.....	24
3.3 Preparação do filme de poli(3,4-etilenodioxítiofeno), PEDOT.....	25
3.4 Síntese do Nb ₂ O ₅ , pelo método do complexo polimerizado (Pechini).....	25
3.5 Preparação do eletrólito polimérico.....	26
3.6 Montagem dos dispositivos sólidos.....	27
3.7 Caracterização dos filmes.....	28
3.8 Caracterização dos dispositivos.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Síntese dos filmes electrocrômicos.....	31
4.1.1 Poli(3-metiltiofeno).....	31
4.1.2 Poli(3,4-etilenodioxítiofeno).....	35
4.1.3 Pentóxido de nióbio.....	36
4.2 Caracterização eletroquímica dos filmes electrocrômicos.....	40
4.3 Análise morfológica dos filmes electrocrômicos (MEV e MFA).....	44
4.4 Caracterização espectroeletroquímica dos filmes electrocrômicos.....	46
4.5 Caracterização espectroeletroquímica dos dispositivos electrocrômicos.....	54
5 CONCLUSÕES.....	74
6 PERSPECTIVAS.....	76
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ABREVIACÕES

AC – ácido cítrico
BC – banda de condução
BV – banda de valência
CE – contra eletrodo
E – potencial aplicado
EG – etileno glicol
ER – eletrodo de referência
ET – eletrodo de trabalho
FTO – óxido de estanho dopado com flúor
ITO – óxido de índio estanho
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MFA – microscopia de força atômica
EOT – eletrodo opticamente transparente
PEDOT – poli(3,4-etilenodióxitiofeno)
P(PEI-OE) – poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
PEO – poli(óxido de etileno)
PET – poli(tereftalato de etileno)
PMT – poli(3-metiltiofeno)
PSS – poli(estirenosulfonato)
rpm – rotações por minuto
THF – tetrahidrofurano
UV-Vis – ultravioleta e visível
v – velocidade de varredura
v/v – volume/volume
vs – versus

SÍMBOLOS

D – coeficiente de difusão
 ΔDO – variação de densidade óptica
 e^- – elétron
EC – eficiência coulômbica
 E_g – energia do gap
 E_{pa} – potencial de pico anódico

E_{pc} – potencial de pico catódico
 η – eficiência eletrocromica
 η_{cla} – eficiência eletrocromica de clareamento
 η_{esc} – eficiência eletrocromica de escurecimento
 j – densidade de corrente
 λ – comprimento de onda
 q – densidade de carga de síntese
 Q – densidade de carga
 Q_o – densidade de carga anódica
 Q_r – densidade de carga catódica
 T – temperatura
 T_c – transmitância no estado colorido
 T_d – transmitância no estado descolorido
 $\%T$ – porcentagem de transmitância
 ΔT – variação de transmitância
 τ – tempo de resposta
 τ_{cla} – tempo de resposta de clareamento
 τ_{esc} – tempo de resposta de escurecimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de um dispositivo electrocrômico: 1) eletrodos opticamente transparentes (EOT), 2) eletrólito (líquido ou polimérico) e 3 e 4) materiais eletroativos (um deles pode ser apenas EOT).....	2
Figura 1.2: Princípios de funcionamento dos três tipos de dispositivos: janelas, espelhos e displays.....	3
Figura 1.3: Esquema representativo da estrutura de bandas: a) polímero condutor no estado desdopado; b) baixo grau de oxidação com polarons; c) grau moderado de oxidação com bipolarons; d) grau completamente oxidado (hipotético) com comportamento metálico.....	7
Figura 1.4: Estrutura de alguns polímeros condutores bastante estudados.....	8
Figura 1.5: Mecanismo de eletropolimerização de heterociclos de cinco membros.....	9
Figura 1.6: Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores.....	11
Figura 1.7: Esquema de dopagem do tipo p e n no politiofeno.....	13
Figura 1.8: Elementos mais estudados que formam óxidos electrocrômicos.....	15
Figura 1.9: Representação esquemática do mecanismo de transporte iônico no eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) com sais de lítio.....	20
Figura 3.1: Célula electroquímica e eletrodos.....	24
Figura 3.2: Tratamento térmico utilizado para preparação dos filmes de Nb ₂ O ₅ ..	26
Figura 3.3: Preparação de filmes de Nb ₂ O ₅ dopado com Lítio pelo método de Pechini.....	26
Figura 3.4: Representação do processo de montagem dos dispositivos electrocrômicos.....	28
Figura 3.5: Célula electroquímica utilizada para caracterização óptica dos filmes.	29
Figura 4.1: Cronopotenciograma da síntese do PMT sobre ITO. [3-metiltiofeno] = 0,1 mol.L ⁻¹ , [(CH ₃) ₄ NBF ₄] = 0,05 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN, q = 50 mC.cm ⁻²	32
Figura 4.2: Medidas de transmitância (λ = 700nm) <i>in-situ</i> durante a voltametria cíclica dos filmes de PMT (q = 50 mC.cm ⁻²) sintetizados com os diferentes ânions dopantes, ClO ₄ ⁻ e BF ₄ ⁻ . Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN, v = 50 mV.s ⁻¹	33
Figura 4.3: Espectros de transmitância dos filmes de PMT dopados com BF ₄ ⁻ e ClO ₄ ⁻ , em seus estados (–) reduzido e (–) oxidado. Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN.....	34
Figura 4.4: Rotas de reações competitivas na eletropolimerização de tiofenos....	35
Figura 4.5: Voltamograma cíclico dos filmes de Nb ₂ O ₅ puro e dopado com 0,2 mol% de Li ⁺ . Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN, v = 50 mV.s ⁻¹	37

Figura 4.6: Espectros de transmitância dos filmes de Nb ₂ O ₅ puro e dopado com 0,2 mol% de Li ⁺ em seus estados (—) reduzido e (—) oxidado. Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN.....	39
Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PMT, PEDOT e Nb ₂ O ₅ . v = 50 mV.s ⁻¹ , eletrólito LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN.....	41
Figura 4.8: Representação esquemática do processo redox do PMT: a) desdopado (vermelho) e b) dopado (azul).....	42
Figura 4.9: Estrutura química do poli(3,4-etilenodióxitiofeno), PEDOT, e de seu contra íon poli(estireno sulfonato), PSS.....	42
Figura 4.10: Imagens de: A) PMT, B) PEDOT e C) Nb ₂ O ₅ através de MEV (1) e MFA em 3D (2).....	45
Figura 4.11: Espectros de transmitância dos filmes de (a) PMT, (b) PEDOT e (c) Nb ₂ O ₅ em seus estados (—) reduzido e (—) oxidado. Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN.....	47
Figura 4.12: Esquema genérico da obtenção do tempo de resposta durante uma espectrocronoamperometria.....	49
Figura 4.13: Respostas ópticas (abaixo) em λ = 650 nm durante duplo salto de potencial (acima) aplicado sobre os filmes de (a) PMT, (b) PEDOT e (c) Nb ₂ O ₅ . LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ / CH ₃ CN.....	50
Figura 4.14: Espectro dos primeiros dispositivos electrocrômicos construídos nas colorações (—) vermelha e (—) azul.....	56
Figura 4.15: Dispositivo electrocrômico em funcionamento: (a) -1,5 V e (b) +1,5 V (PMT vs PEDOT).....	58
Figura 4.16: Espectros de transmitância dos dispositivos electrocrômicos nas colorações (—) vermelha e (—) azul.....	59
Figura 4.17: Curvas de densidade de corrente e transmitância relacionadas ao 10 ^o salto duplo de potencial dos dispositivos electrocrômicos: a) PMT vs ITO, b) PMT vs PEDOT e c) PMT vs Nb ₂ O ₅	63
Figura 4.18: Curvas de densidade de corrente e transmitância relacionadas ao (—) 10 ^o , (—) 500 ^o e (—) 1000 ^o saltos duplo de potencial dos dispositivos electrocrômicos: a) PMT vs ITO, b) PMT vs PEDOT e c) PMT vs Nb ₂ O ₅	67
Figura 4.19: Variação da eficiência electrocrômica de (■) escurecimento e (■) clareamento para os dispositivos electrocrômicos após 1000 saltos de potencial..	68
Figura 4.20: Tempos de resposta para os processos de (■) escurecimento e (■) clareamento para os dispositivos electrocrômicos após 1000 saltos de potencial.....	70
Figura 4.21: Espectros gerados durante medida de memória óptica em λ = 650 nm, com os dispositivos electrocrômicos polarizados inicialmente em (—) -1,5 V, vermelho, e (—) +1,5 V (PMT vs CE), azul.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Densidades de carga anódica e catódica (Q_o e Q_r) dos filmes de PMT, PEDOT e Nb_2O_5 , e suas eficiências coulômbicas (EC), referentes aos voltamogramas da Figura 4.5.....	43
Tabela 4.2: Tempos de resposta (τ) da mudança de coloração dos filmes de PMT, PEDOT e Nb_2O_5 , referentes a saltos duplos de potencial.....	51
Tabela 4.3: Resultados obtidos das medidas espectroeletroquímicas dos dispositivos eletrocromicos.....	64

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletrocromicas de filmes de poli(3-metiltiofeno) (PMT), poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) depositados sobre ITO. PMT e PEDOT são polímeros condutores e o Nb_2O_5 pertence à classe dos materiais eletrocromicos inorgânicos, sendo que ambos apresentam variação da propriedade óptica quando submetidos a um campo elétrico. Os filmes de PMT foram obtidos através da síntese galvanostática, enquanto que os filmes de PEDOT e de Nb_2O_5 foram depositados por *spin-coating* a partir de uma suspensão, no caso do polímero, e de uma solução precursora obtida pelo método de Pechini, no caso do óxido. Os filmes tiveram suas espessuras medidas, apresentando valores em torno de 0,1 μm , e foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA), além das caracterizações eletroquímicas e ópticas. Uma segunda etapa do trabalho consistiu na montagem de dispositivos eletrocromicos usando estes materiais. Foram montados três dispositivos com diferentes combinações de eletrodos utilizando-se o eletrólito sólido polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) (P(EPI-OE)) + $LiClO_4$. O PMT foi empregado como eletrodo de trabalho e PEDOT, Nb_2O_5 ou ITO como contra eletrodo (CE). Os dispositivos apresentaram variações de coloração entre o vermelho e o azul, conforme o potencial aplicado, -1,5 ou +1,5 V (PMT vs CE), respectivamente. A variação de transmitância na região do visível ($\lambda = 650$ nm) foi obtida para os dispositivos polarizados nestes dois potenciais por técnica espectroeletroquímica. Os sistemas também foram caracterizados quanto à eficiência coulombica (EC), à eficiência eletrocromica (η), ao tempo de resposta, à durabilidade e à memória óptica. Os valores obtidos para esses parâmetros demonstraram a possibilidade de aplicações de todas as configurações de dispositivos eletrocromicos montados neste trabalho.

Palavras-chave: poli(3-metiltiofeno), poli(3,4-etilenodioxítiofeno), pentóxido de nióbio, dispositivo eletrocromico.

ABSTRACT

In this work, electrochromic properties of poly(3-methylthiophene) (PMT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and niobium pentoxide (Nb_2O_5) deposited films on ITO, were studied. PMT and PEDOT are conductor polymers and the Nb_2O_5 belongs to the inorganic electrochromic materials, and both categories present changes in the optical properties when submitted to an electric field. PMT films were obtained through the galvanostatic synthesis, whereas the PEDOT and Nb_2O_5 were deposited by spin-coating from suspension, in the polymer case, and from a precursor solution obtained by the Pechini method, in the oxide case. The films had their thicknesses measured, presenting values around 0,1 μm , and were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), beyond the electrochemical and optical characterizations. The second stage of this work consisted in building up electrochromic devices using these materials. Three devices have been assembled with different arrangements of electrodes using poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) (P(EPI-OE)) + LiClO_4 as polymeric solid electrolyte. The PMT was employed as working electrode and PEDOT, Nb_2O_5 or ITO as counter electrode (CE). The devices presented coloration changes from red to blue, in response to the applied potential, -1.5 or +1.5 V (PMT vs. CE), respectively. The transmittance variation in the visible region ($\lambda=650$ nm) is carried out for the devices that were polarized in these two potentials by spectroelectrochemical technique. The systems were also characterized as for coulombic efficiency (EC), electrochromic efficiency (η), response time, cycle life and optical memory. The values obtained for these parameters showed the possibility of applications of all the electrochromic devices configurations assembled in this work.

Key words: poly(3-methylthiophene) (PMT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene), niobium pentoxide, electrochromic device.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Eletrocromismo e dispositivos eletrocromicos

Muitos materiais produzidos pela indústria moderna possuem a propriedade de mudar sua coloração de forma reversível a partir de algum estímulo físico, tal como, quando expostos à luz visível ou ultravioleta, quando sofrem uma variação de temperatura, pela variação da pressão ou através de algum estímulo elétrico. Esta propriedade de alteração na cor do material é chamada de cromismo, e recebe um nome específico de acordo com a origem do estímulo físico que ocasiona esse efeito, tal como fotocromismo, termocromismo, barocromismo ou eletrocromismo. Dentre todos esses processos, o eletrocromismo é a propriedade que tem o maior interesse tecnológico, sendo que, os materiais que apresentam esta característica são chamados de eletrocromicos ¹. Define-se um material eletrocromico como aquele que tem sua coloração alterada de maneira persistente, mas reversível, por uma reação eletroquímica de oxirredução. Entre os materiais eletrocromicos mais estudados podem-se citar os filmes de óxidos de metais de transição, o azul da Prússia, alguns derivados de cianinas, viológenos e os polímeros condutores ².

Dentro da classe dos materiais que apresentam a propriedade de eletrocromismo, os que exibem bom contraste óptico entre seus diferentes estados de coloração e uma velocidade rápida de resposta para a mudança de coloração são bons candidatos para uso em dispositivos eletrocromicos ³. Um dispositivo eletrocromico é essencialmente uma célula eletroquímica na qual o eletrodo eletrocromico é separado do contra-eletrodo por um eletrólito líquido ou sólido transparente, e a mudança de coloração ocorre pela carga/descarga da célula eletroquímica pela aplicação de um potencial. Materiais que se tornam coloridos

quando oxidados são chamados de materiais eletrocromicos anódicos e aqueles que se tornam coloridos quando são reduzidos são chamados de materiais eletrocromicos catódicos, sendo que existem alguns materiais que podem apresentar coloração catódica e anódica. Em um dispositivo eletrocromico, o contra-eletrodo pode ser opticamente passivo ou eletrocromicamente complementar. Neste último caso, quando um dos eletrodos se oxida o outro é reduzido e seus estados coloridos e descoloridos coincidem. De acordo com a terminologia usada para a construção de um dispositivo eletrocromico, nestes sistemas o eletrodo de trabalho é chamado de eletrodo primário e o contra eletrodo de eletrodo secundário ⁴.

Para poderem ser utilizados, estes materiais eletrocromicos são depositados sobre eletrodos opticamente transparentes (EOT), sendo que os mais utilizados são o óxido de índio e estanho (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Estes semicondutores são depositados na forma de um filme fino sobre vidro ou no caso do ITO, também sobre poli(tereftalato de etileno), conhecido como PET, para aplicação em sistemas flexíveis. Um dispositivo eletrocromico é esquematizado na Figura 1.1.

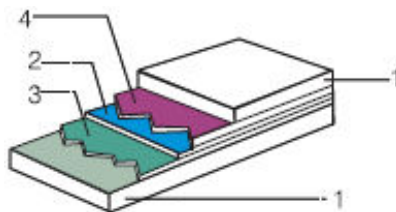


Figura 1.1: Esquema de um dispositivo eletrocromico: 1) eletrodos opticamente transparentes (EOT), 2) eletrólito (líquido ou polimérico) e 3 e 4) materiais eletroativos (um deles pode ser apenas EOT).

Várias aplicações têm sido propostas para os dispositivos eletrocromáticos, sendo que as mais visadas estão na área de arquitetura, onde eles podem ser usados como janelas eletrocromáticas para controlar a luminosidade e a troca de calor com o ambiente externo, como clarabóias decorativas, vidros privativos ou de divisórias. Os dispositivos eletrocromáticos também encontram aplicação na indústria automotiva como tetos solares, espelhos retrovisores, vidros ou pára-brisas e em outros setores tecnológicos como na construção de mostradores ópticos do tipo *displays* e óculos eletrocromáticos.^{5, 6, 7} Todas essas aplicações podem ser divididas em três categorias principais: janelas, espelhos e displays. A Figura 1.2 ilustra o princípio de funcionamento desses três tipos de dispositivos eletrocromáticos.

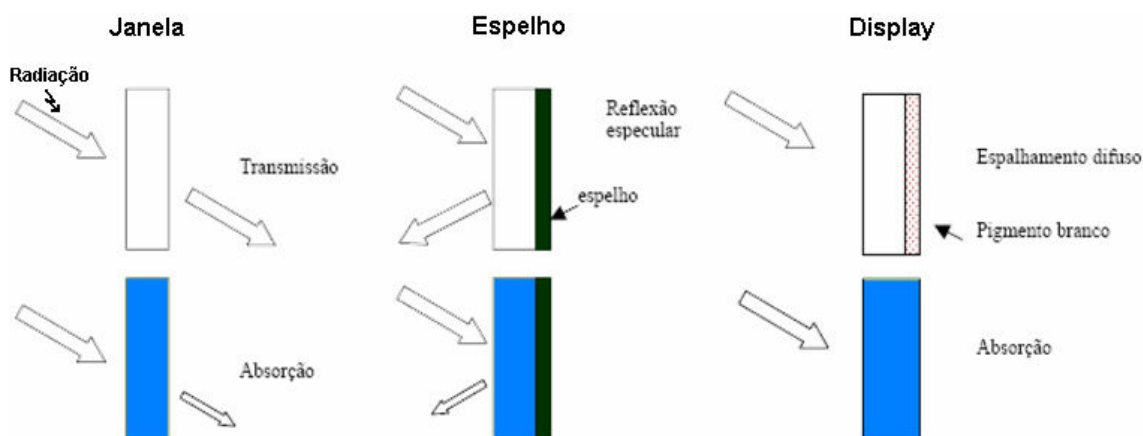


Figura 1.2: Princípios de funcionamento dos três tipos de dispositivos: janelas, espelhos e displays.

As janelas eletrocromáticas têm como função principal modular ou diminuir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo desta forma o consumo de energia elétrica gasta com lâmpadas e ar condicionado. O espelho eletrocromático funciona de modo a atenuar a intensidade luminosa por ele refletida, e que no caso da aplicação automotiva

oferece mais segurança ao motorista para dirigir, evitando ofuscamento de sua visão. No caso do display o princípio de funcionamento é semelhante ao espelho, sendo que neste caso a radiação que nele incide se reflete de modo difuso e o material eletrocromico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este possa ser utilizado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos.

Para a operação eficiente de um dispositivo eletrocromico é necessário que alguns parâmetros sejam considerados: *i)* alta eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre variação óptica e variação de carga melhor a eficiência eletrocromica do sistema, *ii)* memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico, *iii)* tempo de resposta curto, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico e *iv)* boa estabilidade e durabilidade ⁸. É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo, mas, continuamente são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, novos materiais e componentes para os dispositivos.

A principal técnica para se estudar os materiais eletrocromicos é a espectrocronoamperometria, que permite o acompanhamento simultâneo das variações de corrente e de transmitância produzidas pela aplicação de uma diferença de potencial. A caracterização e a evolução dos parâmetros eletrocromicos em um dispositivo ou em um único eletrodo eletrocromico podem ser feitas usando esta técnica *in situ* ³. Alguns dos parâmetros eletrocromicos podem estar relacionados com o tipo de eletrólito utilizado para a montagem do dispositivo. Em geral os dispositivos montados com eletrólito líquido possuem melhores

propriedades que os montados com eletrólito sólido, porém os de eletrólito líquido têm suas limitações de uso devido, por exemplo, à dificuldade existente no processo de selagem do dispositivo.

1.2 – Teoria de bandas para semicondutores

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

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

Uma outra forma de se afetar as características elétricas e ópticas de um semicondutor ocorre através da adição de impurezas no sistema, processo este, que

recebe o nome de dopagem. A função dos dopantes é a de gerar novos níveis de energia, sem, entretanto, modificar a estrutura do semicondutor. Por esta razão, os dopantes devem sempre ser adicionados em baixas concentrações. Um semicondutor dopado é denominado semicondutor extrínseco, podendo ser do tipo **n**, quando o átomo dopante tem um excesso de elétrons de valência em relação ao semicondutor, ou pode ser do tipo **p**, quando o dopante possui menor número de elétrons de valência do que o semicondutor. Na dopagem tipo n são gerados níveis de energia próximos à BC, enquanto que na dopagem tipo p os níveis energéticos criados localizam-se próximos à BV. Em qualquer uma das situações ocorre uma diminuição no “*band gap*” e conseqüentemente alteração das propriedades do semicondutor^{9, 10}.

Um exemplo de material com características semicondutoras são os polímeros condutores. Nesses materiais as propriedades ópticas e eletrônicas estão relacionadas com o processo de dopagem e/ou desdopagem do polímero, onde defeitos eletrônicos são introduzidos através da adição de impurezas na estrutura do material. O processo de dopagem através da oxidação do polímero introduz cátions radicais chamados *polarons* em sua estrutura, os quais são os portadores de carga majoritários que possuem spin $\frac{1}{2}$ e carga $1e$ ¹¹. Quando esses polarons estão associados a uma distorção da rede, surgem estados eletrônicos localizados no “*band gap*”, também chamados estados polarônicos. Quando um segundo elétron é removido do polaron surge um par de cargas semelhantes e termodinamicamente mais estáveis chamadas bipolarons, que possuem spin zero e carga $2e$, as quais estão diretamente associadas a uma forte distorção local da rede do polímero. A introdução desses novos estados no “*band gap*”, com o processo de dopagem, é a

principal razão para as variações nas propriedades ópticas dos polímeros condutores e isto causa o fenômeno de eletrocromismo desses materiais. A Figura 1.3 mostra um esquema representativo da evolução da estrutura de banda em um polímero condutor.

