

**Universidade Estadual de Campinas**



**Dispositivo Eletrocromico Flexível de  
Grande Área Usando Polímeros  
Condutores**

**Dissertação de Mestrado**

**Dirnei Aparecido Machado**

**Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Dezembro 2001**

## **Banca Examinadora:**

**Prof. Marco-Aurelio De Paoli (orientador)**

**Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Rodnei Bertazzoli**

**Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Jarbas José Rodrigues Rohwedder**

**Departamento de Química Analítica – Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Yoshitaka Gushikem**

**Departamento de química Inorgânica – Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas**

**Prof. Lauro Tatsuo Kubota**

**Departamento de Química Analítica – Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas**

## Resumo:

Dispositivo eletrocromico flexível de Grande Área Usando Polímeros Condutores

Autor: Dirnei Aparecido Machado

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: eletrocromismo, janelas inteligentes, espectroeletroquímica

Atualmente o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos(DEC) flexíveis e com grande área ativa vem gerando muito interesse pelas vantagens tecnológicas de suas aplicações nas janelas inteligentes. A poli(o-metoxianilina) (PoANI), sintetizada a partir da o-anisidina é um polímero eletrocromico anódico e o poli(3,4- etileno dioxitiofeno)(PEDT), produzido pela Bayer na Alemanha é catódico. Ambos são solúveis em solventes orgânicos comuse podem ser depositados como filmes. A flexibilidade do dispositivo eletrocromico pode ser obtida com o uso de um eletrólito polimérico e filmes de óxido de estanho dopado com Índio (ITO) depositados em poli(tereftalato de etileno) (PET) como eletrodos, para permitir a construção destes dispositivos em larga escala.

Neste trabalho estudamos por espectroeletroquímica as propriedades do PEDT e da PoANI formando um dispositivo eletrocromico sólido de 20 cm<sup>2</sup> e configuração ITO-PET | PEDT-PSS | eletrólito polimérico | PoANI-TSA | ITO-PET. Utilizou-se cronoamperometria de duplo salto de potencial e espectroscopia vis/NIR.

O espectro (470-1100 nm) do DEC apresentou uma banda com mínimo de transmitância em  $\lambda = 640$  nm ( $T = 15\%$ ) na forma colorida e máximo ( $T = 92\%$ ) na forma clara. Verificamos que os primeiros conjuntos de DEC apresentaram uma variação em  $\lambda = 640$  nm de 77 % de transmitância nos ciclos de potenciais iniciais e 45 % após 100 ciclos. Após a otimização das condições de preparação dos filmes poliméricos foi montado novo conjunto que apresentou uma variação em  $\lambda = 640$  nm de 52 % de transmitância constante durante 500 ciclos de coloração/descoloração. Um terceiro conjunto de DEC foi montado e apresentou uma variação de transmitância de 46 % durante 10<sup>3</sup> ciclos que diminuiu gradualmente para 22 % até 5 x 10<sup>3</sup> ciclos.

A confecção de DEC flexíveis exclusivamente poliméricos mostrou-se satisfatória. O método de deposição, o equilíbrio de cargas e o controle da espessura dos filmes poliméricos e do eletrólito polimérico são fatores importantes para a otimização de um dispositivo eletrocromico estável com boa variação de transmitância.

## **Abstract:**

**Large area Flexible electrochromic device using conductive polymers**

**Author: Dirnei Aparecido Machado**

**Supervisor: Prof. Marco-Aurelio De Paoli**

**Keywords: electrochromism, smart windows, spectroelectrochemistry**

Nowadays, the development of flexible electrochromic devices with large active area is generating great interest due to the technological advantages for applications in smart windows. Poly(o-methoxyaniline) (PoAni) synthesized from o-anisidine is an anodic electrochromic material and poly(3,4-ethylene dioxithiophene) (PEDT) produced by Bayer in Germany is cathodic. Both polymers are soluble in common organic solvents and can be deposited as films. The flexibility of the device can be obtained using a polymeric electrolyte and ITO electrodes coated on poly(ethylene terephthalate) films, permitting the construction of devices with large area.

In this work we used spectroelectrochemistry to study the properties of PEDT and PoAni assembling a solid-state electrochromic device of 20 cm<sup>2</sup> and configuration: ITO-PET | PEDT-PSS | polymeric electrolyte | PoAni-TSA | ITO-PET, using double potential step chronoamperometry and vis/NIR spectroscopy (470-1100 nm).