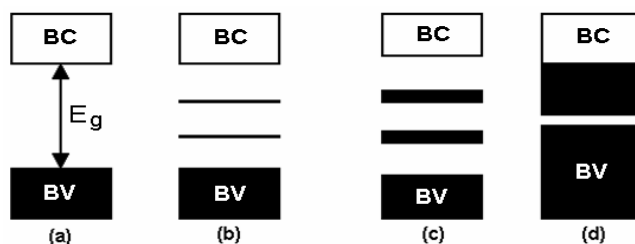


Figura 1.3: Esquema representativo da estrutura de bandas: a) polímero condutor no estado desdopado; b) baixo grau de oxidação com polarons; c) grau moderado de oxidação com bipolarons; d) grau completamente oxidado (hipotético) com comportamento metálico ¹².

1.3 - Polímeros condutores

A classe dos materiais poliméricos engloba um grande número de substâncias, algumas de ocorrência natural e outras sintéticas. As características físicas desses materiais são bem variáveis, sendo possível obter polímeros sintéticos leves e flexíveis. Este fato, levou vários cientistas, por volta de 1950, a estudarem a possibilidade de tornar esses materiais condutores como os metais a partir da incorporação de cargas condutoras em suas estruturas. A verdadeira descoberta dos polímeros condutores se deu em 1977, quando Shirakawa, MacDiarmid e Heeger observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento da condutividade do polímero ¹³.

Esses pesquisadores foram os ganhadores do Prêmio Nobel de Química em 2000, devido à descoberta de uma nova classe de materiais poliméricos ^{14, 15}. O requisito fundamental para a condução em polímeros é a existência de uma cadeia

de duplas ligações conjugadas. Entretanto, essa condição não é suficiente, pois a condução é obtida pela introdução de uma deficiência ou excesso de elétrons π na cadeia conjugada, o que foi chamado de dopagem intrínseca por analogia à inserção de elétrons ou buracos nos semicondutores inorgânicos tridimensionais. A Figura 1.4 apresenta a estrutura de alguns polímeros condutores que têm sido bastante estudados.

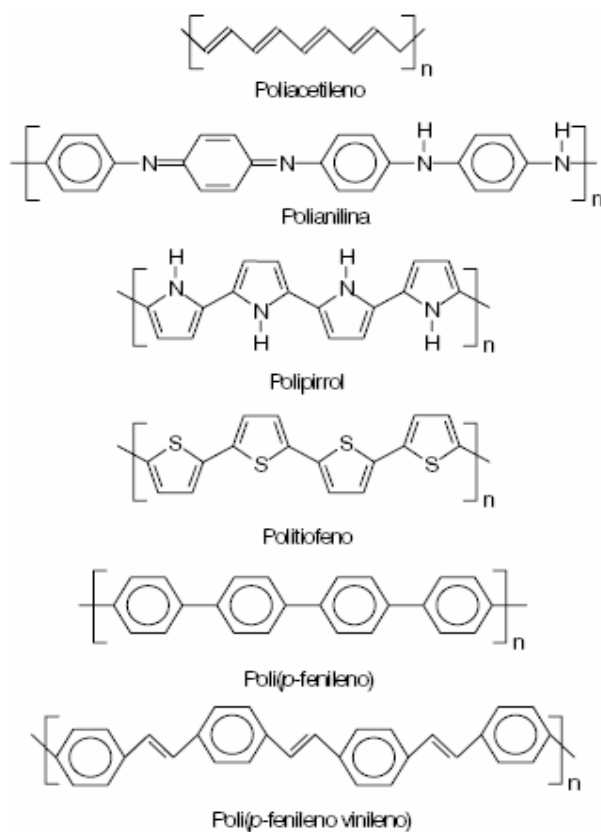


Figura 1.4: Estrutura de alguns polímeros condutores bastante estudados ¹³.

Os polímeros condutores podem ser produzidos através da síntese química ou eletroquímica. A síntese química é utilizada principalmente quando se deseja obter grandes quantidades de material, polímeros com um alto grau de regioregularidade em sua estrutura polimérica ou também quando se deseja a

polimerização de monômeros específicos presentes em uma solução. O método eletroquímico é o mais utilizado e o polímero é obtido a partir da oxidação anódica do monômero, em condições controladas. As vantagens desse tipo de síntese são a obtenção de um filme polimérico uniforme depositado sobre o eletrodo na sua forma oxidada e condutora, e sua propriedade elétrica que pode ser facilmente controlada pela dopagem eletroquímica ¹⁶. O estado final do polímero oxidado (dopado) é caracterizado pela presença de cargas positivas associadas a ânions ou contra-íons, que compensam essas cargas, ao longo da cadeia polimérica. O primeiro polímero condutor obtido eletroquimicamente foi o polipirrol, em 1979. Desde então, outros polímeros como polianilina, polifurano, politiofeno e seus derivados têm sido obtidos eletroquimicamente ¹³. A Figura 1.5 apresenta um mecanismo de síntese eletroquímica para polimerização de heterociclos de cinco membros, a qual é análoga à reação de acoplamento de compostos aromáticos.

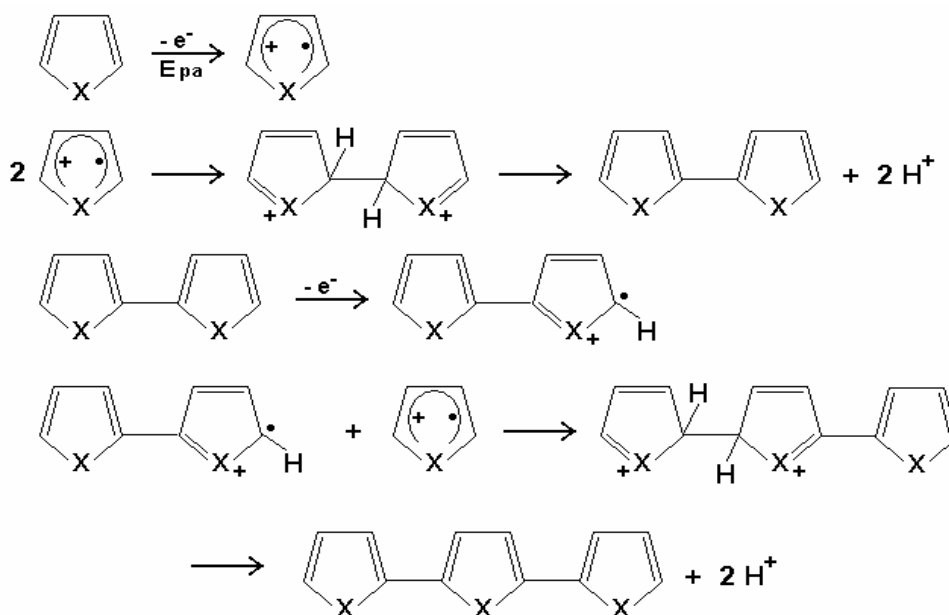


Figura 1.5: Mecanismo de eletropolimerização de heterociclos de cinco membros ¹⁶.

O processo de eletropolimerização se inicia a partir da oxidação do monômero a um cátion radical pela aplicação de um potencial anódico. Como a velocidade da reação de transferência de elétrons é muito mais rápida que a difusão do monômero do “*bulk*” da solução para as proximidades do eletrodo, a alta concentração de radicais é mantida próximo à superfície do eletrodo. Em uma segunda etapa ocorre o acoplamento $\alpha-\alpha'$ de dois radicais para produzir um dímero dihidro di-cátion, o qual formará um dímero pela perda de dois prótons e reorganização de sua estrutura aromática. O dímero formado é mais facilmente oxidado do que o monômero, e então este forma um dímero radical que pode reagir com outro dímero radical ou um cátion radical através de um acoplamento $\alpha-\alpha'$. A reação prossegue com a precipitação dos oligômeros formados sobre o substrato, quando a cadeia polimérica atinge um valor de solubilidade crítico e então o polímero se deposita sobre o substrato ^{16, 17}.

A eletropolimerização dos polímeros condutores envolve muitas variáveis experimentais como: solvente, concentração do monômero, tipo e concentração do eletrólito suporte, temperatura, natureza dos eletrodos e as condições elétricas utilizadas ^{12, 18}.

Uma característica muito interessante dos polímeros condutores é que sua condutividade elétrica pode ser alterada reversivelmente quando estes são submetidos a um processo redox, o qual é acompanhado da inserção de contra-íons na estrutura do polímero para garantir a eletroneutralidade do sistema. O processo de inserção desses contra-íons é chamado de dopagem, e existem dois tipos de dopagem: a do tipo-**p** onde ocorre a oxidação da cadeia polimérica acompanhada da inserção de ânions dopantes para contrabalancear a carga, e a dopagem do tipo-**n**

onde a cadeia polimérica é reduzida e cátions dopantes entram em sua estrutura. A dopagem do tipo-p é a mais comum ocorrendo na grande maioria dos polímeros, e a dopagem do tipo-n é mais difícil, pois necessita de eletrólitos não-aquosos estáveis em altos potenciais catódicos ¹⁹. No caso da dopagem tipo-p, quando um potencial externo é aplicado o polímero passa do estado reduzido (desdopado), com comportamento quase isolante, para o estado oxidado (dopado), com maior condutividade elétrica. A Figura 1.6 apresenta esquemas representativos dos dois tipos de dopagem nos polímeros.

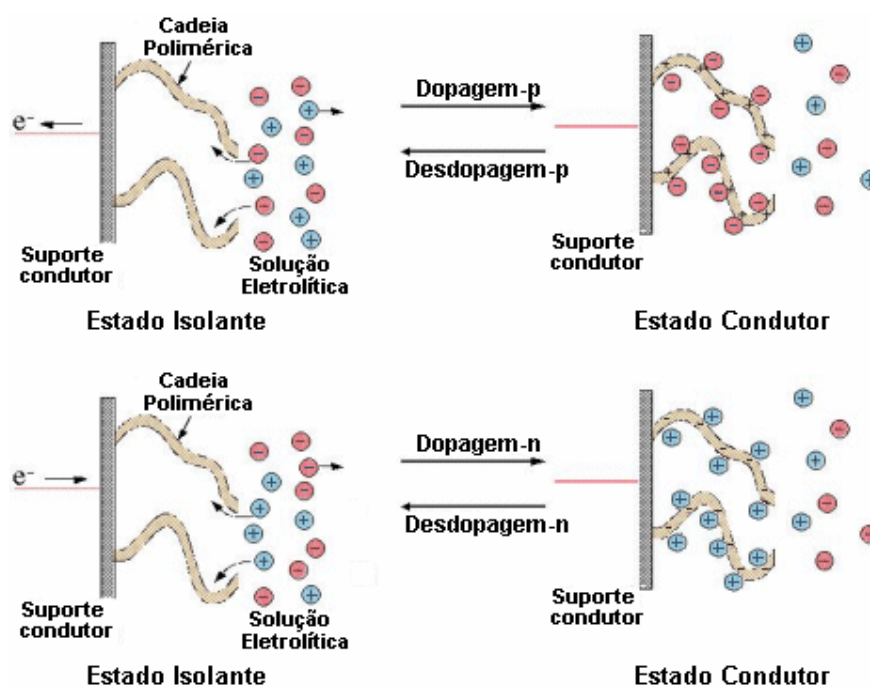


Figura 1.6: Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores ¹⁹.

As alterações na condutividade elétrica dos polímeros condutores são acompanhadas por modificações nas suas propriedades elétricas e ópticas que são a base para a aplicação desses materiais como componentes ativos em dispositivos

optoeletrônicos, baterias, supercapacitores, diodos emissores de luz, dispositivos fotovoltaicos e dispositivos eletrocromicos^{3, 7, 20, 21, 22}.

Os politiofenos são geralmente eletrodepositados na presença de ânions como ClO_4^- , BF_4^- ou PF_6^- , associados a cátions de lítio ou tetra-alkilamônio. A natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, estrutura do polímero e as suas propriedades eletroquímicas^{23, 24}. Os politiofenos apresentam estabilidade no ambiente e variação reversível de coloração em função do potencial aplicado sobre os mesmos, propriedade esta, que é a base de materiais eletrocromicos. As propriedades eletrocromicas desses polímeros dependem da estrutura do monômero e das condições de síntese do polímero^{2, 25}. O politiofeno e seus derivados com grupo alkila substituído na posição 3 do anel aromático, como o poli(3-metiltiofeno), PMT, apresenta variação de coloração de vermelho, no estado desdopado para azul no estado dopado. No caso do poli(3,4-etilenodioxítiofeno), PEDOT, um polímero da família dos politiofenos bastante investigado atualmente^{26, 27}, sua coloração muda de azul escuro para quase transparente. No entanto, esse polímero é insolúvel, mas quando dopado com um polieletrólito (poli(estirenosulfonato)), PSS, torna-se uma dispersão aquosa^{28, 29}.

Os polímeros condutores podem ser repetidamente passados da sua forma isolante para condutora, pela aplicação de um potencial externo, com grande contraste na sua coloração, portanto, são materiais promissores para o uso em dispositivos eletrocromicos^{4, 20, 30}. O esquema da Figura 1.7 mostra os processos de dopagem e desdopagem tipo p e n para o politiofeno, através da oxirredução e intercalação de ânions (A^-) ou cátions (C^+) em sua estrutura.

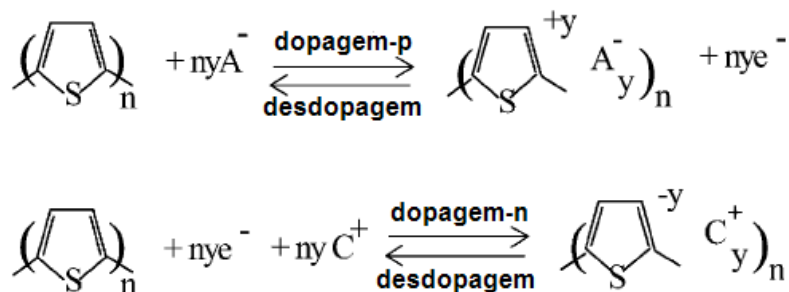


Figura 1.7: Esquema de dopagem do tipo p e n no politiofeno ³¹.

Pelo modelo de bandas, os polímeros com $E_g \geq 3,0$ eV são opticamente transparentes ou fracamente coloridos quando desdopados e fortemente coloridos no estado dopado. Ao contrário, polímeros com $1,5 \leq E_g \leq 2,0$ eV são fortemente coloridos quando desdopados e quando dopados absorvem fracamente no visível ³.

A coloração ou descoloração do filme de polímero condutor ou outro material eletrocromico, como os óxidos de metais de transição, descritos a seguir, depende do potencial aplicado entre os eletrodos. Esses materiais são definidos como materiais eletrocromicos anódicos ou catódicos em função do potencial no qual eles apresentam coloração ¹.

Atualmente, há dispositivos eletrocromicos baseados em polímeros condutores como materiais eletrocromicos complementares. De Paoli e cols. ^{32, 33, 34} prepararam dispositivos eletrocromicos totalmente poliméricos, usando eletrodos condutores transparentes, um eletrólito sólido polimérico e, como materiais eletrocromicos complementares, poli(o-metoxialinina) e PEDOT. Recentemente, as propriedades eletrocromicas do poli(3-metiltiofeno) e poli(3-octiltiofeno) foram comparadas e obteve-se resultados satisfatórios em relação aos seus contrastes de coloração ³⁵. Também foram estudadas as propriedades eletrocromicas de

derivados do politiofeno, como poli{3-[12-(p-metoxifenoxi)dodecil]tiofeno}, poli(12-MPDDT), e do poli(tiofeno-3-ácido acético), e constatou-se boa memória óptica para o estado reduzido de filmes finos destes polímeros ³⁶.

1.4 – Óxidos de metais de transição

O efeito eletrocromico em óxidos de metais de transição foi observado e descrito pela primeira vez, em 1969, no trióxido de tungstênio, WO_3 ². Deb observou que quando um campo elétrico intenso era criado por diferença de potencial em filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas esse material transparente e resistivo se tornavam azul escuro e menos resistivo ¹. O eletrocromismo nos óxidos inorgânicos está relacionado com a criação de centros de absorção óptica através da transferência de elétrons e cátions do eletrólito para o interior do óxido. Existem várias propostas para explicar o eletrocromismo em óxidos de metais de transição. O modelo mais aceito relaciona o fenômeno de eletrocoloração à formação de polarons. De acordo com esta proposta, os elétrons são transferidos para o íon metálico do óxido formando polarons, que absorvem fótons e transferem um elétron de um íon metálico reduzido para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido por *hopping* ³⁷. A estrutura ou a estequiometria desses materiais permite a intercalação de íons pequenos (M^+) como, H^+ e Li^+ , responsáveis juntamente com os elétrons pela mudança de coloração ³⁸.

O eletrocromismo de muitos óxidos de metais de transição na forma de filmes finos tem sido estudado, tal como em óxidos de irídio ³⁹, ródio ⁴⁰, rutênio ⁴¹, tungstênio ⁴², níquel ⁴³ entre vários outros, como os óxidos formados pelos

elementos destacados na Figura 1.8. Mas sem dúvidas o material dessa classe mais estudado é o WO_3 , o qual já tem sua estrutura e processo de coloração mais conhecidos ². Essas pesquisas têm sido direcionadas para propósitos de aplicação comercial, como protótipos de displays alfanuméricos, espelhos electrocrômicos e óculos, os quais já têm sido comercializados em alguns países ⁴⁴. As propriedades electrocrômicas desses materiais também podem ser estudadas juntamente com outros materiais electrocrômicos, tal como os polímeros condutores. Embora existam vários óxidos com propriedades electrocrômicas, a maioria deles apresentam um custo elevado e alguns necessitam de técnicas caras para que possam ser preparados na forma de filmes. Uma das motivações para a escolha do pentóxido de nióbio neste trabalho foi a disponibilidade do metal. O Brasil é detentor de mais de 90 % das reservas mundiais de nióbio, as quais encontram-se concentradas na região de Araxá em Minas Gerais.

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

■ Coloração Catódica
■ Coloração Anódica

Figura 1.8: Elementos mais estudados que formam óxidos electrocrômicos.

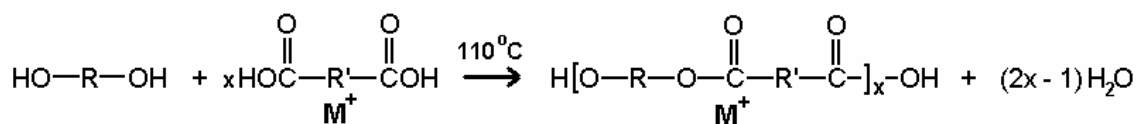
Filmes finos de pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , assim como o WO_3 , também apresentam excelentes propriedades electrocrômicas com rápida e reversível coloração quando íons Li^+ são inseridos em sua estrutura através de métodos

eletroquímicos, passando de transparentes (em sua forma oxidada) para azul-escuro (em sua forma reduzida), o que lhe caracteriza como um material electrocromico catódico. Contudo, têm-se observado uma forte dependência de suas propriedades eletro-ópticas, estruturais e morfológicas com o método de preparação ⁴⁵.

Há vários métodos de preparação de filmes óxidos metálicos como evaporação ⁴⁶, *sputtering* ⁴⁷, anodização ⁴⁸ e várias rotas sol-gel ^{45, 49, 50}. O método sol-gel, que consiste na hidrólise e condensação de precursores moleculares, tem atraído o interesse de cientistas de diversas áreas como química, física, engenharia e ciência dos materiais, pois além do baixo custo, a facilidade com que os materiais podem ser preparados, modificados e processados com alta qualidade óptica e estabilidade química, são uma alternativa no desenvolvimento de novos materiais para aplicações em catálise, sensores químicos e eletroquímica do estado sólido ⁵¹. As propriedades como cristalização, porosidade e microestrutura dos filmes de óxidos de metais de transição são fortemente dependentes da técnica e condições de preparo dos filmes, como já mencionado anteriormente. Os óxidos de metais de transição, preparados por este método, se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos e térmicos. No entanto, segundo Zoppi e Mortean ⁵⁰, algumas propriedades dos óxidos preparados pelo método sol-gel, como o electrocromismo, ainda devem ser mais investigadas.

O método do complexo polimerizado, criado por Pechini ⁵², é um processo sol-gel modificado e tem sido bastante utilizado para a preparação de filmes de óxidos metálicos, pois proporciona a formação de filmes porosos homogêneos e com grande área superficial específica. Este processo envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α -hidroxicarboxílicos) para formar quelatos com vários

cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Desse modo, a resina retém estes cátions de maneira homogênea e pode ser calcinada a baixas temperaturas para produzir óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente. A reação abaixo representa a reação de poliesterificação de um citrato metálico com um glicol:



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

Faria e Bulhões ⁵³, em trabalho inédito, empregaram o método de Pechini como uma rota alternativa e tão eficiente quanto os métodos sol-gel convencionais na preparação de filmes eletrocromicos de Nb₂O₅. Em trabalhos subseqüentes, Rosário e Pereira ⁵⁴, usando o mesmo método em estudos das condições de preparação de filmes finos de pentóxido de nióbio observaram que quando esses filmes são preparados a temperaturas de queima acima de 550 °C a estrutura cristalina do Nb₂O₅ evolui para a fase ortorrômbica, a qual favorece o processo de intercalação e coloração dos sítios eletrocromicos no óxido.

A dopagem em óxidos de metais de transição também tem sido empregada amplamente com os mais diversos dopantes, a fim de melhorar algumas de suas propriedades. Estudos eletrocromicos realizados com filmes de Nb₂O₅ dopados com diferentes cátions, tais como Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺ e Mo⁴⁺ em proporções pequenas,

próximas a 0,1 e 0,2 mol%, mostram um melhoramento dos processos relacionados às propriedades electrocrômicas do filme^{55, 56, 57}.

Filmes de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ durante sua preparação também tem mostrado bons resultados nas propriedades electrocrômicas, principalmente relacionadas ao aumento do processo cinético de coloração e também na reversibilidade electrocrômica^{58, 59}.

1.5 - Eletrólitos sólidos poliméricos

Assim como existe o fenômeno de condutividade eletrônica em sólidos condutores, também existe a condutividade iônica em soluções eletrolíticas líquidas ou até mesmo em alguns polímeros sólidos. Em todo sistema eletroquímico é necessária a existência de um meio eletrolítico, e em alguns casos existe a necessidade, por fatores operacionais, da utilização de eletrólitos poliméricos, como é o caso de dispositivos electrocrômicos. Entretanto, algumas propriedades do eletrólito devem ser tomadas em conta, tal como a sua resistência elétrica, que tem grande interferência na eficiência final do produto.

Os eletrólitos sólidos poliméricos podem ser divididos em três categorias:

- Polímeros intumescidos com eletrólito líquido, que possuem alta condutividade iônica mas, mantém os problemas de vazamento e evaporação como nos eletrólitos líquidos;

- Polímeros com cátions ou ânions presos na estrutura polimérica, que possuem baixa condutividade iônica por causa da baixa mobilidade das cargas;

- Uma mistura de um sal com um polímero com capacidade de solvatar íons, formando um eletrólito sólido e seco e com valores de condutividade iônica aceitáveis para o uso em dispositivos eletroquímicos. Também os problemas de vazamento ou evaporação são inexistentes e podem ser utilizados em aplicações comerciais.

Quando usados em capacitores e baterias, os eletrólitos poliméricos devem possuir além de boa condutividade iônica ($\geq 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) boa estabilidade mecânica, uma vez que eles também devem agir como separador e isolante entre o ânodo e cátodo. Em dispositivos eletrocromáticos além de boa condutividade o eletrólito polimérico também deve ser opticamente transparente.

O poli(óxido de etileno), PEO, é o polímero mais utilizado para preparação de eletrólito polimérico. A sua matriz polimérica é uma das melhores para comportar sais de metais alcalinos (tal como LiClO_4) por causa do alto caráter de base de Lewis dos átomos de oxigênio presentes em seu poliéter. Resultados de condutividade obtidos a partir de PEO amorfo contendo LiClO_4 chegam a ordem de 10^{-3} a $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e entre 10^{-6} a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ em temperatura ambiente ¹⁹.

Várias hipóteses têm sido propostas para explicar a movimentação iônica na estrutura do PEO, sendo que uma delas trata da ocorrência da condutividade iônica na fase amorfa dos eletrólitos poliméricos. Desta forma, havendo um aumento da fase amorfa do PEO também haveria uma menor barreira energética para o movimento segmentar do eletrólito polimérico e, portanto, haveria uma melhor coordenação dos íons Li^+ com o oxigênio da estrutura do PEO. O transporte dos cátions dentro da estrutura polimérica do eletrólito pode ser descrito como o movimento entre os sítios complexados combinados ao movimento da cadeia da

matriz do PEO. Também pode ocorrer o transporte iônico através de um mecanismo conhecido como *roll-on*, onde o cátion é coordenado a vários átomos de oxigênio do poliéster e as ligações se rompem permitindo a fuga do cátion no sentido de seu movimento, então reconstituindo a ligação. A Figura 1.9 apresenta um esquema do mecanismo de transporte iônico do íon Li^+ na matriz do PEO.

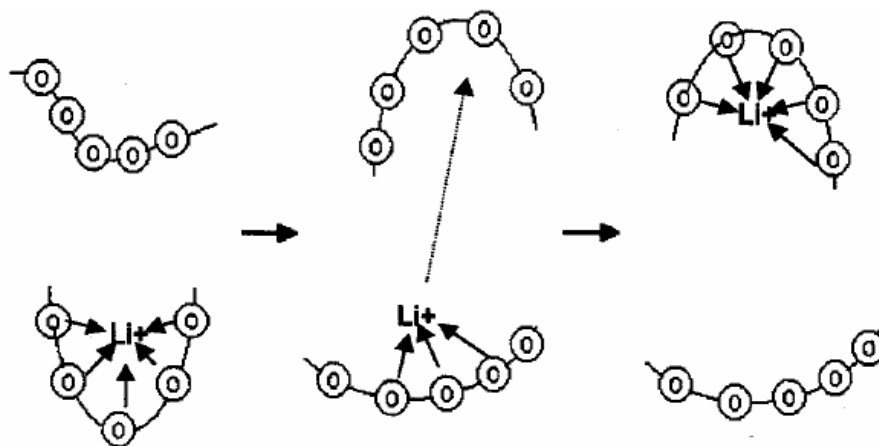


Figura 1.9: Representação esquemática do mecanismo de transporte iônico no eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) com sais de lítio ⁶⁰.

Embora a condutividade do PEO seja boa em temperaturas altas (100 °C), para muitas das aplicações em temperatura ambiente é necessário um eletrólito com maior condutividade iônica. Uma alternativa que alguns pesquisadores estão utilizando para isso é misturar polímeros acrílicos ao PEO, de maneira a produzir blends ⁶¹. Quando o PEO está na forma de blenda, essa apresenta um menor grau de cristalinidade e uma fase amorfa altamente flexível, o que gera uma melhora no efeito de transporte iônico dos seus grupos polares. O elastômero co-polimérico formado por óxido de etileno e epícloridrina, conhecido como poli(epícloridrina-co-óxido de etileno), P(PEI-OE), apresenta baixa cristalinidade e boa condutividade a temperatura ambiente, dependendo de sua composição ⁶².

Objetivando a aplicação nos mais diversos tipos de dispositivos, as propriedades dos eletrólitos sólidos poliméricos têm sido estudadas. De Paoli e cols.^{62, 63, 64} estudaram a condutividade iônica do copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EPI-OE) (Hydrin C[®]), na presença de LiClO₄, o qual apresentou em temperatura ambiente um valor na ordem de 10⁻⁶ S.cm⁻¹. Também, experimentos de voltametria cíclica mostraram que o P(EPI-OE) possui uma ampla janela de estabilidade eletroquímica (4,0V), na qual o material pode trabalhar sem a degradação ou perda de sua condutividade. Esses fatores juntamente com sua transparência possibilitam sua utilização como eletrólito sólido polimérico em vários dispositivos, tal como nos eletrocromáticos.

2 – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi montar dispositivos eletrocromicos constituídos com poli(3-metiltiofeno) (PMT), como material principal de coloração anódica e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) ou pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como materiais eletrocromicos secundários de coloração catódica.

Para tal objetivo, foi estudada e melhor condição de síntese dos filmes de PMT, e de deposição de filmes de PEDOT e Nb_2O_5 . Foram investigadas as propriedades eletroquímicas e eletrocromicas desses materiais individualmente e dos dispositivos com eles montados.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes e materiais utilizados:

- Acetonitrila, CH₃CN - HPLC: (Baker);
- 3-metiltiofeno, C₅H₆S: (Aldrich);
- Tetrafluorborato de tetrametilamônio, (CH₃)₄NBF₄: (Aldrich);
- Perclorato de lítio, LiClO₄: (Aldrich);
- Suspensão aquosa de poli(3,4-etilenodióxítiofeno)/poli(estirenosulfonato),
 $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})-]_m[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^{-0.33n}/[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}]^{0.33+}]_n$: (Sigma-Aldrich);
- Ácido cítrico anidro, C₆H₈O₇: (Synth);
- Etileno glicol, C₂H₆O₂: (Mallinckrodt);
- Oxo-tris(oxalato)niobato de amônia e hidrogênio,
(NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O): (CBMM);
- ITO, Óxido de estanho-índio em lamina de vidro: (Delta Technologies), R_s
= 8 a 12 Ω/□, 0,7 e 1,1 mm de espessura;
- Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), [-OCH₂CH₂-]_n[-OCH₂CH(CH₂Cl)-]_m:
Hydrin-C[®] (Dayso Co. Ltd.);
- Tetrahidrofurano (THF), C₄H₈O: (Carlo Erba);
- Gama-Butirolactona, C₄H₆O₂: (99 %): (Aldrich);

Antes de ser utilizado, o ITO fornecido em lâminas grandes (5 x 7,5 cm) foi cortado em pedaços de 1 x 2,5 cm e lavado em solução de detergente extran 5 % (v/v) em ultra-som durante 20 minutos.

A acetonitrila foi destilada com CaH_2 e o THF com CaH_2 e $\text{Na}_{(s)}$ antes de serem utilizados. Os outros reagentes foram usados conforme recebidos.

3.2 - Síntese eletroquímica do poli(3-metiltiofeno), PMT:

A síntese do PMT foi realizada via eletroquímica em uma célula de vidro de um compartimento com tampa de nylon, igual ao desenho da Figura 3.1, utilizando-se ITO suportado em vidro (0,7 mm) como eletrodo de trabalho (ET) com uma área ativa de $2,5 \text{ cm}^2$, um fio de platina (0,5mm de diâmetro) dobrado circularmente como contra-eletrodo (CE), um fio de prata (1 mm de diâmetro) como eletrodo de pseudo-referência (ER) e solução de síntese composta pelo monômero 3-metiltiofeno $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e eletrólito tetrafluorborato de tetrametilamônio ($(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila. O modo de síntese foi galvanostático, utilizando-se uma densidade de corrente de $3,7 \text{ mA.cm}^{-2}$, e a espessura do filme de PMT foi controlada pela quantidade de carga consumida para a eletropolimerização. O PMT foi depositado numa área de $2,0 \text{ cm}^2$. O equipamento utilizado para a síntese foi um Potenciostato Galvanostato PGSTAT 30 da Autolab.

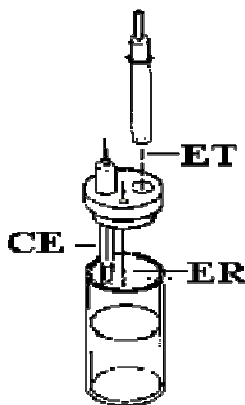


Figura 3.1: Célula eletroquímica e eletrodos.

3.3 - Preparação do filme de poli(3,4-etilenodioxifenol), PEDOT:

Para preparar o filme de PEDOT, foram depositados 15 μL da suspensão aquosa de poli(3,4-etilenodioxifenol)/poli(estirenosulfonato) PEDOT/PSS, sobre ITO (0,7 mm). A suspensão foi espalhada por “*spin-coating*” (730 rpm / 5 min.) numa área de 2 cm^2 . O spin-coater utilizado para a deposição foi construído no Depto. de Química/UFPR. Para secagem do filme formado, este foi levado à estufa e aquecido a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 120 min.

3.4 - Síntese do Nb_2O_5 , pelo método do complexo polimerizado (Pechini):

A preparação da resina precursora de Nb_2O_5 foi realizada através da dissolução de ácido cítrico em etileno glicol na proporção AC/EG = 1:4 sob agitação e temperatura de 70 $^{\circ}\text{C}$, com posterior adição do complexo de nióbio oxotris(oxalato)niobato de amônia e hidrogênio, $(\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ na proporção de AC/Nb = 10:1, em razão molar. Para a dopagem adicionou-se LiClO_4 ao etileno glicol, com concentração de 0,2 mol% em relação ao precursor de nióbio ($\text{LiClO}_4/\text{Nb} = 1:500$). A deposição da resina sobre ITO (1,1 mm) foi feita por “*spin-coating*” (730 rpm / 15 min.) numa área de 2 cm^2 . Após a deposição as amostras foram tratadas termicamente em uma mufla “EDG 18003P” a 110 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min e 600 $^{\circ}\text{C}$ por 60min, numa rampa de temperatura com velocidade de 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como apresentado na Figura 3.2.

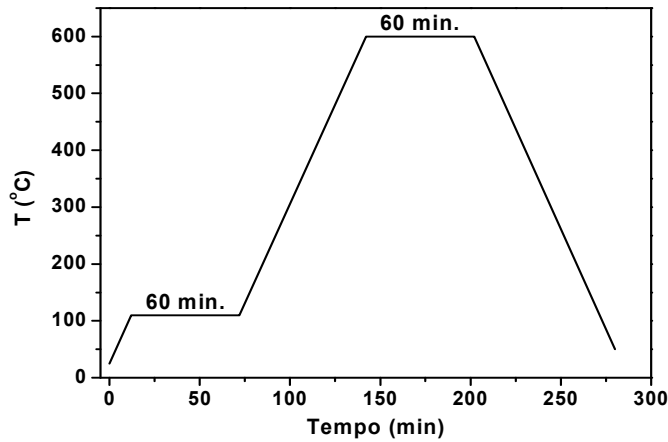


Figura 3.2: Tratamento térmico utilizado para preparação dos filmes de Nb₂O₅.

O procedimento de deposição da resina sobre o ITO é mostrado na Figura 3.3.

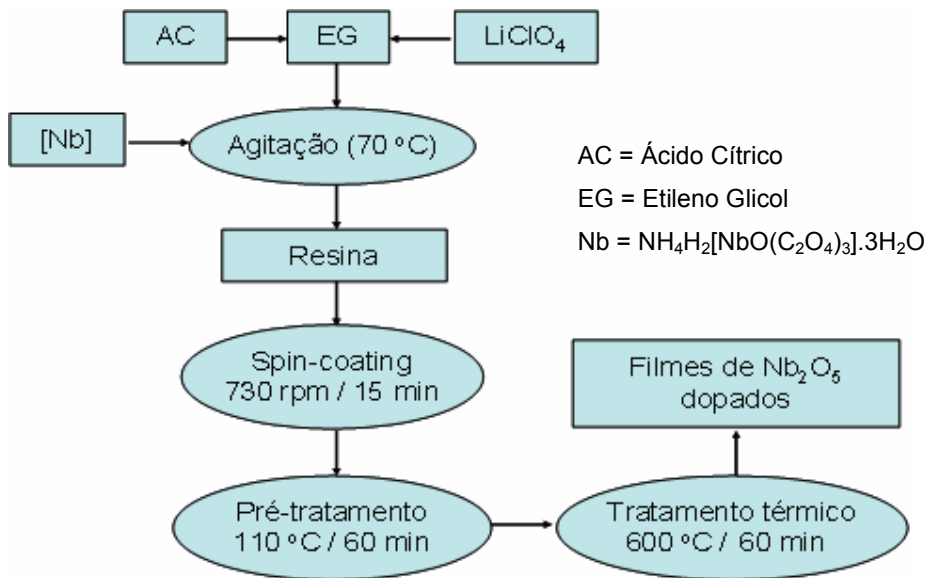


Figura 3.3: Preparação de filmes de Nb₂O₅ dopado com Lítio pelo método de Pechini.

3.5 - Preparação do eletrólito polimérico:

O eletrólito polimérico foi preparado pela dissolução de 0,30 g de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EPI-OE) 84-16, e 0,045 g de LiClO₄ (15 %

m/m) em 5,0 mL de THF sob constante agitação em temperatura ambiente. A seguir foi adicionado 270 μL de gama-butirolactona (100 % m/m), utilizado como plastificante, e manteve-se em agitação por aproximadamente 30 minutos. A solução viscosa resultante foi armazenada em frasco fechado dentro de dessecador.

3.6 - Montagem dos dispositivos sólidos:

Antes de iniciar o processo de montagem dos dispositivos, os filmes eletrocromicos foram submetidos a ciclagem por voltametria cíclica e então polarizados em solução eletrolítica de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila. O PMT foi reduzido aplicando-se um potencial constante (E vs Ag) de $-0,2 \text{ V}$ por 30 s, o PEDOT foi oxidado aplicando-se um potencial de $+0,8 \text{ V}$ por 30 s e o Nb_2O_5 oxidado a um potencial de $+0,5 \text{ V}$ por 60 s, potenciais onde os materiais se encontram desdopados. Após esse processo os filmes foram lavados em acetonitrila para remoção do sal eletrolítico de suas superfícies e foram secos em estufa ($50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Um volume de $100 \mu\text{L}$ de eletrólito polimérico foi espalhado uniformemente com o auxílio de uma micropipeta sobre a superfície de cada um dos filmes eletrocromicos, e então se esperou aproximadamente 2 horas para evaporação parcial do solvente com o filme apoiado em uma superfície nivelada na posição horizontal e protegido por uma cápsula de vidro. O dispositivo foi montado unindo-se os eletrodos, conforme representado na Figura 3.4. A espessura do eletrólito foi controlada com o auxílio de fita adesiva de $130 \mu\text{m}$ de espessura e $2,5 \text{ mm}$ de largura colada nas bordas superior e inferior dos eletrodos a serem pressionados. O dispositivo, pressionado por um grampo, foi colocado em dessecador ambientado com vapor de THF por 30 horas.

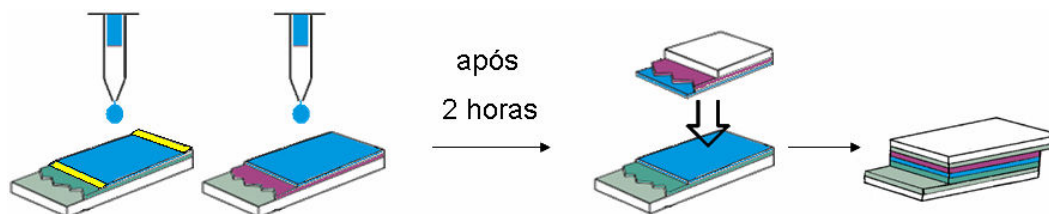


Figura 3.4: Representação do processo de montagem dos dispositivos electrocromicos.

Os dispositivos montados obedeceram as seguintes configurações:

ITO | PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | ITO

ITO | PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | PEDOT | ITO

ITO | PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | Nb₂O₅ | ITO

3.7 - Caracterização dos filmes:

Para as caracterizações eletroquímica e espectroeletroquímica dos filmes electrocromicos individualmente, foi utilizada solução eletrolítica de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ em acetonitrila, um fio de platina como CE, um fio de prata como pseudo-referência (ER) e o filme electrocromico sobre ITO como ET. A caracterização eletroquímica dos filmes foi feita por voltametria cíclica. Na caracterização espectroeletroquímica foi utilizada uma célula de vidro (volume ≈ 5 mL) com janelas planas e paralelas, como representada na Figura 3.5, a qual foi acoplada no espectrofotômetro UV-vis da “FEMTO 800XI”, tomando-se o cuidado de posicionar os eletrodos metálicos de modo que o feixe de luz atravessasse apenas o eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato possibilitando a aplicação dos potenciais desejados sobre os filmes e o simultâneo monitoramento de seus espectros. Com esse arranjo foram obtidos espectros dos filmes polarizados em seus diferentes

estados de coloração na região do Uv-vis (350 a 800 nm) e também espectros cinéticos em λ fixo durante repetidos saltos de potencial, de modo a promover constante alteração entre os estados de coloração dos filmes.

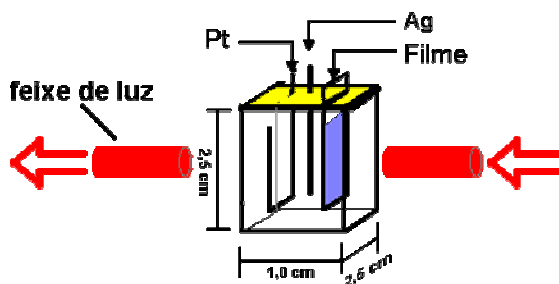


Figura 3.5: Célula eletroquímica utilizada para caracterização óptica dos filmes.

A espessura dos filmes foi medida com o auxílio de um perfilômetro “Dektak 3” da Veeco Instruments, onde foram feitos riscos sobre a superfície dos filmes e o valor da espessura foi determinado pelo degrau formado entre o risco e a camada de filme.

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um “JEOL-JSM-6306LZ Scanning Electron Microscopy” e microscopia de força atômica (MFA) utilizando um “Shimadzu Modelo FPM-9500J3”. Para as medidas de MEV os filmes de PMT, PEDOT e Nb_2O_5 foram previamente metalizados com ouro.

3.8 - Caracterização dos dispositivos:

Para a caracterização dos dispositivos, estes também foram adequadamente adaptados no espectrofotômetro de modo que o feixe de luz os atravessasse paralelamente. O eletrodo com PMT foi conectado como ET e o eletrodo secundário (filme electrocromico complementar ou ITO) recebeu simultaneamente as conexões

de CE e ER do potenciostato. Foram obtidos espectros (350 a 800 nm) dos dispositivos polarizados em seus diferentes estados de coloração, e monitorada a variação óptica com λ fixo durante a aplicação de duplos saltos de potencial.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 - Síntese dos filmes eletrocromicos:

4.1.1 - Poli(3-metiltiofeno):

Os filmes de PMT foram depositados sobre ITO, na sua forma condutora de coloração azul, e apresentaram boa aderência e homogeneidade. A deposição ocorreu galvanostaticamente com a aplicação de uma densidade de corrente constante ($j = 3,7 \text{ mA.cm}^{-2}$), controlando-se o tempo de síntese (s) a fim de se obter a densidade de carga (mC.cm^{-2}) desejada. A curva obtida durante a síntese galvanostática do PMT sintetizado na presença do ânion BF_4^- é mostrada na Figura 4.1. Durante o seu processo inicial de polimerização observa-se um aumento no valor do potencial até 2,1 V (vs Ag), o qual é produzido pelo carregamento da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução. Em seguida, a curva cronopotenciométrica tende rapidamente a estabilizar em uma faixa média de potencial de 1,9 V. Esse potencial inicial maior é necessário para que ocorra a subsequente oxidação dos monômeros 3-metiltiofeno que se encontram na fase solução próximos ao eletrodo, formando oligômeros. Imediatamente a seguir o potencial tende a diminuir e há um processo de nucleação instantânea na superfície do eletrodo, ocorrendo então o crescimento do filme polimérico ⁶⁵.