The spectra (470-1100 nm) of the polymeric electrochromic device present in the colored state  $\%T_{640\text{nm}} = 15\%$  and  $\%T_{640\text{nm}} = 95\%$  in the bleached state. The first devices assembled presented a transmittance variation  $\Delta T_{640\text{nm}} = 77\%$ , decreasing to 45% after 100 color/bleaching cycles. After optimization of the films deposition methods, new devices presented a constant transmittance variation  $\Delta T_{640\text{nm}} = 52\%$  during 500 color/bleaching cycles. A third group of devices, with a thinner electrolyte film, presented a transmittance variation  $\Delta T_{640\text{nm}} = 46\%$  during  $10^3$  cycles, decreasing to 22% after  $5 \times 10^3$  cycles.

All-polymeric flexible solid-state electrochromic devices assembled in this work presented satisfactory results and pointed to the possibility of producing it with

larger areas. The deposition method, charge equilibrium between the electrodes and the thickness of the different layers are important factors for optimization of the response of an electrochromic device with high stability and strong color changes.

# **Currículo**

## **Formação Acadêmica:**

Graduação: Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

Curso: Bacharelado em Química - 1994-1999

## **Trabalhos completos publicados em anais de congressos:**

1. D.A Machado e Marco-A. De Paoli, "Dispositivo eletroquímico flexível com 20 cm<sup>2</sup> de área", XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, 2001, Anais págs. 223 – 225.
2. M.A. De Paoli, W.A. Gazotti, E.M. Giroto, A.F. Nogueira, D.A. Machado e G. Casalbore-Miceli, "All polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances", NATO Advanced Research Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films-2000, Poraj, Polônia, 2000, Abst. 08

## **Comunicações em congressos:**

1. D.A Machado, C. Longo e M.-A De Paoli , "Large área all-plastic electrochromic devices using conductive polymers", VI<sup>th</sup> International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Recife, 2001, Resumos pág. 91
2. D. A. Machado, L. Micaroni e M.-A. De Paoli, "Efeito da temperatura nos fenômenos de transporte de carga no poli(3-metiltiofeno)", XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998, Resumo EQ-005
3. D.A. Machado, S. Härtinger e M.-A. De Paoli, "Efeitos da temperatura sobre "inter-oxidation transition" do poli(3-metil tiofeno)", XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1997, resumos pág. EQ-73.

### **Trabalhos Publicados:**

1. Marco-A. De Paoli, A F. Nogueira, D.A Machado e C. Longo, "All-Polymeric Electrochromic and Photoelectrochemical Devices: New Advances", *Electrochim. Acta* (2001) no prelo.
2. S. Härtinger, D.A. Machado e Marco-A. De Paoli, "Construção de uma célula espectroeletroquímica termostaticada e sua aplicação para estudar polímeros eletrocromicos", *Quim. Nova*, **21** (1997) 343-347.

## Lista de abreviações e símbolos

|  |   |
|--|---|
| Ag/AgCl: eletrodo de referência prata/cloreto de prata               | PIC: polímero intrinsecamente condutor              |
| área <sub>Max</sub> : área máxima                                    | PoAni: poli(o-metoxianilina)                        |
| DEC: dispositivo eletrocrômico                                       | Poli(ET2): poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno)      |
| E: potencial   | Poli(NNDMBP): Poli(N,N'-dimetil-2,2'-bipirrol)      |
| E <sub>Ag/AgCl</sub> : potencial do eletrodo prata/cloreto de prata  | PPy-DS-IC: polipirrol-dodecilssulfato-indigo carmin |
| E <sub>i</sub> : potencial inicial                                   | PSS: poli estireno sulfonado                        |
| E <sub>f</sub> : potencial final                                     | T: transmitância                                    |
| E <sub>gap</sub> : energia de gap                                    | T <sub>máxima</sub> : transmitância máxima          |
| E <sub>ox</sub> : potencial de oxidação                              | T <sub>mínima</sub> : transmitância mínima          |
| E <sub>red</sub> : potencial de redução                              | TSA: ácido p-tolueno sulfônico                      |
| ITO: óxido de estanho dopado com Índio                               | vis/NIR: visível/ infravermelho próximo             |
| LED: light emission diode que interagem com o cátion Li <sup>+</sup> | X: vezes  |
| PANI: polianilina  | ΔT: variação de transmitância                       |
| PEDT: poli(3,4-etilenodioxítiofeno)                                  | λ: comprimento de onda                              |
| PEO: poli(óxido de etileno)  | η <sub>eo</sub> : número de sítios óxido de etileno |
| P(epi- EO) 84-16: poli(epicloridrina-co-óxido de etileno 84-16%)     | v: velocidade de varredura                          |
| PET: poli(tereftalato de etileno)                                    | %T: porcentagem de transmitância                    |

## **Agradecimentos:**

Agradeço aos meus familiares pelo apoio dado durante toda a jornada que resultou nessa dissertação.