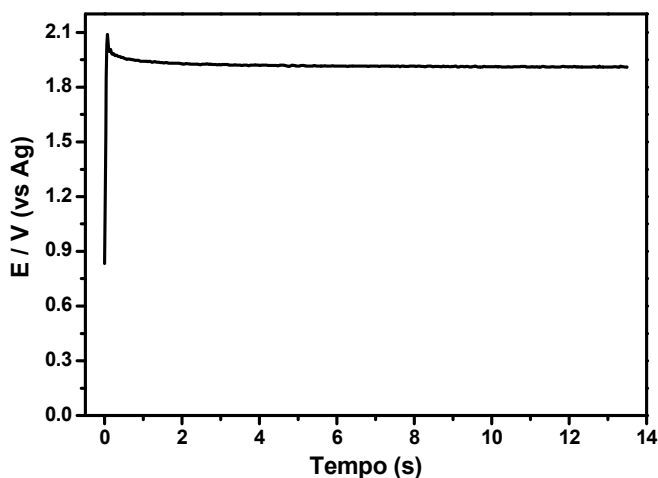


Figura 4.1: Cronopotenciograma da síntese do PMT sobre ITO. [3-metiltofeno] = 0,1 mol.L⁻¹, [(CH₃)₄NBF₄] = 0,05 mol.L⁻¹ / CH₃CN, q = 50 mC.cm⁻².

Em estudos iniciais deste trabalho foram feitas comparações entre filmes de PMT sintetizados na presença de diferentes ânions dopantes, BF₄⁻ ou ClO₄⁻, sob as mesmas condições e foi verificado que quando sintetizado com BF₄⁻, o PMT apresenta melhores propriedades electrocrômicas, embora os diferentes ânions não tenham produzido alterações significativas no comportamento electroquímico investigado por voltametria cíclica. Como pode ser observado na Figura 4.2, o perfil voltamétrico do PMT foi mantido na presença dos dois ânions dopantes, ocorrendo apenas uma diferença nos valores de densidade de corrente de pico, principalmente no processo anódico. Em relação aos valores de potenciais de pico anódico e catódicos, E_{pa} e E_{pc}, não ocorreram variações significativas, sendo muito próximos para ambos os filmes.

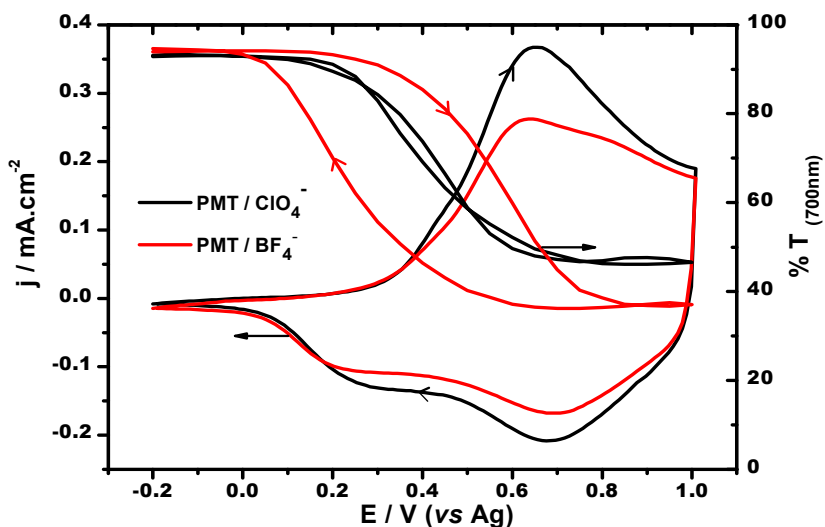


Figura 4.2: Medidas de transmitância ($\lambda = 700\text{nm}$) *in-situ* durante a voltametria cíclica dos filmes de PMT ($q = 50 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) sintetizados com os diferentes ânions dopantes, ClO_4^- e BF_4^- . Eletrólito: LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / CH_3CN , $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os filmes mostraram boa reversibilidade de coloração durante a voltametria cíclica. Os espectros obtidos simultaneamente às voltametrias cíclicas são mostrados também na Figura 4.2, onde se observa um efeito de histerese para o filme de PMT sintetizado com o ânion dopante BF_4^- . Esse efeito provavelmente está relacionado com alguma alteração estrutural na matriz polimérica que pode levar a alterações no processo de intercalação e desinserção dos ânions. Além disso, é possível observar-se nesta Figura que o filme de PMT sintetizado com BF_4^- apresenta maior ΔT em $\lambda = 700 \text{ nm}$ do que o filme sintetizado com ClO_4^- , quando estes passam de seus estados reduzido para oxidado.

Foram obtidos espectros de transmitância (%T) de filmes de PMT (sintetizados com BF_4^- ou ClO_4^-) polarizados em diferentes potenciais, entre 0,0 e 1,0 V, (Figura 4.3), os quais mostraram um bom contraste óptico entre os estados reduzido (λ de máxima %T = 720 nm, coloração vermelha) e oxidado (λ de máxima

%T = 480nm, coloração azul). O filme sintetizado com o ânion dopante BF_4^- apresentou $\Delta T = 59\%$, contra $\Delta T = 44\%$ para o filme sintetizado com ClO_4^- , na região de $\lambda = 700\text{ nm}$ a qual foi utilizada para comparação. A espessura média dos filmes de PMT sintetizados com BF_4^- e ClO_4^- foram de aproximadamente 125 e 151 nm, respectivamente.

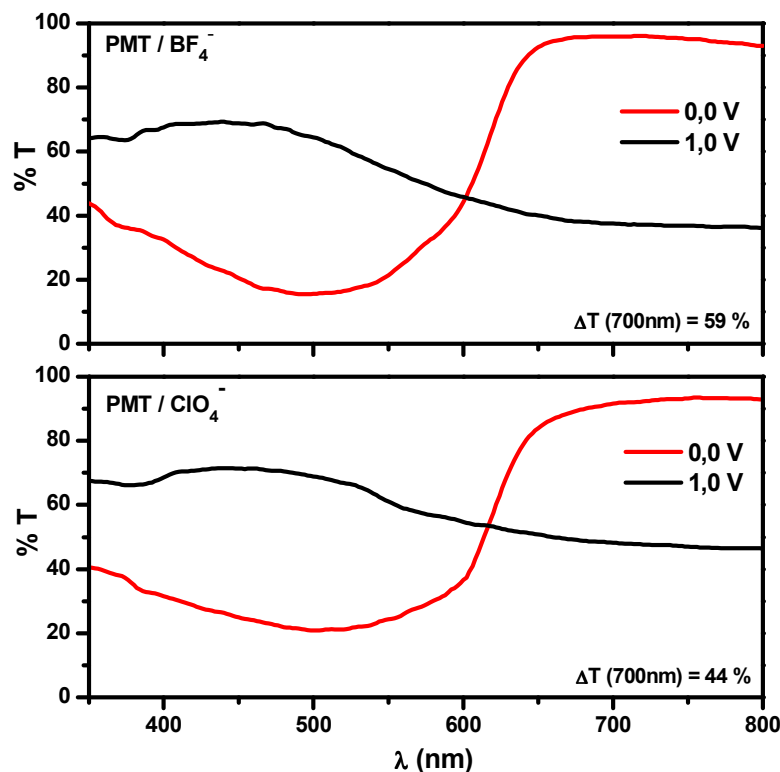


Figura 4.3: Espectros de transmitância dos filmes de PMT dopados com BF_4^- e ClO_4^- , em seus estados (—) reduzido e (—) oxidado. Eletrólito: LiClO_4 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ / CH_3CN .

A movimentação do ânion dentro da estrutura polimérica está diretamente relacionada às propriedades do polímero. As características do ânion que está sendo utilizado, tal como carga e tamanho têm uma grande influência na sua velocidade de difusão dentro da estrutura. No caso dos ânions aqui estudados, o BF_4^- apresenta um raio iônico menor que o ClO_4^- , 0.284 e 0.290 nm, respectivamente

²³, e embora essa diferença seja pequena isso facilita sua movimentação na estrutura polimérica ocasionando portanto em melhores propriedades.

Também, após escolhido o eletrólito $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ para a síntese dos filmes de PMT foram sintetizados filmes com densidade de carga de 35, 50 e 75 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo que os filmes de 50 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ mostraram-se mais adequados para os estudos eletrocromicos, apresentando espessura média de 125 nm. Filmes muito espessos ($>700\text{nm}$) não geram resultados satisfatórios, pois quanto maior a espessura maior a quantidade de material formado, mais irregular será a morfologia do polímero e também existirão mais defeitos estruturais como ligações quebradas, reticulação intercadeia ou acoplamentos do tipo α - β entre as unidades monoméricas como mostra a Figura 4.4, fatores que diminuem o comprimento de conjugação da cadeia polimérica ocasionando menor condutividade do material ^{65, 66}.

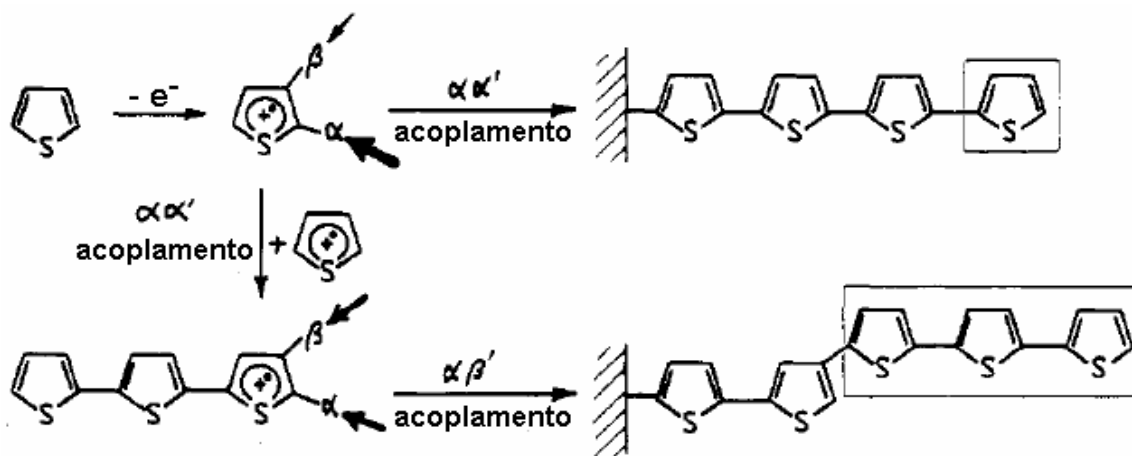


Figura 4.4: Rotas de reações competitivas na eletropolimerização de tiofenos ¹⁶.

4.1.2 - Poli(3,4-etilenodióxitiofeno):

A utilização da técnica física de espalhamento por rotação, “*spin-coating*,” para obtenção dos filmes de poli(3,4-etilenodióxitiofeno), PEDOT, sobre ITO foi bem

sucedida. As condições experimentais de síntese aqui utilizadas, tal como velocidade de rotação e tempo de espalhamento da dispersão do PEDOT sobre ITO, foram previamente estabelecidas através da análise de alguns testes realizados nos quais foram feitos filmes com diferentes espessuras. Filmes feitos com velocidades de rotação inferior a 300 rpm apresentaram-se irregulares e com massa acumulada em certas regiões do eletrodo.

Os filmes obtidos com área de 2 cm² utilizando-se uma velocidade de rotação de 730 rpm e um tempo de 5 minutos apresentaram tonalidade levemente azulada, devido ao estado parcialmente dopado do PEDOT com poli(estirenosulfonato), PSS, e apresentaram-se bem aderidos à superfície do eletrodo e com boa homogeneidade, possuindo espessura média de 90 nm. Filmes mais espessos de PEDOT também apresentaram boas propriedades eletrocromicas, entretanto os filmes menos espessos se mostraram mais adequados em relação às condições estabelecidas para os filmes de PMT, como será mostrado na seqüência deste trabalho, visando-se montar um dispositivo eletrocromico com esses materiais.

4.1.3 - Pentóxido de nióbio:

As condições de síntese utilizadas neste trabalho para preparar os filmes de pentóxido de nióbio, Nb₂O₅, foram estabelecidas após vários estudos. Primeiramente foram analisados filmes preparados com diferentes quantidades de camadas e velocidades de rotação para o espalhamento da resina precursora sobre ITO por “*spin-coating*”. Durante esses estudos foi observado que filmes de Nb₂O₅ feitos com três camadas (o processo de deposição e queima da resina precursora do nióbio foi feito três vezes) possuem propriedades eletrocromicas melhores que os filmes feitos

com apenas uma camada, entretanto apresentaram algumas incompatibilidades quando aplicados nos dispositivos eletrocromicos construídos neste trabalho, tal como cargas de oxirredução muito altas em relação aos outros filmes estudados. Também foram feitos estudos de filmes de Nb_2O_5 puro e dopados com 0,2 mol% Li^+ durante sua síntese, sendo que os filmes dopados apresentaram melhores propriedades eletroquímicas, como pode ser observado pelos seus voltamogramas cíclicos na Figura 4.5.

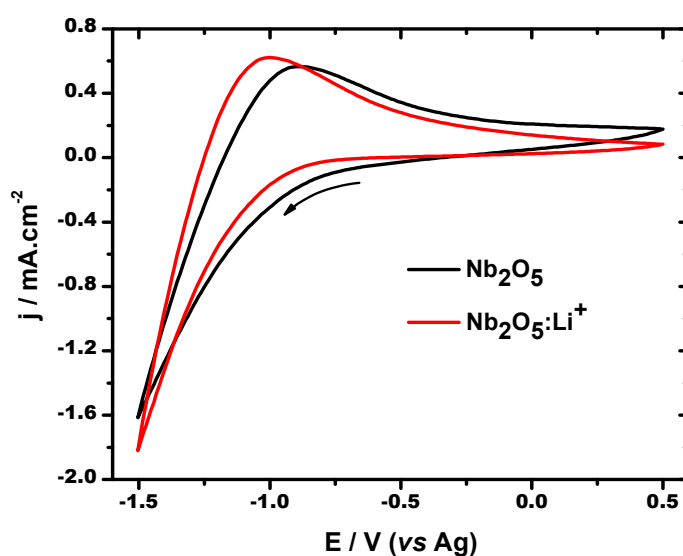


Figura 4.5: Voltamograma cíclico dos filmes de Nb_2O_5 puro e dopado com 0,2 mol% de Li^+ .

Eletrólito: LiClO_4 0,1 mol.L⁻¹ / CH_3CN , $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Pode-se observar através das voltametrias cíclicas um contínuo aumento na corrente catódica associada com a redução do Nb_2O_5 e simultânea inserção de Li^+ em sua estrutura, o que indica controle difusional em estado sólido, e é limitada pela inversão da varredura de potencial, em -1,5 V. No processo anódico, observa-se um pico largo referente à oxidação do Nb^{4+} para Nb^{5+} e a saída de íons Li^+ , que se estende por uma longa faixa de potencial. A equação que descreve esse processo é dada por:

dopado com Li^+ durante sua preparação. Os íons Li^+ sofrem interação com os átomos de oxigênio do óxido^{58, 67}, gerando defeitos em sua matriz, alterando desta forma seus níveis intermediários próximos a banda de valência e, em consequência, podem levar a um aumento de condutividade e alteração na variação óptica. Segundo Bueno et al.⁵⁸, as interações $\text{Li}\cdots\text{O}$ no filme previamente dopado são mais estáveis, e por esta razão os filmes dopados possuem maior reversibilidade em seus processos eletro-ópticos. Outros trabalhos encontrados na literatura com dopagem de óxidos de nióbio também têm mostrado resultados favoráveis para a dopagem com Li^+ em relação aos óxidos puros^{56, 58}.

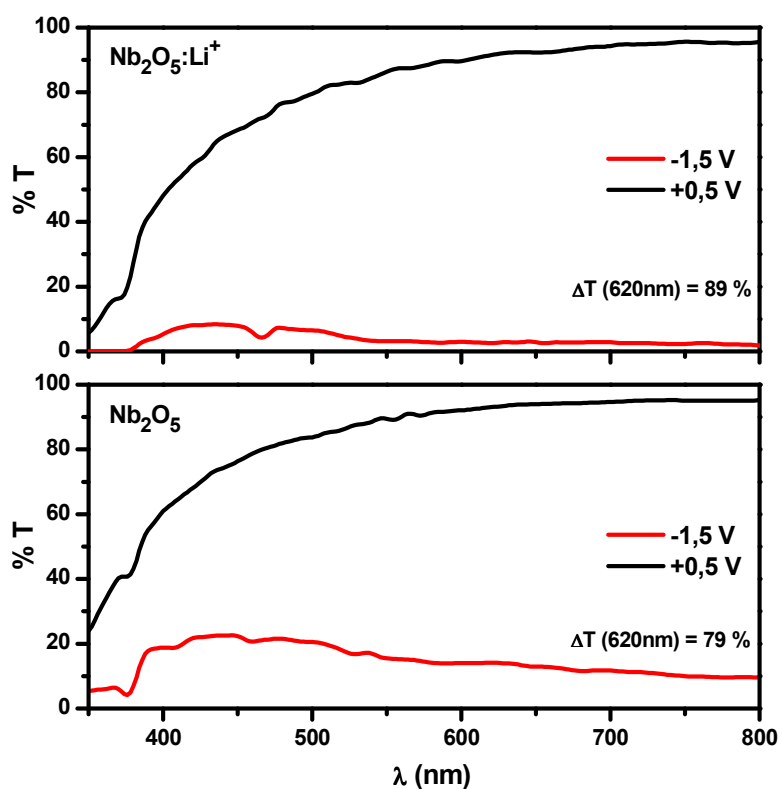


Figura 4.6: Espectros de transmitância dos filmes de Nb_2O_5 puro e dopado com 0,2 mol% de Li^+ em seus estados (—) reduzido e (—) oxidado. Eletrólito: LiClO_4 0,1 mol. L^{-1} / CH_3CN .

Tendo em vista o uso de filmes de Nb₂O₅ na montagem de dispositivos eletrocromicos, a melhor condição de síntese escolhida foi a descrita durante o procedimento experimental deste trabalho, e que utiliza o processo de dopagem do Nb₂O₅. Os filmes obtidos por esse método apresentaram-se homogêneos e translúcidos, características estas, desejáveis para aplicação em dispositivos eletrocromicos, e tiveram suas espessuras medidas através de um perfilômetro apresentando valor médio de 119 nm.

4.2 - Caracterização eletroquímica dos filmes eletrocromicos:

Após os estudos feitos com filmes de PMT, PEDOT e Nb₂O₅ e encontradas as melhores condições para suas sínteses, foram comparadas as suas propriedades eletroquímicas. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica desses filmes isoladamente no eletrólito LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹/ CH₃CN e sob as mesmas condições de velocidade e temperatura. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 4.7 e se referem ao décimo ciclo de cada filme, após a estabilização eletroquímica dos mesmos.

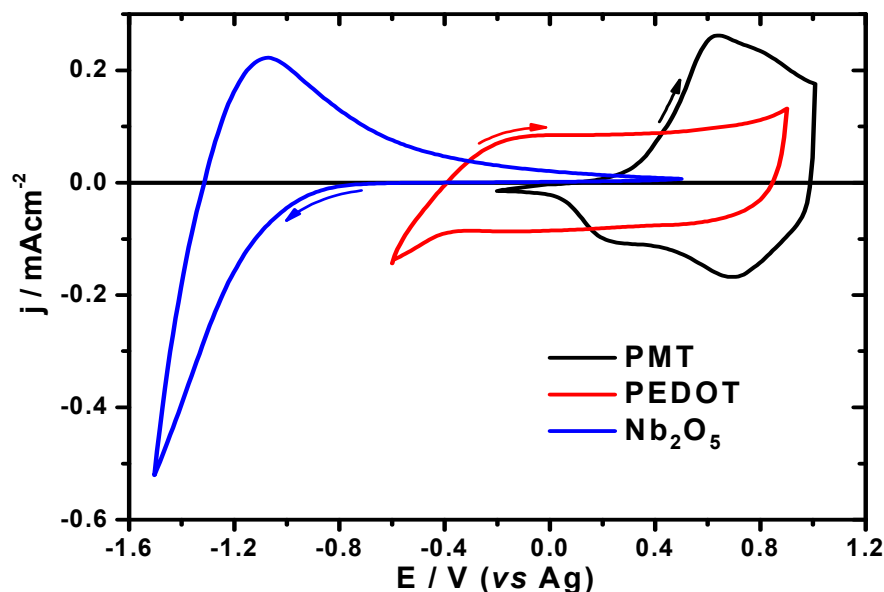


Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PMT, PEDOT e Nb_2O_5 . $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eletrólito LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / \text{CH}_3\text{CN}$.