Ao Prof. Marco pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa e orientação dessa dissertação de mestrado.

Agradeço também a minha querida amiga Paula, companheira de grandes momentos acadêmicos e de lazer, sem sua ajuda essa dissertação provavelmente não estaria escrita.

A todas as “feras do mar” e amigos de “viagem”: Perfil, Pipoca, Paula, Oscar, Nara, Silvia, Flash, Ivan, Libólio, Magoo, Thiago, Frank.

Aos colegas de moradia: Gargamel, Perfil, Engenheiro e Panorama. Grandes e bons tempos aqueles na “favela”!

Ao amigo João pelas conversas filosóficas e de “mesa de bar”, muito produtivas por sinal.

Ao grande “Barão”, pessoa que me mostrou que a química pode ser muito mais simples de ser entendida do que imaginamos.

Ao pessoal do laboratório (Márcia, Cilinho, Adriana, Dermeval, Fabi, Capi, Claudia, Cris, pequenas Viviane e Jilian, Ana Claudia, Aline, Sarah, Rogério, Marcio) pela convivência prazerosa e produtiva durante todo esse tempo.

Aos “antigos” membros do laboratório Toy, Emersom, Silmara, Carla, Daltamir, Liliana. Foi bom conhecer vocês.

Agradeço a todos que de algum modo contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de mestrado.

# Índice analítico

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capítulo 1 – Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.1 - Polímeros condutores</b>  | <b>2</b>  |
| <b>1.2 - Dispositivos electrocrômicos</b>                                | <b>4</b>  |
| <b>1.3 - Poli(o-metoxianilina)</b>                                       | <b>9</b>  |
| <b>1.4 - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)</b>                               | <b>13</b> |
| <b>1.5 - Eletrólito polimérico</b>                                       | <b>15</b> |
| <br>   |           |
| <b>Capítulo 2 – Objetivos</b>  | <b>17</b> |
| <br>   |           |
| <b>Capítulo 3 – Parte experimental</b>                                   | <b>19</b> |
| <b>3.1 – materiais</b>   | <b>20</b> |
| <b>3.2 – equipamentos</b>  | <b>20</b> |
| <b>3.3 – metodologia</b>   | <b>20</b> |
| <b>3.3.1 – Preparação dos eletrodos de ITO/PET modificados com PoAni</b> | <b>20</b> |
| <b>3.3.2 – Preparação dos eletrodos de ITO/PET modificados com PEDT</b>  | <b>21</b> |
| <b>3.3.3 – Caracterização dos eletrodos</b>                              | <b>21</b> |
| <b>3.3.4 – Preparação do eletrólito polimérico</b>                       | <b>21</b> |
| <b>3.3.5 – Montagem e caracterização do dispositivo electrocrômico</b>   | <b>22</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capítulo 4 - Resultados e discussão</b>                          | <b>23</b> |
| <b>4.1 – Caracterização dos filmes poliméricos</b>                  | <b>24</b> |
| 4.1.1 – PEDT  | 24        |
| 4.1.2 – PoAni   | 29        |
| <b>4.2 – Montagem e caracterização do dispositivo eletrocromico</b> | <b>35</b> |
| 4.2.1 – Caracterização do Primeiro Conjunto de DEC                  | 37        |
| 4.2.2 – Caracterização do Segundo Conjunto de DEC                   | 40        |
| 4.2.3 – Caracterização do Terceiro Conjunto de DEC                  | 42        |
| <b>Capítulo 5 – Conclusão</b>                                       | <b>45</b> |
| <b>Referências Bibliográficas</b>                                   | <b>49</b> |

# **Capítulo 1**

# **Introdução**

## 1.1- Polímeros condutores

Em 1977, Shirakawa e cols<sup>1</sup> verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores(PIC). Esses polímeros possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução, também chamado de dopagem. A Figura 1 apresenta exemplos de estruturas de alguns polímeros condutores mais comuns.

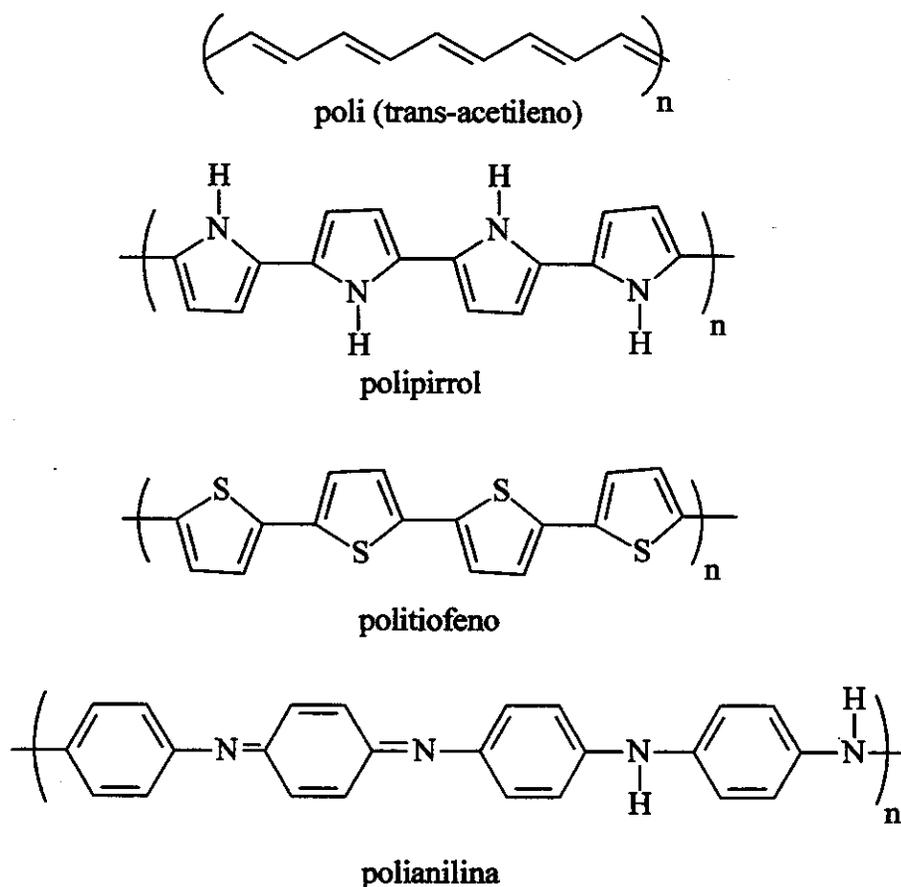


Figura1: exemplos de estruturas de polímeros condutores

O material eletrocromico pode ser qualquer material que forneça uma reação eletroquímica reversível, ou seja, que se reduza ou oxide reversivelmente, com mudança de cor. Existe uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que exibem eletrocromismo, dentre os quais destacam-se os óxidos, cristais líquidos e polímeros condutores. O grande interesse no desenvolvimento de materiais eletrocromicos é centrado na possibilidade do uso na construção de dispositivos ópticos com mudança de cor perceptível aos olhos humanos.<sup>2-4</sup> O fenômeno eletrocromismo foi relatado de forma sistemática pela primeira vez para filmes de  $WO_3$  e  $MoO_3$  em 1969<sup>5</sup>. Os materiais inorgânicos têm sido intensivamente estudados nos últimos anos<sup>6-10</sup>.

Com relação às características atrativas dos polímeros condutores, mais de duas décadas de pesquisa e desenvolvimento não foram suficientes para promover o desenvolvimento de dispositivos em grande escala e para introduzi-los no mercado. Atualmente a causa disto são os avanços na tecnologia competitiva de cristais líquidos, óxidos de metais de transição, e LED e a carência de materiais com tempo de resposta curto e estabilidade para a confecção de dispositivos eletrocromicos comerciais. No entanto, os PIC possuem grandes vantagens, como a memória óptica em circuito aberto, maior ângulo de visão e grande variedade de contraste de cor para aplicação futura em DEC comerciais. Acredita-se que a partir de 2002 já apareçam no mercado mostradores eletrocromicos coloridos feitos com camadas de filmes de PIC.

## 1.2- Dispositivos electrocrômicos

Um dispositivo electrocrômico é essencialmente uma célula electroquímica em que o electrodo, em geral vidros transparentes recobertos com material electrocrômico, é separado do contra-electrodo por um electrólito líquido, polimérico ou sólido.<sup>11</sup>