Pelo voltamograma pode-se observar que o PMT apresenta um pico anódico em 0,6 V e um pequeno ombro em 0,8 V, correspondentes ao processo de oxidação ou dopagem do polímero através da inserção de íons ClO_4^- , o qual se encontra na cor azul. Ao inverter o sentido da varredura de potencial após a oxidação do PMT é observada uma queda brusca na corrente, indicando característica de um bom material condutor para o filme de PMT em seu estado oxidado. A redução do polímero se estende por uma grande faixa de potencial, apresentando dois máximos, em 0,7 e 0,3 V, correspondendo a estados estáveis onde o polímero é parcialmente desdopado e se encontra na cor vermelha. Este comportamento, de dois picos catódicos, é geralmente relacionado ao processo de reorganização da cadeia polimérica com a saída de ânions⁶⁸ ou lento transporte do contra-íon no filme polimérico⁶⁹. O processo redox do PMT é representado na Figura 4.8.

Para o Nb₂O₅, conforme já foi descrito anteriormente, pode-se observar um aumento da densidade de corrente catódica, associado ao processo de redução/intercalação e após a inversão da varredura de potencial um pico anódico largo com E_{pa} em torno de -1,1 V referente à oxidação do Nb⁴⁺ para Nb⁵⁺ e a saída de íons Li⁺ da estrutura do óxido.

A Eficiência Coulômbica (EC), que é dada pela razão entre as cargas anódica (Q_o) e catódica (Q_r) foi calculada para cada uma das amostras de acordo com a equação:

$$EC = \frac{Q_o}{Q_r} \times 100$$

Os valores das densidades de cargas e da EC dos filmes estão apresentados na Tabela 4.1. Para o PMT a carga anódica é superior em relação à carga catódica, o que pode indicar que nem todos os ânions dopantes que entram em sua estrutura estão saindo durante a voltametria cíclica, ou também que parte da estrutura polimérica esteja sendo degradada durante o processo oxidativo. Já para o PEDOT e Nb₂O₅ pode ser que parte dos cátions dopantes ficam retidos em suas estruturas durante os processos de redução, o que lhes confere maiores cargas catódicas.

Tabela 4.1: Densidades de carga anódica e catódica (Q_o e Q_r) dos filmes de PMT, PEDOT e Nb₂O₅, e suas eficiências coulômbicas (EC), referentes aos voltamogramas da Figura 4.7.

	PMT	PEDOT	Nb₂O₅
Q_o (mC.cm⁻²)	2,60	2,16	2,72
Q_r (mC.cm⁻²)	2,26	2,54	3,32
EC (%)	115	85	82

O comportamento ideal que se espera para um material eletroativo é $EC = 100 \%$, ou seja, toda carga utilizada durante o processo de oxidação deve ser igual à carga utilizada no processo de redução, garantindo deste modo total reversibilidade de todo o processo. Em dispositivos eletrocromicos constituídos de materiais eletroativos em ambos os eletrodos (de trabalho (ET) e complementar (CE)), quanto mais próximo for o valor da Q_o do ET com a Q_r do CE, ou vice-versa, melhor será sua eficiência coulômbica³³. Para os filmes aqui obtidos é importante que haja essa relação de cargas entre os pares PMT / PEDOT e PMT / Nb_2O_5 , uma vez que os dispositivos a serem construídos usaram esses pares de materiais eletroativos.

4.3 – Análise morfológica dos filmes eletrocromicos (MEV e MFA):

Um filme de material eletrocromico deve possuir boa homogeneidade não apenas macroscopicamente, mas também em dimensões microscópicas. A fim de conhecer a morfologia superficial dos filmes eletrocromicos, foram feitas suas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). Através das imagens de MEV com ampliação de 10.000 vezes mostradas na Figura 4.10, pode ser verificado que os polímeros PMT (A1) e PEDOT (B1) apresentam morfologia semelhante e bastante homogênea, com grãos arredondados e muito finos. O filme de Nb_2O_5 (C1) também se apresenta com bom grau de homogeneidade, onde podem ser observados grãos muito pequenos e de formatos irregulares formando uma estrutura compacta.

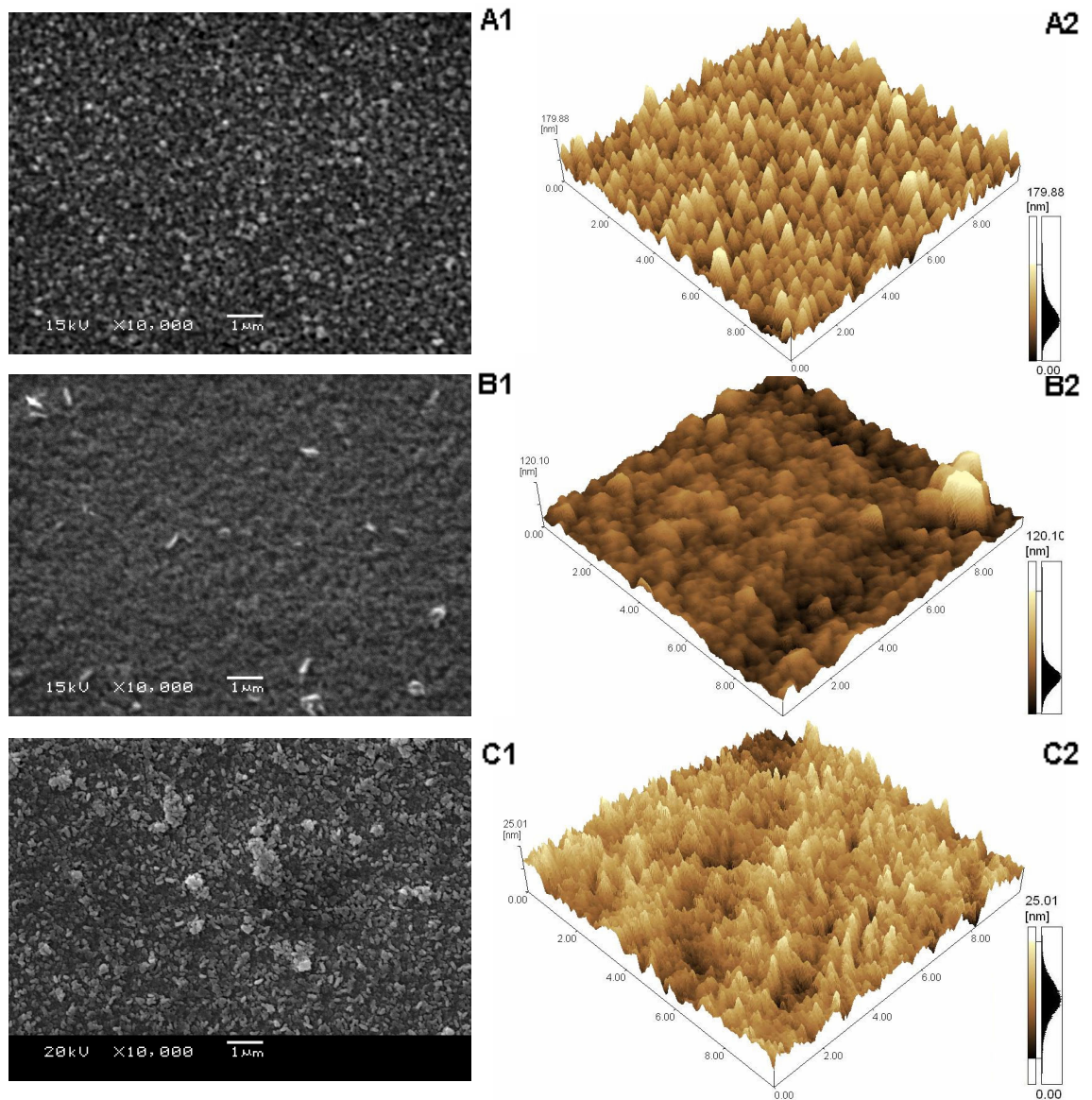


Figura 4.10: Imagens de: A) PMT, B) PEDOT e C) Nb_2O_5 por MEV (1) e MFA em 3D (2).

Dados como a rugosidade dos filmes foram obtidos através das medidas de MFA, e foram observados valores médios de 28,79, 4,83 e 3,97 nm para os filmes de PMT (A2), PEDOT (B2) e Nb_2O_5 (C2), respectivamente. As medidas de MFA dão indícios de que o PEDOT deve possuir uma estrutura mais compacta do que a do PMT, uma vez que, embora não tenham sido estimados, aparentemente, não existe

uma grande diferença de tamanho de grãos na análise das micrografias dos dois filmes.

No geral, para aplicações como a utilizada neste trabalho, filmes com grande área superficial ativa, como é o caso de materiais bastante porosos ou com alto grau de rugosidade, tendem a exibir melhores propriedades, uma vez que o eletrólito apresenta maior contato com o material e conseqüentemente esse apresentará uma maior eficiência eletroquímica ⁷¹.

4.4 - Caracterização espectroeletroquímica dos filmes electrocromicos:

Foram obtidos espectros de transmitância dos filmes de PMT, PEDOT e Nb₂O₅, em seus estados reduzido e oxidado (Figura 4.11). Todos os espectros apresentados neste trabalho tiveram os valores de transmitância do vidro/ITO descontadas através da realização do branco antes das medidas. A polarização dos filmes durante a medida é necessária uma vez que o processo de coloração/descoloração dos filmes é reversível espontaneamente, e esse tempo foi de 30 segundos antes de iniciar a medida óptica mais o tempo necessário para a obtenção do espectro pelo espectrofotômetro, que foi de aproximadamente 2 minutos. Os potenciais (V vs Ag) utilizados para a polarização dos filmes apresentados na Figura 4.11 foram estabelecidos pelos potenciais redox obtidos através de seus voltamogramas cíclicos. Também é importante esclarecer que antes de ser realizada essa medida os filmes foram ciclados por 10 vezes a fim de garantir que seus processos redox se encontrassem estabilizados.

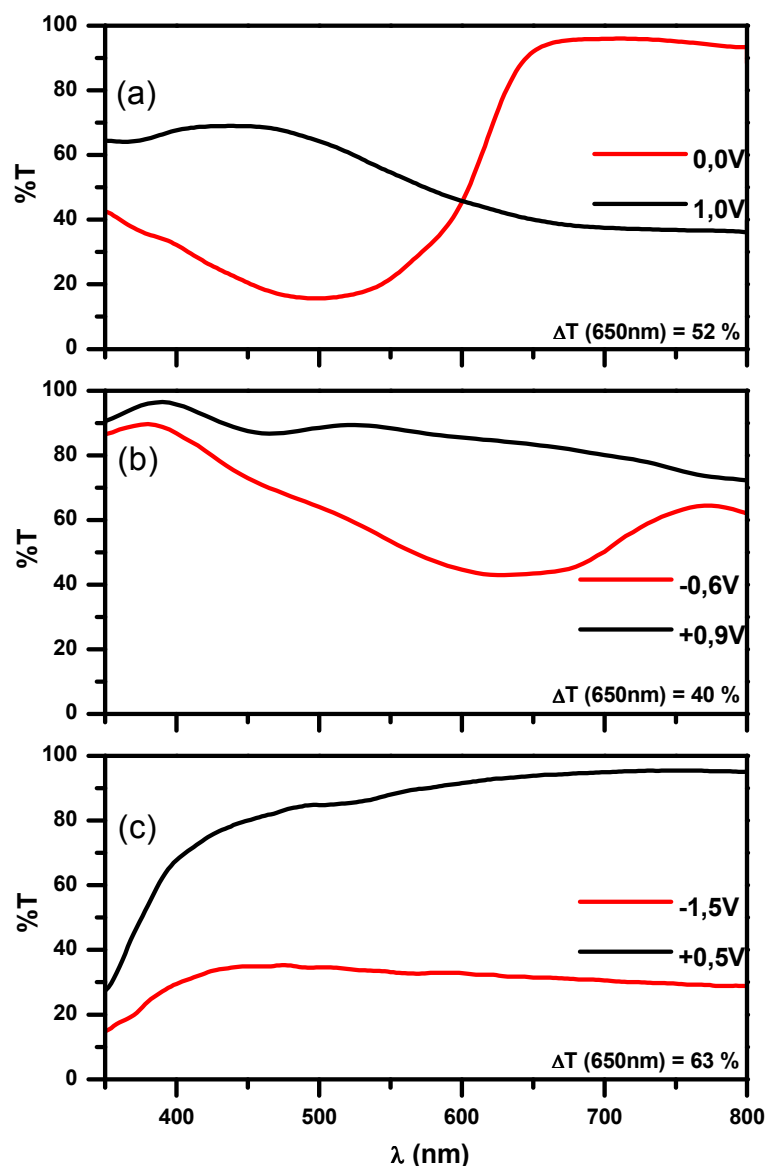


Figura 4.11: Espectros de transmitância dos filmes de (a) PMT, (b) PEDOT e (c) Nb_2O_5 em seus estados (—) reduzido e (—) oxidado. Eletrólito: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / CH_3CN .

Como todos os três filmes exibem um bom contraste óptico na região espectral próxima de $\lambda = 650 \text{ nm}$, para fins comparativos foi estabelecido esse comprimento de onda para suas caracterizações espectroeletroquímicas. Na Figura 4.11 a, quando o PMT passa do estado reduzido (desdopado) para oxidado (dopado), observa-se uma variação de transmitância (ΔT) em 650 nm igual a 52% e

o contraste de cor observada é do vermelho para o azul. Os filmes de PEDOT e Nb_2O_5 , Figuras 4.11 b e c respectivamente, são materiais de coloração catódica, sendo que ambos apresentam coloração azulada no estado reduzido (dopado) e semi-transparente ou transparente no estado oxidado (desdopado). O PEDOT apresentou um $\Delta T = 40\%$ e o Nb_2O_5 $\Delta T = 63\%$. Esses valores de ΔT obtidos tornam os filmes aptos para serem utilizados como materiais ativos em dispositivos eletrocromicos em relação ao contraste óptico, pois valores de ΔT superiores a 30% são considerados aceitáveis de acordo com a literatura ³.

Após a despolarização anódica ou catódica todos os filmes tendem a voltar para seus valores de transmitância iniciais, sendo que este processo é mais rápido para o Nb_2O_5 , que é bastante estável em seu estado oxidado. O PMT é estável ao ar tanto no estado oxidado quanto reduzido, entretanto é mais estável na forma reduzida, vermelha. O PEDOT tende a permanecer em estado intermediário, numa coloração levemente azulada.

Outra característica importante a ser estudada em um material eletrocromico antes de utilizá-lo como componente ativo em um dispositivo eletrocromico é o tempo de resposta (τ), ou seja, o tempo em que ele leva para alterar sua coloração após o estímulo elétrico. O tempo de resposta foi definido como o tempo em que a amostra leva para alterar a sua coloração em 2/3 da variação total de transmitância depois de aplicado um potencial, como está representado em esquema genérico na Figura 4.12 ⁷². Esse valor de 2/3 é utilizado afim de ter uma maior precisão nos valores de tempo de resposta obtidos quando é feita a comparação entre diferentes materiais.

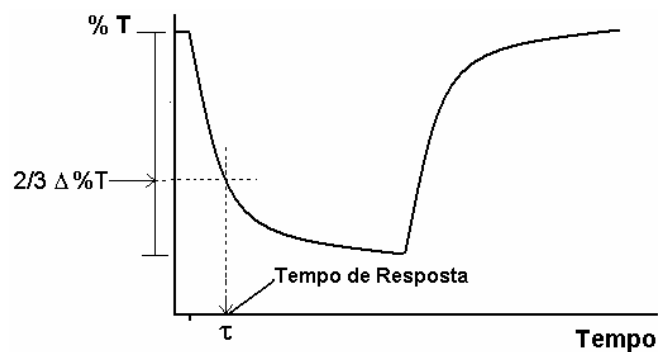


Figura 4.12: Esquema genérico da obtenção do tempo de resposta durante uma espectrocronoamperometria.

Para realizar tal estudo, após 10 ciclagens dos filmes por voltametria cíclica para estabilização dos processos redox, os filmes tiveram suas respostas ópticas monitoradas no comprimento de onda estabelecido anteriormente ($\lambda = 650 \text{ nm}$) durante saltos duplos de potencial, conforme apresentado na Figura 4.13, com o objetivo de verificar o tempo de resposta óptica quando se aplicam variações bruscas de potencial.

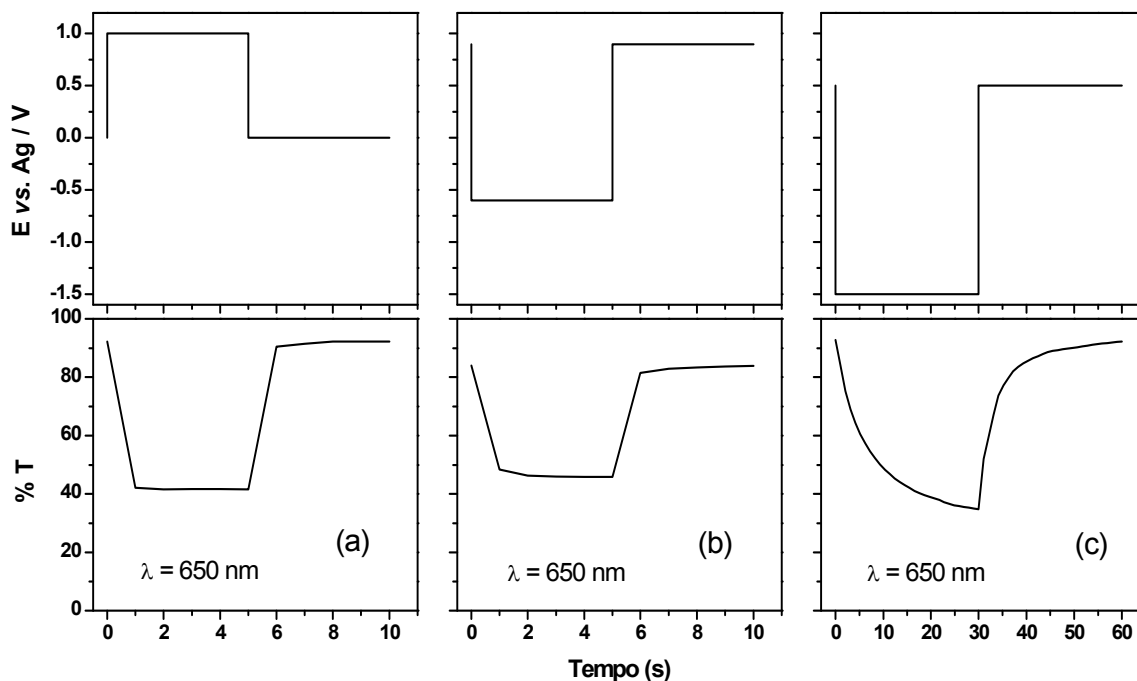


Figura 4.13: Respostas ópticas (abaixo) em $\lambda = 650$ nm durante duplo salto de potencial (acima) aplicado sobre os filmes de (a) PMT, (b) PEDOT e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{LiClO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{CH}_3\text{CN}$.

Os valores obtidos para os tempos de resposta de escurecimento (τ_{esc}) e clareamento (τ_{cla}) são mostrados na Tabela 4.2, e foram tomados em relação ao décimo salto de potencial. Embora tenham sido realizadas as ciclagens por voltametria cíclica nos filmes antes desta medida, os dados obtidos foram tomados em relação ao décimo salto de potencial, a fim de tornar o filme eletroquimicamente mais estável, o que pôde ser observado pela estabilização do pico de corrente.

Tabela 4.2: Tempos de resposta (τ) da mudança de coloração dos filmes de PMT, PEDOT e Nb₂O₅, referentes a saltos duplos de potencial.

	τ_{esc} (s)	τ_{cla} (s)
PMT	0,66	0,69
PEDOT	0,68	0,65
Nb₂O₅	7,43	4,02

Pode-se observar que os polímeros respondem muito mais rápido ao estímulo de potencial do que o óxido, e isso está diretamente relacionado à cinética de coloração desses materiais. Os mecanismos de eletrocoloração tanto para os polímeros condutores como para os óxidos de metais de transição são bastante complexos e ainda não estão bem definidos na literatura.

No caso dos óxidos de metais de transição, existem controvérsias quanto à natureza da mudança de coloração. Algumas vezes, o fenômeno é atribuído à formação de centros de cor¹⁰, que caracterizam-se pelo aprisionamento de elétrons nas vacâncias de oxigênio normalmente presentes na rede do óxido. Outras vezes, o eletrocromismo nestes óxidos é associado à formação de polarons, os quais são gerados em função da existência de estados eletrônicos localizados no “band gap” devido às distorções de rede provocadas pela entrada de íons na matriz do óxido. Independentemente da origem, é ponto pacífico que o processo de coloração só ocorre em função da intercalação de espécies iônicas na matriz do óxido. O processo de eletro-inserção de pequenos íons na estrutura de óxidos de metais de transição têm sido descrita por vários autores^{55, 73, 74}, e isso está bem descrito como será mostrado abaixo, considerando-se a inserção de íons Li⁺ em um eletrodo recoberto com Nb₂O₅.