Em dispositivos electrocrômicos geralmente são utilizados dois materiais electrocrômicos complementares, ou seja, é um sanduíche feito com um material com coloração anódica (colorido no estado oxidado) e outro que possui coloração catódica (colorido no estado reduzido), separados por um electrólito. Os electrólitos líquidos orgânicos, como por exemplo o sal  $\text{LiClO}_4$  dissolvido em acetonitrila são comumente usados para a montagem de DEC. Porém, este procedimento limita a sua aplicação. Elas requerem uma vedação perfeita, para evitar vazamento e evaporação, e para ter uma maior durabilidade.<sup>12</sup> Como o uso de electrólitos líquidos é inviável para a confecção de DEC com grande área, atualmente os estudos estão sendo direcionados para o uso de electrólitos poliméricos ou sólidos. O uso de electrólitos poliméricos permite a confecção de DEC flexíveis, sem o inconveniente de possibilidade de vazamento ou evaporação apresentado pelos electrólitos líquidos ou falta de flexibilidade, como é o caso de electrólitos que contém óxidos. As informações sobre preparação e espessura dos materiais electrocrômicos e do electrólito são importantes para estudar o desempenho do dispositivo. A obtenção de filmes finos, da ordem de  $\mu\text{m}$ , permite a confecção de um DEC com bom contraste cromático para a aplicação em janelas inteligentes. Os dispositivos electrocrômicos podem ser também chamados de janelas inteligentes, quando sua função for controlar a passagem de luz ou calor para um ambiente fechado, com o formato de uma janela comum. Os principais aspectos funcionais de DEC para aplicação na indústria arquitetônica e automotiva são a redução de luz e o controle de temperatura para conforto térmico e visual. Além disso, DEC também podem ser usados como *displays*, porém a luz externa é requerida pois esses sistemas não são emissores de luz. Os dispositivos electrocrômicos tem sido comercializados há cerca de 10 anos. Dispositivos

eletrocrômicos (DEC) possuem importantes aplicações tecnológicas como por exemplo: “*displays* ópticos”<sup>13-14</sup> e janelas eletrocrômicas<sup>15-16</sup>, sendo que os dispositivos de grande área ( acima de 10 cm<sup>2</sup> ) mais estudados atualmente são baseados em óxido de titânio e tungstênio(TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>)<sup>17-19</sup>. Os DEC vêm sendo comercializados com outras aplicações propostas como uso em dispositivos reflexivos ou transmissivos (Fig 2A e 2B) para informação óptica, óculos escuros, redutores de luminosidade para escritórios e janelas inteligentes para carros e edifícios.<sup>20-21</sup>

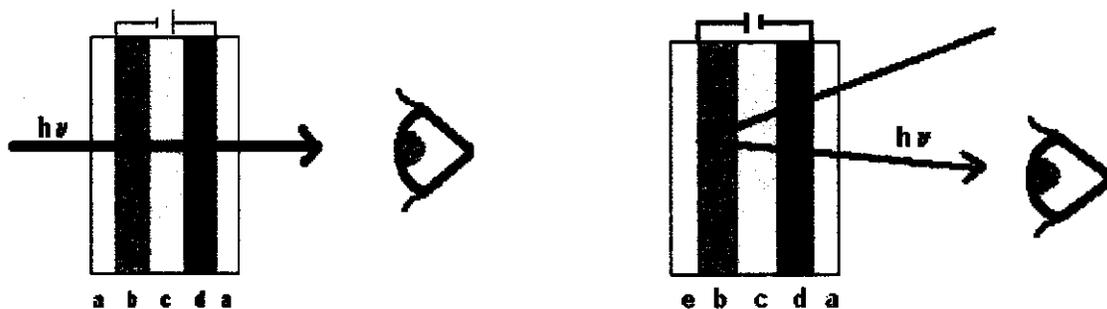


Figura 2: Exemplos de (A) DEC transmissivo e (B) DEC reflexivo (a: eletrodo transparente; b: filme eletrocrômico primário; c: eletrólito; d: filme eletrocrômico secundário; e: material refletivo)

A publicação recente de livros<sup>6</sup> e revisões<sup>22-24</sup> sobre materiais eletrocrômicos e dispositivos, demonstra o crescente interesse nesta área de pesquisa. Nos últimos anos as indústrias vem mostrando grande interesse com relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos inteiramente poliméricos. Uma pesquisa no ÍNDICE DERWENT<sup>®</sup> mostrou que no biênio 1999-2000 foram registradas aproximadamente 25 patentes referentes à produção de dispositivos eletrocrômicos ou janelas inteligentes. A aplicação destes dispositivos é bem desenvolvida para a fabricação de espelhos retrovisores de automóvel desde 1990.<sup>21</sup>

Os dispositivos comerciais apresentam a incorporação de outros materiais, como óxidos ou substratos de vidro, tornando-os rígidos. No caso dos DEC com polímeros condutores as áreas eletroativas ainda são pequenas (área<sub>Max</sub> = 2 cm<sup>2</sup>) devido à falta de tecnologia de deposição eficiente sobre uma área maior.<sup>16,25-26</sup>

Geralmente é empregada a eletrodeposição que permite apenas a obtenção de eletrodos de pequena área. Para cobertura de eletrodos maiores essa técnica é inviável, sendo necessário o uso de materiais solúveis dos quais possa ser extraído o solvente durante o processo de deposição.

As principais empresas envolvidas nesse ramo de atividades estão localizadas na Europa (Isoclima, Saint Gobain, Pilkington) na América do norte (Gentex, Donelly, Apogee, Sage) e Ásia (Asahi Glass, Nikon, Toyota). Todas essas empresas já estão comercializando produtos baseados na tecnologia eletrocromica, porém, pouco tem sido divulgado sobre a utilização de PIC nestes dispositivos.

O comportamento eletroquímico dos PIC utilizados em um dispositivo eletrocromico de grande área é um processo complexo entre os eletrodos modificados e pode ser estudado *in situ* por meio de técnicas espectroeletroquímicas, tais como: -voltametria cíclica, a qual permite obter informações sobre os processos redox do material polimérico;<sup>27</sup> e cronoamperometria, que permite estudar a velocidade de transferência de elétrons através do cálculo do coeficiente de difusão aparente no filme polimérico.<sup>28</sup> A análise do sistema eletrocromico, após um transiente de potencial ou corrente, fornece dados importantes sobre efeitos cinéticos e termodinâmicos que ocorrem no eletrodo. A espectroscopia de impedância eletroquímica também é uma técnica utilizada para investigar parâmetros cinéticos relacionados com as propriedades eletrocromicas dos DEC.<sup>29</sup>

As duas primeiras técnicas eletroquímicas citadas acima, associadas à espectroscopia visível-NIR, permitem estudar a mudança de cor do filme quando passa do estado reduzido para o estado oxidado. Os valores de máximo e a posição dos picos de absorção do espectro Vis/NIR permitem o estudo do transporte iônico no filme.<sup>30</sup>

Alguns dados obtidos com estas técnicas são:

1. Eficiência eletrocromica: carga injetada para que ocorra uma mudança entre o estado reduzido e oxidado simultaneamente com variação cromática. A

eficiência eletrocromica é dada como uma função de unidade de área no material e deve apresentar o menor valor possível <sup>16</sup>

2. Resposta eletrocromica: tempo que os polímeros levam para responder a um potencial e mudar de cor. Não se deve esperar uma resposta eletrocromica rápida para os polímeros por causa do processo de inserção de íons na matriz. <sup>16</sup>

3. Tempo de vida: quando um material é submetido a vários ciclos de clareamento e escurecimento, esse material apresenta variações na resposta eletrocromica. Para se ter um material com tempo de vida longo, ele deve ser estável ao máximo possível de ciclos de carga e descarga do dispositivo eletrocromico. <sup>16</sup>

4. Memória óptica: tempo no qual o material mantém sua coloração em circuito aberto após aplicação de um potencial externo, ou seja, o eletrodo é condicionado em um potencial específico (potencial de oxidação ou redução) durante o tempo necessário para que o material adquira a cor referente ao seu estado de oxidação, logo após o circuito é desligado e a variação de cor do material pode ser monitorada por técnicas espectroscópicas. <sup>16</sup>

A flexibilidade do dispositivo eletrocromico pode ser obtida substituindo o substrato, usualmente um filme de ITO (óxido de estanho dopado com índio) depositado em vidro, por um eletrodo flexível de ITO depositado em PET (politereftalato de etileno). Estes eletrodos são produzidos comercialmente pela N. V. Innovative Sputtering Technology (IST) com a denominação de ITO60.

Os DEC montados com PIC eletrocromicos possuem bom contraste óptico e boa memória óptica se comparados com os dispositivos produzidos com fim comercial, ainda permitem o seu uso em uma faixa larga de temperatura. O interesse em dispositivos eletrocromicos baseados em PIC vem do fato que estes materiais possuem vantagens como, não dependência do ângulo de visão, boa estabilidade ao ultravioleta, larga faixa de temperatura de operação, baixo custo de produção e alta absorção óptica na região do espectro solar<sup>21,31</sup> Também exibem propriedades elétricas comparáveis aos semicondutores inorgânicos convencionais, como: estabilidade e possibilidade de recobrir uma grande superfície.

Em nosso laboratório já foram estudados diversos DEC utilizando PIC. Algumas configurações de DEC estudadas são:

-ITO-PET | polipirrol-dodecilssulfato | eletrólito líquido |  $\text{WO}_3$  | ITO-PET<sup>32</sup>;

.ITO-PET | polipirrol-dodecilssulfato | eletrólito polimérico |  $\text{WO}_3$  | ITO-PET<sup>33</sup>;

-ITO-PET | Poli(NNDMBP) | eletrólito polimérico | poli(ET2) | ITO-PET<sup>14</sup>.