Em uma primeira etapa ocorre a rápida incorporação de íons Li^+ no filme devido ao forte campo elétrico que esse apresenta em sua interface filme/eletrólito durante a aplicação de um potencial elétrico catódico. Dentro do filme a difusão e migração dos elétrons até a interface óxido/eletrólito é mais rápida do que a difusão/migração de íons Li^+ . Desse modo, há a formação de um par iônico (Li^+ e $^-$) na interface óxido/eletrólito, o qual gera um gradiente de concentração possibilitando sua difusão pelo óxido até esse par iônico encontrar um sítio Nb^{5+} e reduzi-lo a um sítio Nb^{4+} , que é capaz de absorver luz na região visível do espectro. O processo e a velocidade de coloração no óxido de nióbio ficam limitados pelo coeficiente de difusão químico dos íons Li^+ ($D_{\text{filme}}^{\text{Li}^+}$) dentro da sua matriz uma vez que essa etapa é a mais lenta e limitante de todo processo⁷⁴. O $D_{\text{filme}}^{\text{Li}^+}$ geralmente é da ordem de 10^{-8} a 10^{-11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dependendo obviamente da forma como o material foi preparado e de suas propriedades estruturais e morfológicas. Além disso, este coeficiente de difusão tende a diminuir à medida que o material vai sendo reduzido e tem sua estrutura alterada. Em relação ao processo de clareamento do filme, logo após aplicado um potencial anódico os sítios Nb^{4+} são oxidados rapidamente a Nb^{5+} , como pode ser observado pela curva óptica da Figura 4.13 c. Possivelmente, isto ocorre em consequência de um efeito de tensão de rede que deve facilitar a expulsão do íon Li^+ da matriz do óxido.

A pouca literatura a respeito do processo cinético de coloração em polímeros condutores indica que este deve ser ainda mais complexo do que o processo que ocorre nos óxidos, muito provavelmente em função das propriedades estruturais e morfológica destes polímeros. Pouca explicação mais aprofundada a respeito é encontrada na literatura. Assim como os filmes de óxidos de metais de transição, os

filmes poliméricos também têm seu processo de coloração regido pelo controle difusional dos íons na matriz polimérica^{70, 75, 76}. Alguns autores acreditam que os processos de carga/descarga de politiofenos são influenciados não apenas pela incorporação de ânions em sua estrutura polimérica, mas também pela presença de cátions, o que torna a explicação do processo cinético nesses polímeros mais difícil¹⁶. Valores de coeficiente de difusão em função das concentrações de sítios eletroativos ($D^{1/2}c$) para filmes de PMT dopados com diferentes ânions foram encontrados em estudos de cronoamperometria²³.

Estudos do transporte de íons Li^+ no PEDOT também têm sido feitos a fim de se entender melhor os processos cinéticos de intercalação nesses materiais. Valores de coeficiente de difusão efetivos de íons Li^+ na ordem de $D_{\text{eff}}^{\text{Li}^+} = 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ foram encontrados para filmes de PEDOT/PSS com 2 μm de espessura⁷⁰. Embora, os valores de coeficiente de difusão citados pela literatura indiquem processos cinéticos mais rápidos em filmes poliméricos em comparação aos valores numéricos observados em filmes de óxidos eletrocromáticos, é necessário cuidado na comparação destes sistemas, pois tratam-se de filmes com características físicas (por exemplo, espessura) diferentes, bem como, condições de medidas distintas. Com base nos resultados obtidos acreditamos que estes menores tempos de resposta para os polímeros podem estar relacionados principalmente a fatores tais como, uma maior porosidade ou a própria amorficidade estrutural dos filmes poliméricos. Com relação à porosidade, espera-se que quanto mais poroso for o material maior a facilidade de permeação do eletrólito e, portanto, uma maior área do material sofrerá ao mesmo tempo os processos eletro-ópticos citados anteriormente. No mesmo sentido, considerando-se o fator estrutural, uma matriz

polimérica amorfa deve, em princípio, permitir com maior facilidade a incorporação de outras espécies em sua estrutura do que uma matriz rígida cristalina presente nos óxidos. Embora a estrutura cristalina do Nb_2O_5 não tenha sido determinada neste trabalho, os estudos de Rosário e Pereira ⁵⁴ para filmes preparados sob condições semelhantes indicam que estes filmes de Nb_2O_5 devem ser totalmente cristalinos, apresentando-se predominantemente na fase ortorrômbica.

De modo geral, os tempos de resposta aqui obtidos, são considerados bons, dependendo da aplicação à qual se destina o dispositivo eletrocromico montado com esses materiais.

4.5 - Caracterização espectroeletroquímica dos dispositivos eletrocromicos:

Os estudos feitos anteriormente com os filmes isolados foram importantes para se conhecer os valores de suas capacidades de cargas, dos comprimentos de onda em que eles apresentam maior contraste e dos tempos de resposta de cada material. Os resultados mostraram que os materiais eletrocromicos PMT, PEDOT e Nb_2O_5 obtidos através da metodologia apresentada neste trabalho podem ser utilizados em dispositivos eletrocromicos. É muito importante o controle das condições experimentais de síntese dos filmes, pois uma pequena alteração no filme obtido, como uma diferença de espessura do material, por exemplo, pode comprometer a reprodução dos dispositivos com eles construídos.

Durante a preparação dos primeiros dispositivos eletrocromicos foram encontradas algumas dificuldades. Em uma primeira etapa foram construídos dispositivos com o eletrólito polimérico P(EPI-OE) 84-16 sem utilização do

plastificante, gama butirrolactona, e a montagem e secagem dos mesmos foi feita toda em ambiente aberto. Entretanto, na maioria dos dispositivos construídos logo que o eletrólito secava surgiam pequenas bolhas no interior dos dispositivos, o que os tornava inutilizáveis. Quando os dispositivos eram montados com o eletrólito mais viscoso, a aparência dos mesmos melhorou e algumas medidas puderam ser realizadas, como a obtenção de seus espectros em seus estados de coloração vermelha e azul, como é mostrado na Figura 4.14. Os potenciais utilizados para esta medida foram estabelecidos através de alguns testes onde era observada a mudança na coloração. Os dispositivos montados com ITO e PEDOT apresentaram maior ΔT , 41 e 45 %, respectivamente, no comprimento de onda 650 nm. O dispositivo com Nb_2O_5 apresentou um valor inferior de ΔT , 34 % em 650 nm.

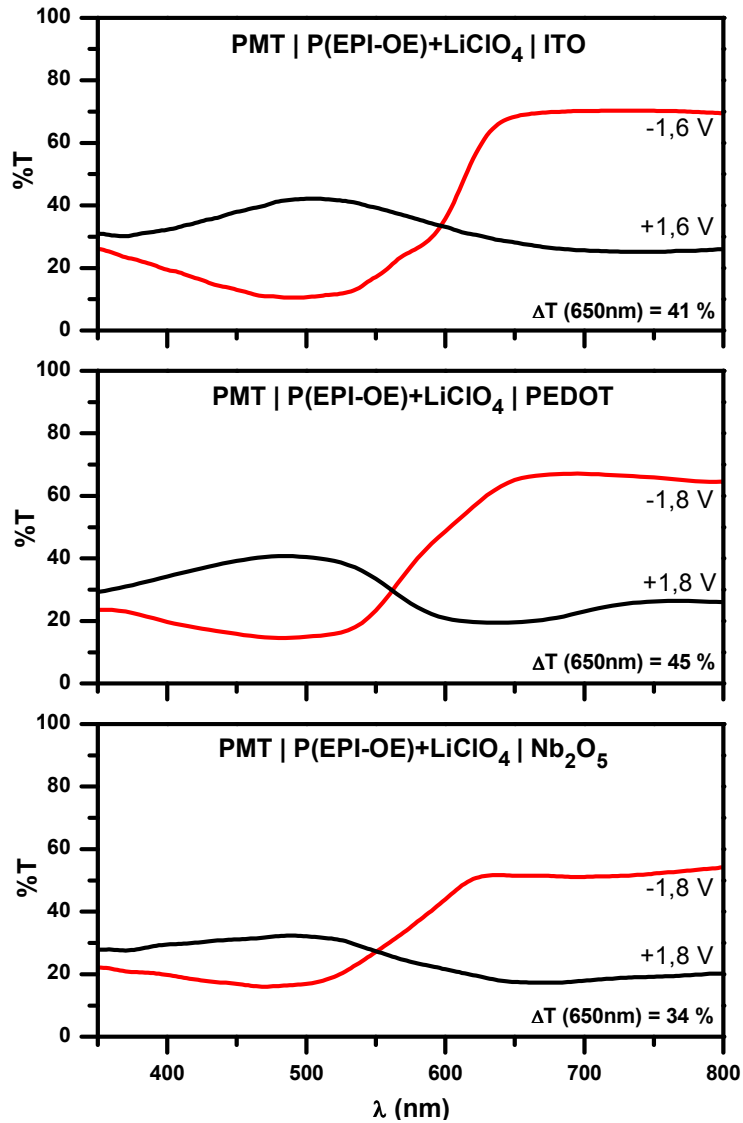
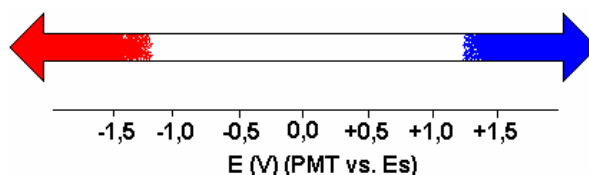


Figura 4.14: Espectro dos primeiros dispositivos electrocromicos construídos nas colorações (-) vermelha e (-) azul.

Embora esses dispositivos construídos apresentaram um bom contraste, observou-se que após as medidas começavam a surgir pequenas bolhas em seu interior e que logo a reprodutibilidade deles era afetada. Devido a essas dificuldades procurou-se compreender melhor sobre a construção de dispositivos electrocromicos com eletrólito polimérico e as condições mais adequadas para operação dos mesmos.

Neste trabalho todas as medidas com os dispositivos foram feitas utilizando-se o PMT como eletrodo de trabalho, ET, e o ITO, PEDOT ou Nb₂O₅ como contra eletrodo, CE. Para saber quais os potenciais necessários para promover a mudança de cor nos dispositivos electrocrômicos foram realizadas várias medidas variando-se o potencial (ET vs. CE), a partir do 0,0 V, para valores mais negativos e mais positivos, como representado no esquema a seguir:



Os potenciais aplicados que não promoveram mais variação nas cores observadas para os três dispositivos montados foram de aproximadamente -1,5 e +1,5 V, para as colorações vermelha e azul respectivamente. Potenciais acima desse valor promovem uma maior variação no contraste quando observado através dos espectros gerados, entretanto altos potenciais afetam negativamente a vida útil dos polímeros e também do ITO, uma vez que estes têm suas estruturas degradadas.

A fim de minimizar o problema da formação de bolhas no eletrólito, foi alterado o processo de montagem dos dispositivos. Após a montagem, os dispositivos passaram a ser secos em dessecador ambientado com vapor de THF. Quando o eletrólito é seco em atmosfera aberta o solvente do eletrólito se volatiliza muito rápido gerando as bolhas, o que não acontece quando ele é seco lentamente no vapor do próprio solvente. Em relação à adição do plastificante gama butirrolactona, este tem sido utilizado com a finalidade de aumentar a condutividade do eletrólito polimérico P(EPI-EO) que é da ordem de 10^{-5} para 10^{-4} S.cm⁻¹, o que

torna os dispositivos mais eficientes, e também as propriedades mecânicas do eletrólito podem variar quanto ao seu grau de rigidez ⁷⁷. Como neste trabalho as propriedades mecânicas não são interferentes, utilizou-se o plastificante a fim de melhorar as propriedades do eletrólito. Com essas alterações houve uma grande melhora na qualidade dos dispositivos construídos.

As configurações dos dispositivos eletrocromicos montados com as condições de montagem melhoradas foram as seguintes:

PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | ITO

PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | PEDOT

PMT | P(EPI-OE) + LiClO₄ | Nb₂O₅

Lembrando que o PEDOT e o Nb₂O₅ sofrem transições do incolor para o azul quando são reduzidos e que o eletrodo de ITO é opticamente inativo, todos os dispositivos montados mostraram transições entre o azul e vermelho. A Figura 4.15 mostra fotos do dispositivo feito com PMT e PEDOT em seus diferentes estados de coloração (a) vermelho e (b) azul.

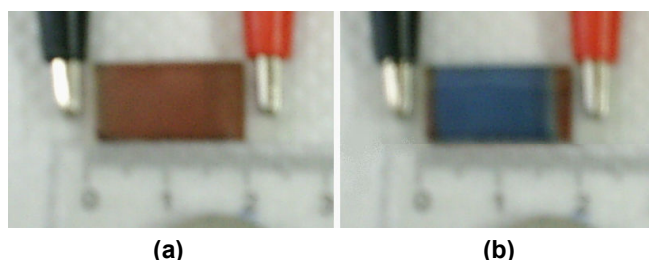


Figura 4.15: Dispositivo eletrocromico em funcionamento: (a) -1,5 V e (b) +1,5 V (PMT vs. PEDOT).

Os valores de potenciais -1,5 e +1,5 V (PMT vs CE) estipulados foram utilizados para as caracterizações espectroeletroquímicas dos dispositivos

eletrocromicos. A Figura 4.16 apresenta os espectros dos dispositivos nos seus estados de coloração vermelha e azul.

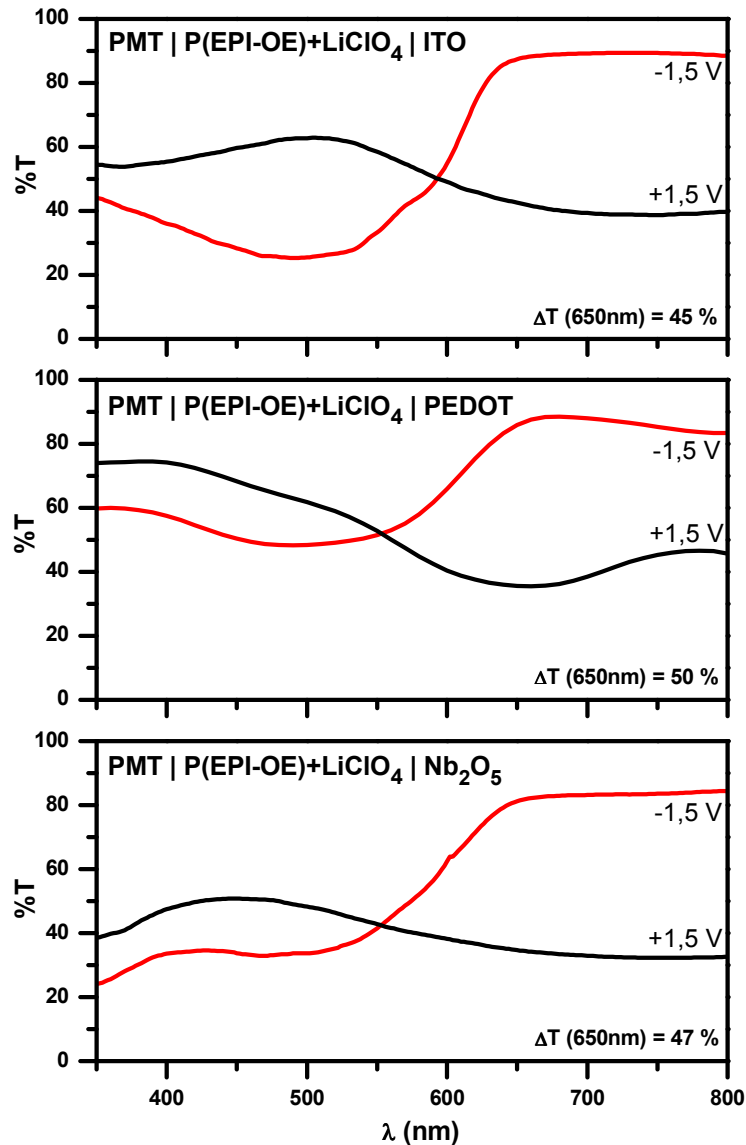


Figura 4.16: Espectros de transmitância dos dispositivos eletrocromicos nas colorações (—) vermelha e (—) azul.

Pôde-se observar uma grande melhora nas propriedades dos dispositivos após utilizar o plastificante e alterar o processo de construção dos mesmos, como comentado anteriormente. Os dispositivos não apresentaram mais a formação de

bolhas e apresentaram-se mais transparentes, como pode ser observado comparando-se os valores de transmitância máxima dos espectros das Figura 4.15 e 4.16. Também os potenciais utilizados foram reduzidos, a fim de promover uma maior durabilidade dos dispositivos.

Não é possível fazer uma comparação direta dos resultados obtidos com os dispositivos e os filmes estudados isoladamente uma vez que, as condições utilizadas são diferentes. Os potenciais aplicados são diferentes e geram diferentes níveis de dopagem. O fluxo de corrente gerado pelo contra eletrodo do dispositivo é bem menor que o gerado pela platina utilizada nos estudos dos filmes, assim como, o eletrólito utilizado também é diferente. O eletrólito sólido polimérico apresenta uma velocidade de difusão dos íons muito inferior do que em meio líquido. Entretanto, um bom contraste óptico foi observado em todos os casos, tanto para os filmes estudados isoladamente quanto para os dispositivos.

Através dos espectros da Figura 4.16, observa-se que entre os três dispositivos electrocrômicos, o dispositivo montado com PEDOT como eletrodo secundário apresentou maior variação de transmitância, $\Delta T_{(650 \text{ nm})} = 50 \%$, enquanto que o dispositivo com Nb_2O_5 e ITO apresentaram $\Delta T_{(650 \text{ nm})} = 47 \%$ e 45% , respectivamente. Para o dispositivo montado com Nb_2O_5 , era esperado um valor ainda maior de ΔT , no entanto, durante o processo de queima na preparação do filme o eletrodo de vidro fica levemente torto, e esse fator pode levar a uma menor transmitância máxima devido a tensão produzida na camada de óxido no processo de resfriamento, ocasionando possivelmente a formação de micro trincas na superfície do filme. Como consequência a radiação pode sofrer um espalhamento ao atingir o filme, levando a uma redução na transparência do material e também, como

fator provavelmente mais influente neste caso, as microtrincas podem gerar uma perda de contato elétrico no ITO ocasionando em um menor efeito de coloração no material.

O aumento na variação de transmitância para os dispositivos montados com os eletrodos electrocromicamente ativos como contra eletrodo, PEDOT ou Nb₂O₅, era esperado, uma vez que, estes eletrodos tornam-se azuis quando reduzidos e devem contribuir para o escurecimento do dispositivo durante a oxidação do PMT. Essa é a intenção de se utilizar um material ativo complementar em dispositivos electrocrômicos. Entretanto, como a diferença de potencial que é aplicada ao PMT é referenciada em relação ao eletrodo secundário, e esse é diferente em cada dispositivo, não é possível fazer uma comparação quantitativa entre os resultados obtidos para os diferentes dispositivos, pois o nível de dopagem no PMT e dos outros materiais pode ser diferente para cada dispositivo. Em trabalhos apresentados na literatura com dispositivos electrocrômicos montados com filmes de PMT e NiO_x, são apresentadas variações de transmitância na ordem de 30 % para $\lambda = 530$ nm, utilizando-se uma janela de potencial de 2,8 V⁷⁸.

Em relação aos contrastes dos dispositivos electrocrômicos, os valores são aceitáveis para a maioria das aplicações de dispositivos electrocrômicos. No entanto, outros parâmetros importantes que devem ser levados em conta são, os tempos de resposta e a eficiência electrocrômica (η) dos dispositivos.

A eficiência electrocrômica é definida pela razão entre a variação óptica em um dado comprimento de onda, λ , e a variação de carga, e é dada através da seguinte equação⁸:

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta DO(\lambda)}{Q}$$

onde, Q é a densidade de carga injetada no material ou dispositivo eletrocromico, a qual corresponde à variação da densidade óptica ou variação de absorbância, ΔDO . Esta por sua vez é dada por:

$$\Delta DO = -\log \frac{T_c}{T_d}$$

onde, T_d = transmitância no estado descolorido e T_c = transmitância no estado colorido. Nos dispositivos estudados neste trabalho, T_d e T_c correspondem às transmitâncias nas colorações vermelha e azul, respectivamente. Também é importante conhecer a Eficiência Coulômbica (EC) do dispositivo, que quanto mais próxima de 100% mais reversíveis são os processos de oxirredução, e que também é outro parâmetro importante e que está de certa forma relacionado ao bom desempenho do dispositivo.

Para calcular as eficiências eletrocromicas dos dispositivos eletrocromicos foram feitas medidas de espectrocronoamperometria. A Figura 4.17 apresenta as curvas de densidade de corrente e de transmitância ($\lambda = 650$ nm) em função do tempo para o décimo salto duplo de potencial de cada dispositivo. Os potenciais utilizados foram os apresentados anteriormente para obtenção dos espectros dos dispositivos polarizados, -1,5 e +1,5 V (PMT vs CE), (Figura 4.16).

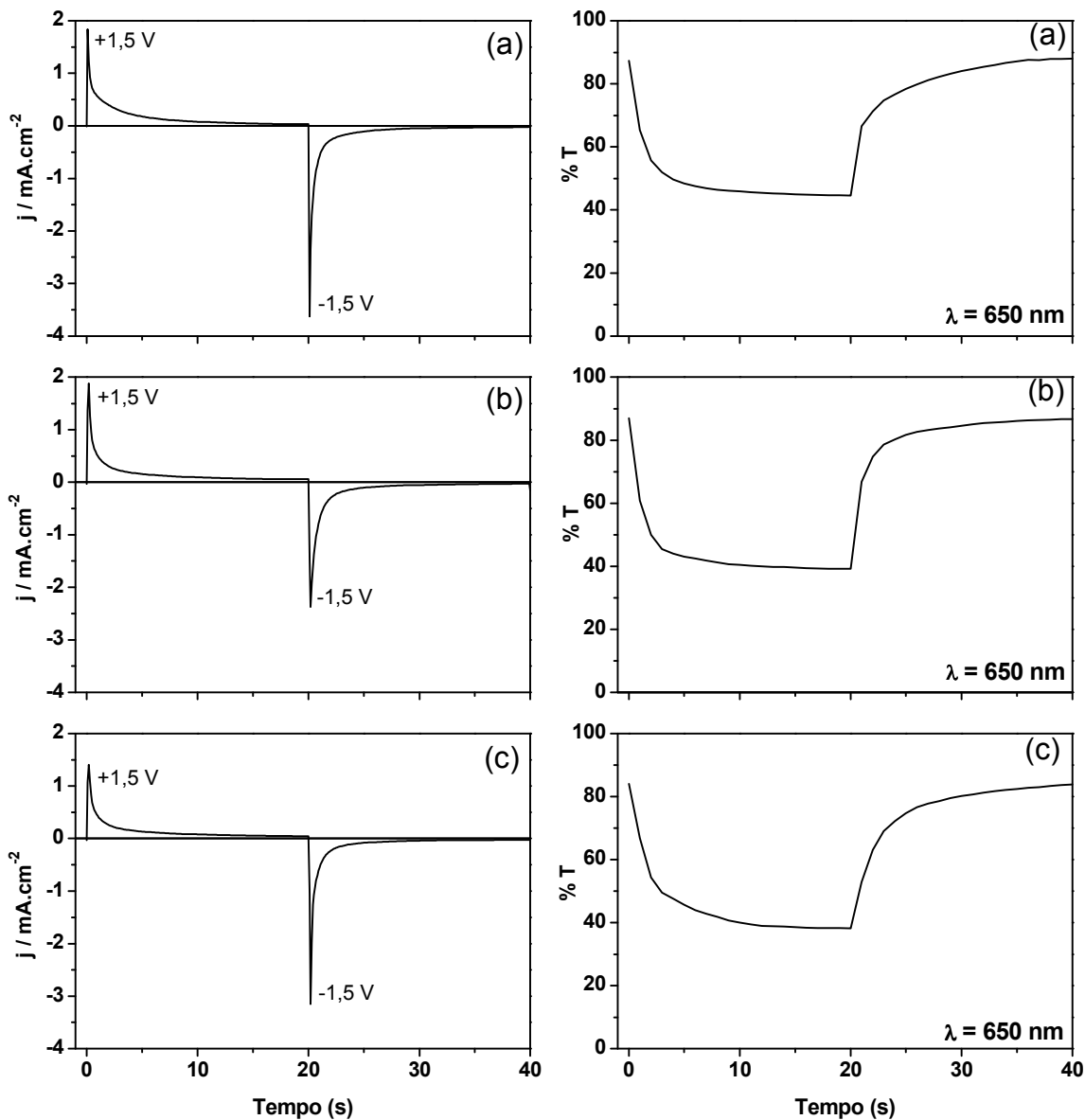


Figura 4.17: Curvas de densidade de corrente e transmitância relacionadas ao 10° salto duplo de potencial dos dispositivos electrocrômicos: a) PMT vs ITO, b) PMT vs PEDOT e c) PMT vs Nb₂O₅.

Na Tabela 4.3, são apresentadas as eficiências electrocrômicas (η) de escurecimento e clareamento dos dispositivos para $\lambda = 650 \text{ nm}$, juntamente com os seus tempos de respostas (τ). Para os dispositivos montados com ITO e Nb₂O₅

observa-se um tempo de resposta maior para os processos e isto está relacionado com a velocidade de intercalação dos íons dentro da matriz dos óxidos, que é um processo mais lento do que a cinética dos polímeros, como mencionado anteriormente. Para o dispositivo montado com PEDOT, foram observados melhores tempos de resposta, uma vez que os processos de coloração de ambos os eletrodos PMT e PEDOT são bastante rápidos. De modo geral, os tempos de resposta dos dispositivos foram todos superiores aos tempos de resposta dos filmes caracterizados em eletrólito líquido. Esta resposta mais lenta pode estar relacionada às diferentes condutividades e mobilidade iônica dos eletrólitos, que no caso do eletrólito polimérico são muito menores.

Na Tabela 4.3 também são apresentados os valores de carga anódica e catódica, com as quais foram calculadas as eficiências coulômbicas (EC), a fim de analisar a reversibilidade do processo no dispositivo, os quais apresentaram valores esperados, em torno de 100% para os primeiros ciclos.

Tabela 4.3: Resultados obtidos das medidas espectroeletroquímicas dos dispositivos electrocrômicos.

	Q_o (mC.cm ⁻²)	Q_r (mC.cm ⁻²)	EC (%)	ΔDO (650nm)	η_{esc} (650 nm) (cm ² .C ⁻¹)	η_{cla} (650 nm) (cm ² .C ⁻¹)	τ_{esc} (s)	τ_{cla} (s)
PMT vs ITO	3,16	2,92	108	0,29	92	99	1,64	2,47
PMT vs PEDOT	3,19	3,01	106	0,35	110	116	1,51	1,49
PMT vs Nb₂O₅	2,70	2,50	108	0,34	126	136	2,15	2,90

O que pode ser observado em relação aos dados de eficiência electrocrômica é que os dispositivos electrocrômicos montados com PEDOT ou Nb₂O₅ como eletrodos secundários apresentaram melhores resultados do que o dispositivo

montado apenas com PMT como material eletrocromico. Para o processo de escurecimento, os dispositivos com PEDOT ou Nb₂O₅ apresentaram η de 20 e 37%, e de clareamento η de 17 e 37%, respectivamente, a mais do que o dispositivo apenas com PMT. Esses valores confirmam novamente uma melhor performance do dispositivo quando construído com um eletrodo secundário complementar.

Alguns pesquisadores têm apresentado trabalhos na literatura que tratam da caracterização de dispositivos eletrocromicos. De-Paoli e cols.³² construíram dispositivos eletrocromicos utilizando apenas polímeros como materiais eletrocromicos, polipirrol dopado com dodecilsulfato e índigo carmin (PPy-DS-IC) com PEDOT/PSS e poli(N',N'-dimetil-bipirrol) (Poli(NNDMBP)) com poli(4',4'-dipentoxi-2'2'-bitiofeno) dopado com perclorato (Poli(ET2)), e obtiveram valores de eficiências eletrocromicas de 360 cm².C⁻¹ (λ = 640 nm), e 160 cm².C⁻¹ (λ = 620 nm), respectivamente. Mastragostino e col.⁷⁹ também estudaram dispositivos montados com PMT e poli(3,3'-metil-2,2'-bitiofeno) e ITO, e estes apresentaram eficiências eletrocromicas de 250 e 150 cm².C⁻¹, respectivamente, na região de λ = 560 nm. Embora alguns desses valores sejam próximos aos obtidos com os dispositivos montados neste trabalho, deve-se ter em mente que as condições utilizadas para esses estudos tais como, eletrodos, potenciais de operação, método de montagem dos dispositivos, comprimento de onda dos estudos ópticos entre vários outros, são diferentes.

Para verificar a estabilidade dos dispositivos eletrocromicos foram realizadas medidas de espectrocronoamperometria aplicando-se 1000 saltos de potencial seqüenciais, e então as propriedades eletrocromicas estudadas anteriormente foram analisadas também após o 500^o e 1000^o saltos de potencial. A Figura 4.18

apresenta as curvas de densidade de corrente e de transmitância ($\lambda = 650 \text{ nm}$) em função do tempo para o 10° , 500° e 1000° saltos de potencial para cada dispositivo. Pode-se observar que no decorrer do experimento as cargas de redução e oxidação tendem a diminuir para todos os dispositivos, e isso pode estar relacionado à degradação de parte da estrutura polimérica ou do óxido, no caso do dispositivo com Nb_2O_5 . Devido a essa possível degradação dos materiais eletrocromicos, os valores de ΔT tendem a diminuir também, uma vez que existirá uma menor quantidade de sítios de coloração.

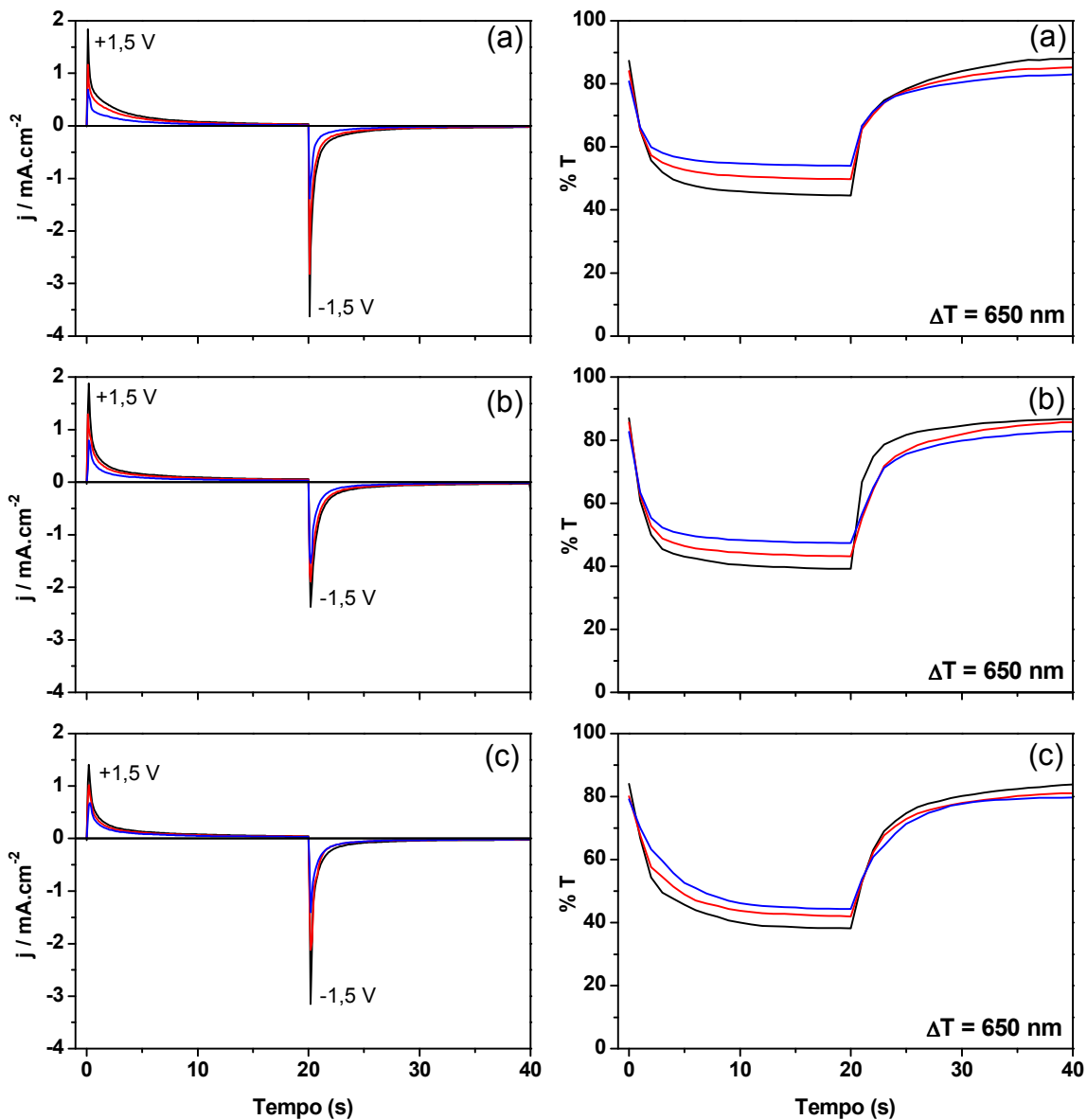


Figura 4.18: Curvas de densidade de corrente e transmitância relacionadas ao (—) 10⁰, (—) 500^o e (—) 1000^o saltos duplo de potencial dos dispositivos electrocrômicos: a) PMT vs ITO, b) PMT vs PEDOT e c) PMT vs Nb₂O₅.

Os resultados obtidos para os 1000 saltos de potencial sobre os dispositivos mostram um aumento na eficiência electrocrômica para todos os dispositivos após os 1000 saltos, como é mostrado na Figura 4.19.

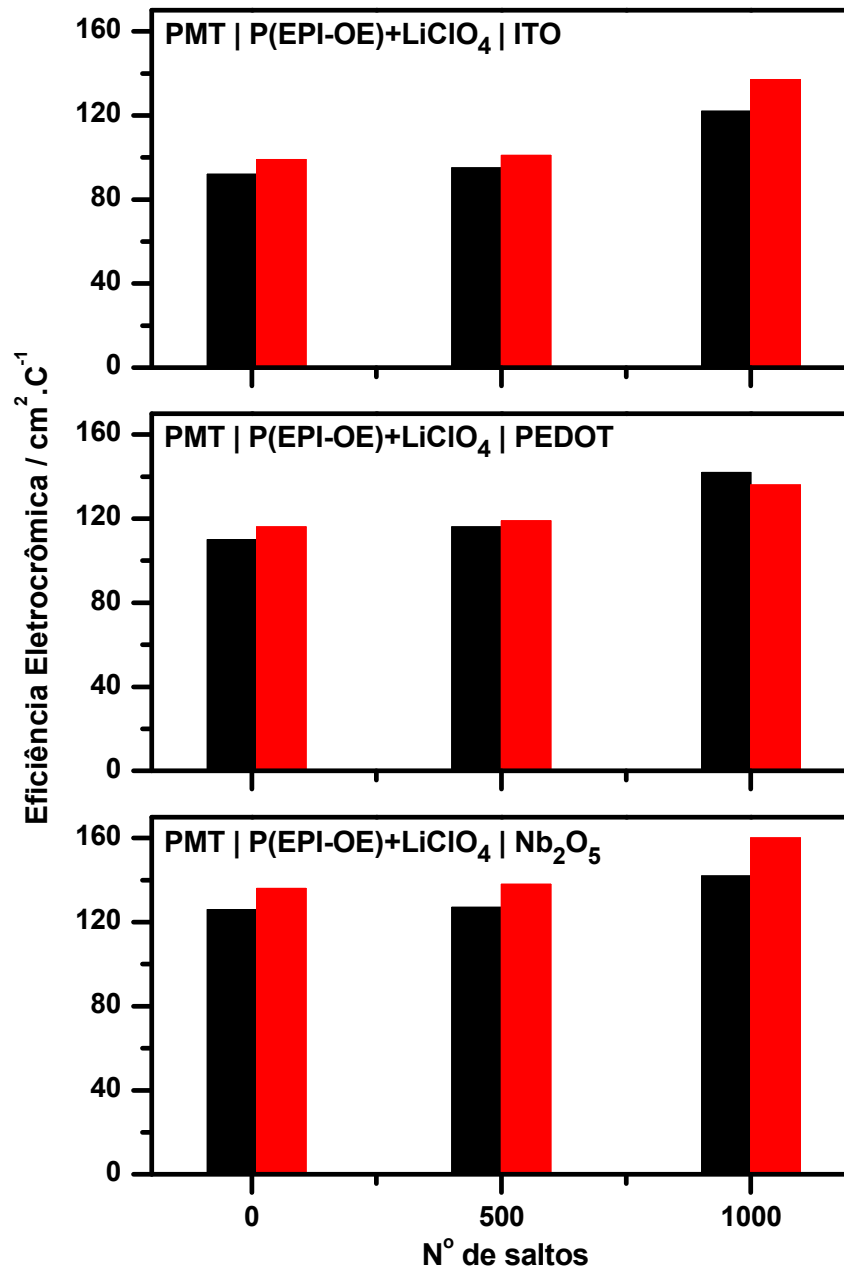


Figura 4.19: Variação da eficiência eletrocromática de (■) escurecimento e (■) clareamento para os dispositivos eletrocromáticos após 1000 saltos de potencial.

Essa aparente melhora na eficiência poderia estar relacionada com uma relaxação da estrutura dos materiais após os vários saltos, e é provável que a

eficiência eletrocromica diminua com um tempo maior de ciclagem. Outra possibilidade pode estar relacionada ao decréscimo das cargas Q_o e Q_r ao longo do experimento que não estão diretamente relacionadas aos processos eletroquímicos de descoloração e coloração dos dispositivos, mas sim de apenas um dos eletrodos, no caso, do PMT.

Após 1000 repetições de saltos, os dispositivos montados com ITO, PEDOT e Nb_2O_5 mantiveram 67, 74 e 79 % de suas transmitâncias iniciais, respectivamente. Suas eficiências coulômbicas mantiveram-se próximas de 100 %, variando pouco após os 1000 saltos, o que mostra também um equilíbrio dos processos redox.

Em relação aos tempos de resposta, pode-se observar através da Figura 4.20 que para o dispositivo montado com PEDOT como contra eletrodos o τ_{esc} se mantém, por outro lado o τ_{cla} praticamente dobra após 500 ciclos. Para o dispositivo com ITO os dois valores de τ_{esc} e τ_{cla} oscilam em torno de tempos médios. Já para o dispositivo montado com Nb_2O_5 , observam-se maiores tempos para as mudanças na coloração, e isso pode estar relacionado com a maior dificuldade na inserção dos íons Li^+ no óxido. Essa dificuldade pode ser devido à degradação do próprio óxido que à medida que é submetido às polarizações, retém parte do Li^+ inserido em seu retículo cristalino.

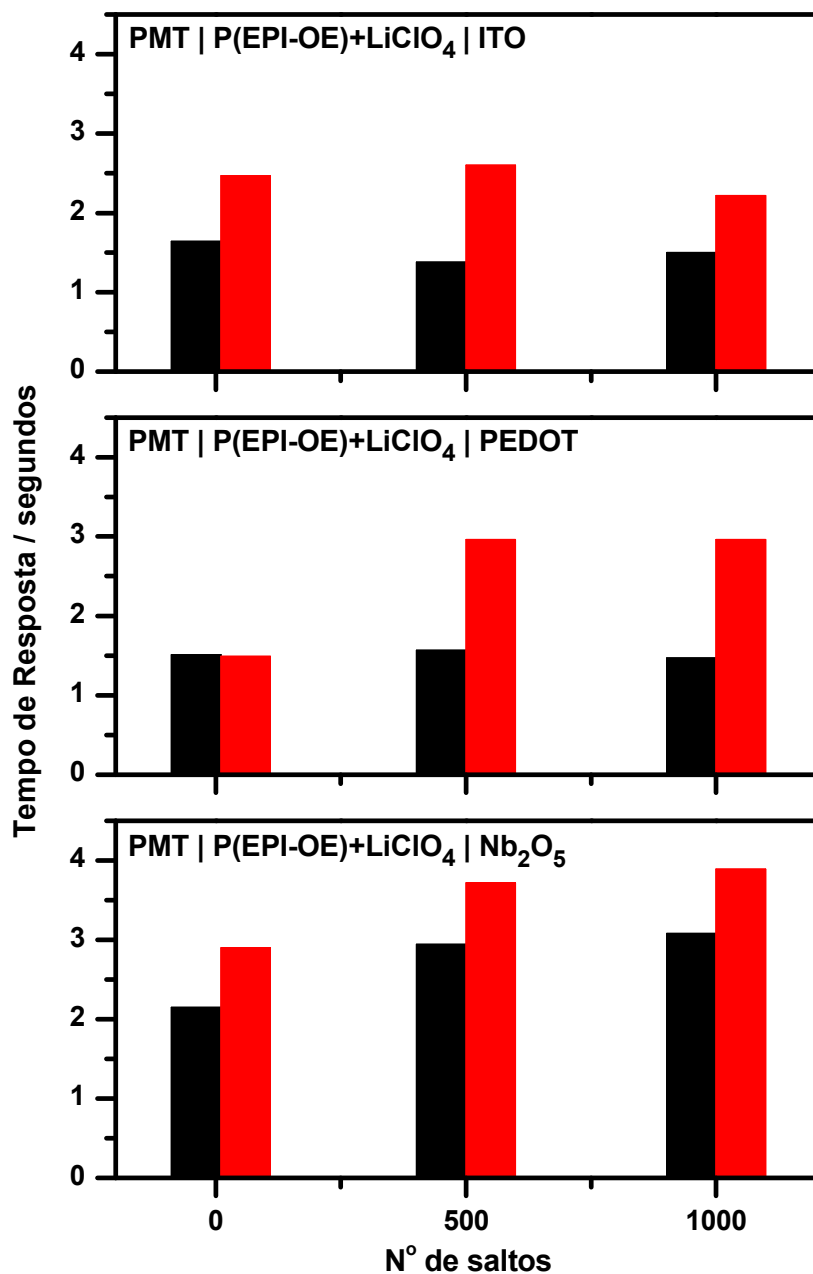


Figura 4.20: Tempos de resposta para os processos de (■) escurecimento e (■) clareamento para os dispositivos electrocrômicos após 1000 saltos de potencial.

Outro parâmetro importante que deve ser levado em conta nos dispositivos electrocrômicos, dependendo de suas aplicações é a memória óptica. Nesta caracterização o dispositivo é polarizado em seu estado de coloração vermelha ou

azul por um tempo que seja suficiente para sua estabilização, e então o circuito elétrico é aberto e é feito o monitoramento de seu espectro em um comprimento de onda estabelecido, neste caso $\lambda = 650 \text{ nm}$. Quanto menor for a variação de transmitância depois de aberto o circuito melhor memória óptica possui o dispositivo. O tempo de polarização utilizado para todos os dispositivos foi de 60 segundos, e o monitoramento durou 120 minutos.

A Figura 4.21 apresenta as respostas de variação transmitância em função do tempo. É possível observar pelas curvas de %T que todos os dispositivos são mais estáveis na coloração vermelha do que na azul. Após polarizar os dispositivos montados com ITO, PEDOT e Nb_2O_5 em $-1,5 \text{ V}$ (PMT vs CE) (vermelho), e abrir o circuito elétrico, observa-se uma variação de transmitância de apenas 2, 6 e 1 %, respectivamente, após 120 minutos em relação ao valor inicial, enquanto que quando polarizados em $+1,5 \text{ V}$ (azul), após aberto o circuito estes variam em 31, 9 e 16 % de suas transmitâncias, respectivamente, em relação ao valor inicial.