### 1.3- Poli(o-metoxianilina)

A poli(anilina)(PANI) é um material cuja síntese é conhecida há aproximadamente 170 anos<sup>34</sup>, sendo que sua aplicação inicial foi como corante de tecidos. Com o advento de pesquisas sobre polímeros condutores na década de 70 a polianilina assumiu uma nova posição de destaque como um material em potencial como polímero condutor. Este material pode ser obtido por síntese eletroquímica ou química, sendo esta última uma opção interessante para a produção em escala industrial devido à facilidade e baixo custo da síntese.<sup>35</sup>

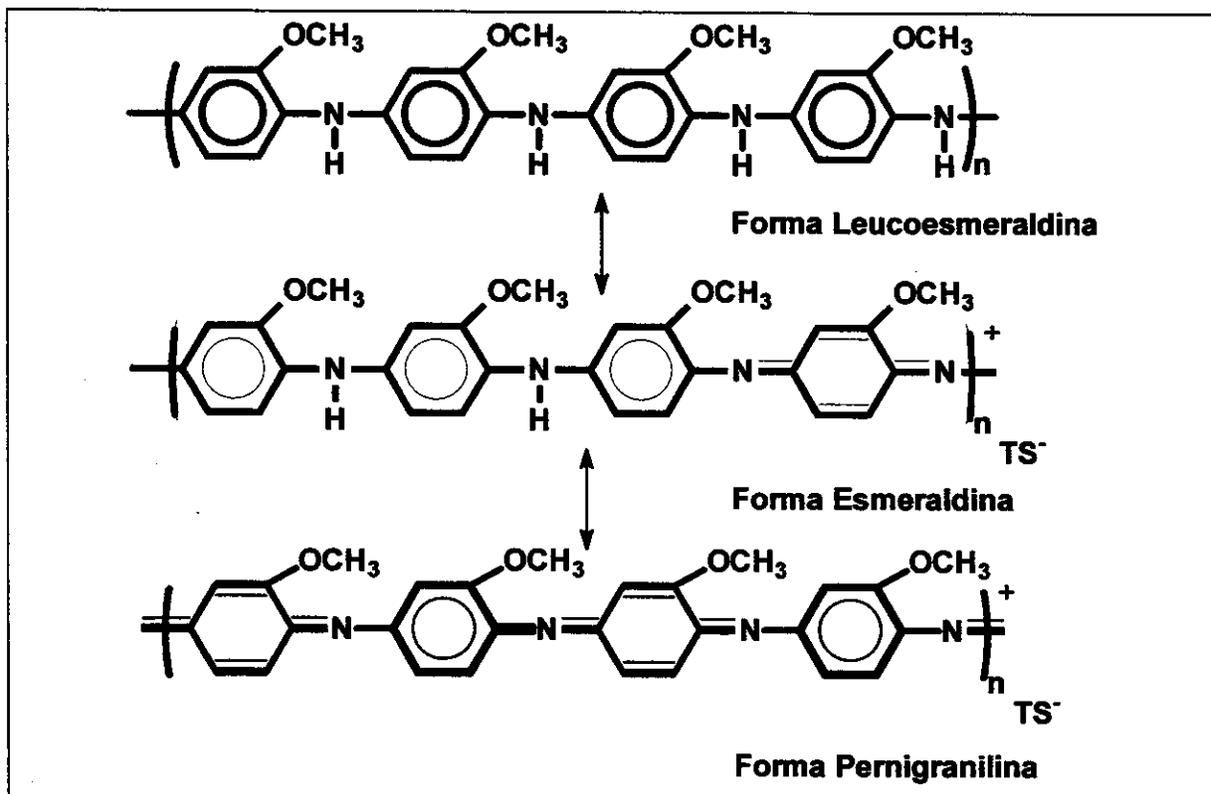


Figura 3: Estrutura da PoANI

A poli(o-metoxianilina) (PoANI) (Fig 3) apresenta propriedades químicas e eletrocromáticas similares às da PANI. O processo redox é muito particular em relação a outras classes de polímeros condutores. Durante a oxidação/redução do

polímero, ocorre protonação e desprotonação na cadeia do polímero. Esse fenômeno indica então que a eletroatividade da PoANI é dependente do pH.