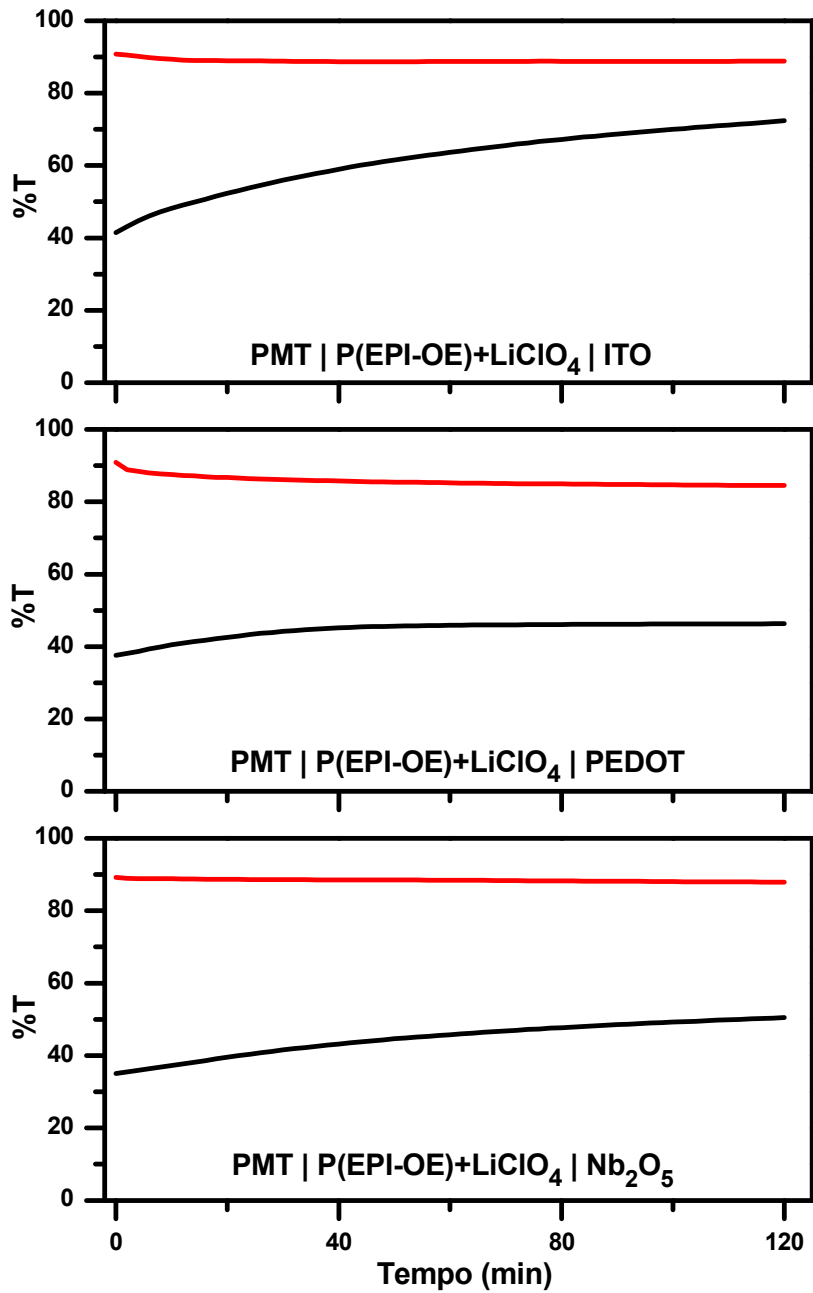


Figura 4.21: Espectros gerados durante medida de memória óptica em $\lambda=650$ nm, com os dispositivos electrocrômicos polarizados inicialmente em (—) -1,5 V, vermelho, e (—) +1,5 V (PMT vs CE), azul.

Pode-se observar que quando não existe um material electrocrômico secundário no dispositivo, sua coloração tende a permanecer vermelha, mais

intensamente que quando o eletrodo secundário é o Nb_2O_5 ou o PEDOT. No caso do dispositivo eletrocromico montado com o PEDOT, observa-se também uma boa memória óptica para sua coloração azul, e isto pode estar relacionado com a propriedade capacitiva que o PEDOT exhibe, podendo armazenar carga em sua estrutura por mais tempo. Para o dispositivo montado com Nb_2O_5 , a memória óptica para a cor azul foi relativamente baixa, e isso pode estar relacionado ao fato de que o Nb_2O_5 é mais estável em seu estado oxidado do que reduzido, assim como o ITO que também é um óxido.

5 – CONCLUSÕES

Foram estudadas as melhores condições de síntese dos filmes de PMT, PEDOT e Nb₂O₅ e investigou-se suas propriedades eletroquímicas e electrocrômicas. Observou-se que o eletrólito utilizado durante a síntese do PMT tem grande influência nas propriedades electrocrômicas do filme gerado. Quando sintetizado na presença de BF₄⁻, o PMT apresentou melhores propriedades do que quando foi utilizado ClO₄⁻, tal como maior ΔT ($\lambda = 700$ nm), 59 vs 44 %, respectivamente, e filmes mais homogêneos.

Em relação às propriedades eletroquímicas e electrocrômicas dos filmes de Nb₂O₅, houve uma influência positiva quando foi utilizada a dopagem com 0,2 mol% de Li⁺ durante sua síntese. Os filmes de Nb₂O₅ puro e dopado apresentaram ΔT ($\lambda = 620$ nm) = 79 e 89 %, respectivamente, e maior reversibilidade nos processos de oxirredução.

Os seguintes dispositivos electrocrômicos com o eletrólito poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) foram construídos e caracterizados: PMT|eletrólito|ITO; PMT|eletrólito|PEDOT e PMT|eletrólito|Nb₂O₅. O PMT foi empregado como eletrodo de trabalho e PEDOT, Nb₂O₅ ou ITO como contra eletrodo (CE).

Os dispositivos apresentaram variações de coloração entre o vermelho e o azul, conforme o potencial aplicado, -1,5 ou +1,5 V (PMT vs CE), respectivamente. A variação de transmitância na região do visível ($\lambda = 650$ nm) foi obtida para os dispositivos polarizados nestes dois potenciais através de técnicas espectroeletroquímicas, e obteve-se valores de ΔT acima de 45 % para os três dispositivos, sendo que para os dispositivos montados com os materiais

eletrocromicos como CE esse valor foi maior do que para o dispositivo montado apenas com ITO como CE. Os sistemas também foram caracterizados quanto à eficiência coulômbica (EC), apresentando valores em torno de 107 %. As eficiências eletrocromicas (η) para os dispositivos montados com PEDOT e Nb₂O₅ foram maiores em relação ao dispositivo montado apenas com ITO como contra eletrodo. Os tempos de resposta para esses dispositivos foram em torno de 2 segundos, sendo que após 1000 ciclagens de potencial esse tempo tende a aumentar. Em relação a memória óptica, os dispositivos montados com ITO e Nb₂O₅ apresentaram melhor memória em seus estados de coloração vermelha, enquanto o PEDOT apresentou boa memória para os dois estados de coloração.

Fica difícil comparar e julgar melhores qualidades, em termos quantitativos, para um dispositivo em relação ao outro, devido ao fato destes serem feitos de materiais diferentes. Entretanto, de modo geral, os valores obtidos para os parâmetros aqui estudados demonstraram a possibilidade de aplicações de dispositivos montados com esses materiais.

6 - PERSPECTIVAS

Em relação a possíveis trabalhos futuros envolvendo o estudo de dispositivos eletrocromicos montados com os materiais utilizados neste trabalho, será necessário direcionar o estudo dos principais parâmetros eletrocromicos para dispositivos com maiores áreas.

Também, visando à construção de dispositivos eletrocromicos com grandes áreas, é importante estudar a possibilidade de outras técnicas mais adequadas para a deposição de filmes em substratos com maiores dimensões.

7 - REFERÊNCIAS 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”, *Química Nova*, v. 23, nº 1, p. 79, 2000.
- ² Somani P.R., Radhakrishnan S., “Electrochromic materials and devices: present and future”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 117, 2002.
- ³ Gazotti, W.A., Nogueira, A.F., Giroto, E.M., Micaroni, L., Martini das Neves, M.S., De Paoli M.A., “Optical devices based on conductive polymers” in “*Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and devices*”, Nalwa, H.S. (ed), Academic Press, New York, v. 10, p. 53. 2001.
- ⁴ Mastragostino, M., “Electrochromic devices” in “*Applications of Electroactive Polymers*”, Chapman & Hall, B. Scrosati (ed), New York, p. 223.
- ⁵ De Paoli, M.A., Gazotti, W.A., “Electrochemistry, polymers and opto-Electronic Devices: A combination with a future”, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 13, nº 4, p. 410, 2002.
- ⁶ De Paoli, M.A., “Plásticos inteligentes”, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, nº 2, p. 9, 2001.
- ⁷ Zoppi, R.A., De Paoli, M.A., “Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas”, *Química Nova*, v. 16, p. 560, 1993.
- ⁸ Argun, A.A., Aubert, P.H., Thompson, B.C., Schwendeman, I., Gaupp, C.L., Hwang, J., Pinto, N.J., Tanner, D.B., MacDiarmid, A.G., Reynolds, J.R., “Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices”, *Chemical Materials*, v. 16, p. 4401, 2004.
- ⁹ Finklea, H.O., “Semiconductor Electrodes”, Elsevier, Amsterdam, p. 505, 1988.
- ¹⁰ Kittel, C., “Introduction to solid state physics”, 7^o ed., Nova Iorque, John Willey & Sons, p. 145, 1996.
- ¹¹ Forner, A.A.C., “Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente”, Tese de Doutorado, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2005.
- ¹² Tourillon, G., “Polythiophenes and its derivatives” in “*Handbook of Conducting Polymers*”, T.A Skotheim (ed), Marcel Dekker Inc., New York, v. 1, p. 293, 1986.
- ¹³ Faez, R., Reis, C., Scandiucci de Freitas, P., Kosima, O.K., Ruggeri, G., De Paoli, M.A., “Polímeros condutores”, *Química Nova na Escola*, nº 11, p. 13, 2000.
- ¹⁴ <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>
- ¹⁵ Rocha-Filho, R.C., “Nobel 200 Polímeros condutores: Descoberta e aplicações”, *Química Nova na Escola*, nº 12, p. 11, 2000.

-
- ¹⁶ Roncali, J., "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chemical Reviews*, v. 92, p. 711, 1992.
- ¹⁷ Micaroni, L., "Fotoeletroquímica do poli(3-metiltiofeno)", Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1997.
- ¹⁸ Downard, A.J., Pletcher, D., "A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 206, p. 147, 1986.
- ¹⁹ Catharino, S.C.R., "Dispositivo de armazenamento de energia utilizando polianilina e eletrólito polimérico", Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, UniCamp, 1999.
- ²⁰ Arbizzani, C., Mastragostino, M., Scrosati, B., "Conducting polymers for batteries, supercapacitors and optical devices" in "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*", Nalwa, H.S. (ed), John Wiley & Sons Ltd, v. 4, cap. 11, 1997.
- ²¹ Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L., Holmes, A.B., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, v. 347, p. 539, 1990.
- ²² Halls, J.J.M., Walsh, C.A., Greenham, N.C., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Moratti, S.C., Holmes, A.B., "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Nature*, v. 376, p. 498, 1995.
- ²³ Marque, P., Roncali, J., Garnier, F., "Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 218, p. 107, 1987.
- ²⁴ Tanaka, K., Shichiri, T., Wang, S., Yamabe, T., "A study of the electropolymerization of thiophene", *Synthetic Metals*, v. 24, p.203, 1988.
- ²⁵ Ribeiro, A.S., "Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos", Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, UniCamp, 2003.
- ²⁶ Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., Denier Van Der Gon, A.W., Louwet, F., Fahlman, M., Groenendaal, L., De Schryver, F., Salaneck, W.R., "Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 2561, 2003.
- ²⁷ Groenendaal, L.B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future", *Advanced Materials*, v. 12, n. 7, p. 481, 2000.

-
- ²⁸ Mortimer, R.J., "Organic electrochromic materials", *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2971, 1999.
- ²⁹ Inganäs, O., Johansson, T., Ghosh, S., "Phase engineering for enhanced electrochromism in conjugated polymers", *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2031, 2001.
- ³⁰ Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., "Electrochromism: Fundamentals and applications", Hardcover Wiley-VCH, John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- ³¹ Mastragostino, M., Arbizzani, C., Soavi, F., "Polymer-based supercapacitors", *Journal of Power Sources*, v. 97-98, p. 812, 2001.
- ³² De Paoli, M.A., Casalbore-Miceli, G., Girotto, E.M., Gazotti, W.A., "All polymeric solid state electrochromic devices", *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2983, 1999.
- ³³ De Paoli, M.A., Nogueira, A.F., Machado, D.A., Longo, C., "All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances", *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 4243, 2001.
- ³⁴ Ribeiro, A.S., Machado, D.A., Faria dos Santos Filho, P., De Paoli, M.A., "Solid-state electrochromic device based on two poly(thiophene) derivatives", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 567, p. 243, 2004.
- ³⁵ Nicho, M.E., Hu, H., López-Mata, C., Escalante, J., "Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 82, p. 105, 2004.
- ³⁶ Ribeiro, A.S., Nogueira, V.C., Faria dos Santos Filho, P., De Paoli, M.A., "Electrochromic properties of poly{3-[12-(*p*-methoxyphenoxy)dodecyl]thiophene}", *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 2237, 2004.
- ³⁷ Scarminio, J., Urbano, A., Moraes, M.A.B., Rouxinol, F.P., Transferetti, B.C., "Caracterização do eletrocromismo em filmes de óxidos de W e Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 22, n. 1, p. 8, 2003.
- ³⁸ Cantão, M.P., Cisneros, J.I., Torresi, R.M., "Electrochromic behaviour of sputtered titanium oxide films", *Thin Solid Films*, v. 259, p. 70, 1995.
- ³⁹ Nishio, K., Watanabe, Y., Tsuchiya, T., "Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process", *Thin solid Films*, v. 350, n.1-2, p. 96, 1999.
- ⁴⁰ Wang, H., Yan, M., Jiang, Z., "Electrochromic properties of rhodium oxide films prepared by a sol-gel method", *Thin Solid Films*, v. 401, n. 1-2, p. 211, 2001.
- ⁴¹ Lee, Se-H., Liu, P., Cheong, H.M., Tracy, C.E., Déb, S.K., "Electrochromism of amorphous ruthenium oxide thin films", *Solid State Ionics*, v. 165, n. 1-4, p. 217, 2003.

-
- ⁴² Deepa, M., Singh, D.P., Shivaprasad, S.M., Agnihotry, S.A., "A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films", *Current Applied Physics*, v. 7, n. 2, p. 220, 2007.
- ⁴³ Chen, W.F., Wu, S.Y., Ferng, Y.F., "The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization", *Materials Letters*, v. 60, n. 6, p. 790, 2006.
- ⁴⁴ <http://www.donnely.com>
- ⁴⁵ Avellaneda, C.O., Aegerter, M.A., Pawlicka, A., "Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas", *Química Nova*, v. 23, n^o 3, 1998.
- ⁴⁶ Gillet, P.A., Fourquet, J.L., Bohnke, O., "Niobium tungsten titanium oxides: From "soft chemistry" precursors to electrochromic thin layer materials", *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 10, p. 1145, 1992.
- ⁴⁷ O'Brien, N.A., Gordon, J., Mathew, H., Hichwa, B.P., "Electrochromic coatings—applications and manufacturing issues", *Thin Solid Films*, v. 345, n. 2, p. 312, 1999.
- ⁴⁸ Lampert, C.M., Omstead, T.R., Yu, P.C., "Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films", *Solar Energy Materials*, v. 14, n. 3-5, p. 161, 1986.
- ⁴⁹ 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", Tese de Doutorado, São Carlos, SP, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2002.
- ⁵⁰ Zoppi, R.A., Morteau, N.H.R., "Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico", *Química Nova*, v. 23, p. 727, 2000.
- ⁵¹ Collinson, M.M., "Structure, chemistry and applications of sol-gel derived materials" in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", v. 5, Nalwa, H.S. (ed), Academic Press, New York, p. 163.
- ⁵² Pechini, M.P., Patente dos EUA, n. 3.330.697, julho, 1967.
- ⁵³ Faria, R.C., Bulhões, L.O.S., "A novel synthetic route to Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n^o 3, p. L29, 1994.
- ⁵⁴ Rosario, A.V., Pereira, E. C., "Influence of the crystallinity on Li⁺ intercalation process in Nb₂O₅ films", *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 9, p. 665, 2005.
- ⁵⁵ Rosario, A.V., Pereira, E.C., "Lithium insertion in TiO₂ doped Nb₂O₅ electrochromic thin films", *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1905, 2001.
- ⁵⁶ Rosario, A.V., Santiago, E.I., Pereira, E.C., "Dopants influence on Li⁺ insertion process in Nb₂O₅ electrochromic films", *Thin Solid Films*, v. in press, 2006.

-
- ⁵⁷ Schilft, M., Aegerter, M.A., "Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices", *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2105, 2001.
- ⁵⁸ Bueno, P.R., Avellaneda, C.O., Faria, R.C., Bulhões, L.O.S., "Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb₂O₅ films prepared by the sol-gel method", *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2113, 2001.
- ⁵⁹ Melo L., Avellaneda C.O., Caram R., Sichieri E., Pawlicka A., "Electrochromic properties of sol-gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺", *Materials Research*, v. 5, nº 1, p. 43, 2002.
- ⁶⁰ Nogueira, A.F., "Células solares de "Grätzel" com eletrólito polimérico", Tese de Doutorado, Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2001.
- ⁶¹ Wieczorek, W., Such, K., Przyłuski, J., Florianczyk, Z., "Blend-based and composite polymer solid electrolytes", *Synthetic Metals*, v. 45, n. 3, p. 373, 1991.
- ⁶² Wolfenson, A.E., Torresi, R.M., Bonagamba, T.J., De Paoli, M.A., Panepucci, H., "¹³C NMR and conductivity measurements of ethylene oxide-epichloridrine copolymer doped with LiClO₄", *Solid State Ionics*, v. 85, p. 219, 1996.
- ⁶³ Goulart Silva, G., Lemes, N.H.T., Fonseca, C.N.P., De Paoli, M.A., "Solid state polymeric electrolytes based on poly(epichlorohydrin)", *Solid State Ionics*, v. 93, p. 105, 1997.
- ⁶⁴ Gazotti, W.A., Spinacé, M.A.S., Giroto, E.M., De Paoli, M.A., "Polymer electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers", *Solid State Ionics*, v. 130, p. 281, 2000.
- ⁶⁵ Micaroni, L., Dini, D., Decker, F., De Paoli, M.A., "Electrosynthesis and characterization of poly(3-methylthiophene) on different substrates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 3, p. 352, 1999.
- ⁶⁶ Roncali, J., Yassar, A., Garnier, F., "Electrosynthesis of highly conducting poly(3-methylthiophene) tin films", *Journal of Chemistry Society, Chemical Communication*, p. 581, 1988.
- ⁶⁷ Gomes, M.A.B., Bulhões, L.O.S., Castro, S.C., Damião, A.J., "The electrochromic process at Nb₂O₅ electrodes prepared by thermal oxidation of niobium", *Journal Electrochemical Society*, v. 137, (10), p. 3067, 1990.
- ⁶⁸ Tourillon, G., Garnier, F., "Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 161, p. 54, 1984.
- ⁶⁹ Zotti, G., Schiavon, G., "The polythiophene puzzle. Electrochemical and spectroelectrochemical evidence for two oxidation levels", *Synthetic Metals*, v. 31, p. 347, 1989.

-
- ⁷⁰ Lisowska-Oleksiak, A., Kazubowska, K., Kupniewska, A., "Ionic transport of Li⁺ in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate)", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 501, p. 54, 2001.
- ⁷¹ Aegerter, M.A., Avellaneda, C.O., Pawlicka, A., Atik, M., "Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 8, p. 689, 1997.
- ⁷² 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", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 11449, 2000.
- ⁷³ Bisquert, J., Randriamahazaka, H., Belmonte, G.G., "Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry", *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 627, 2005.
- ⁷⁴ Maranhão, S.L.A., Torresi, R.M., "Filmes de óxidos anódicos de nióbio: Efeito eletrocromático e cinética da reação de eletro-intercalação", *Química Nova*, v. 21 (3), p. 284, 1998.
- ⁷⁵ Belmonte, G.G., Pomerantz, Z., Bisquert, J., Lellouche, J.P., Zaban, A., "Analysis of ion diffusion and charging in electronically conducting polydicarbazole films by impedance methods", *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3413, 2004.
- ⁷⁶ Belmonte, G.G., Bisquert, J., Pereira, E.C., Santiago, F.F., "Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. Improving distributed impedance models for mixed conduction conditions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 508, p. 48, 2001.
- ⁷⁷ Nogueira, V.C., Oviedo, M.A.S., Longo, C., Nogueira, A.F., De Paoli, M.A., "Solid state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte", *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, v. 181, n. 2-3, p. 226, 2006.
- ⁷⁸ Arbizzani, C., Mastragostino, M., Passerini, S., Rosanna, P., Scrosati, B., "An electrochromic window based on polymethyl thiophene and nickel oxide electrodes", *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 5/6, p.837, 1991.
- ⁷⁹ Arbizzani, C., Mastragostino, M., Zanelli, A., "Electrochromic devices: A comparison of several systems", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 39, p. 213, 1995.