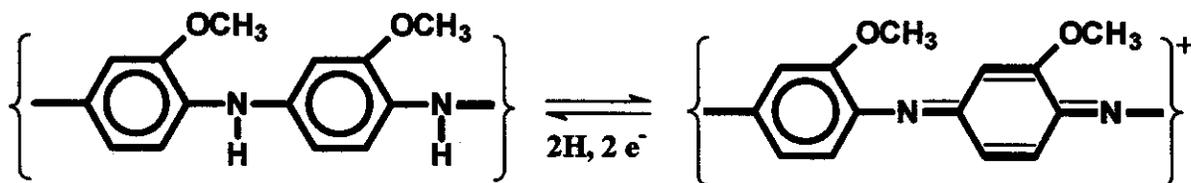


Figura 4: Mecanismo redox proposto para a PoANI

O mecanismo de condutividade da PoANI não é totalmente esclarecido. A Figura 4 mostra um mecanismo redox proposto para esse caso. Observa-se a presença de átomos de nitrogênio entre os anéis fenílicos da cadeia, aumentando a sua flexibilidade. A formação de estruturas quinônicas envolve a perda de prótons e essas estruturas apresentam maior afinidade eletrônica e menor energia de ionização que as formas benzênicas. O fenômeno de eletroatividade em polímeros condutores pode ser explicado pelo modelo mencionado. A mudança de cor provocada pela dopagem e/ou oxidação dos PIC deve-se a modificações na estrutura eletrônica. A dopagem desloca a banda de absorção em direção a energias mais baixas e o contraste de cor entre as formas dopada e desdopada depende da  $E_{gap}$  do polímero desdopado.

Para se obter um material condutor, a síntese do polímero é feita por oxidação química do respectivo monômero em meio ácido. O ácido mais usado é o HCl, porém pesquisas recentes mostram que o seu comportamento electrocrômico é independente do ácido usado ( Fig 5 ), o que permite sintetizá-la utilizando ácidos funcionalizados, aumentando a sua solubilidade em solventes orgânicos, facilitando a obtenção de filmes finos desse material por evaporação da solução.<sup>16,36,37,38</sup>

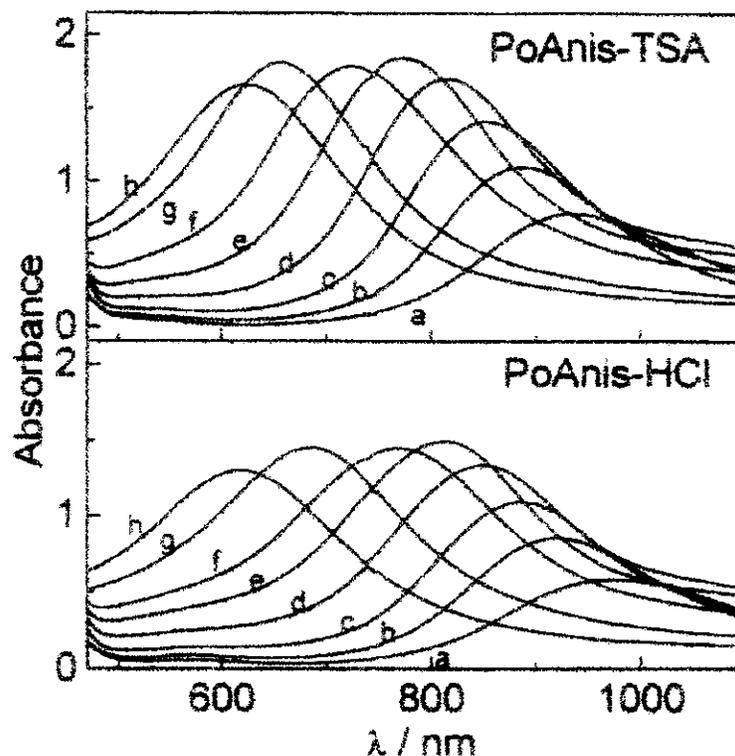


Figura 5: Espectro de absorção da PoANI utilizando TSA e HCl como dopantes, em função do potencial aplicado. a: - 0,3 V, b: - 0,1 V, c: 0,1 V, d: 0,3 V, e: 0,5 V, f: 0,6 V, g: 0,7 V, h: 0,8 V versus Ag/AgCl <sup>38</sup>

A PoANI é um polímero condutor muito peculiar devido a suas propriedades elétricas, apresentando um forte comportamento eletrocromico em relação ao potencial aplicado no dispositivo, ou seja, apresenta um alto contraste óptico que vai do visível até o infravermelho próximo.<sup>4,38,39</sup> A PoANI apresenta coloração anódica e seus filmes são polieletrocromicos pois apresentam mudança de coloração que vai do amarelo transparente no estado reduzido ou forma leucoesmeraldina, passando para verde com oxidação parcial da cadeia polimérica ( forma esmeraldina), até o azul onde ocorre a oxidação total da cadeia polimérica ( forma pernigranilina ) dependendo do potencial aplicado no material como é demonstrado na Figura 5. A transição do estado de oxidação referente às cores amarelo-verde suporta repetidos ciclos redox, o que permite utilizar filmes finos de PoANI para a confecção de dispositivos eletrocromicos.

O fato de apresentar um contraste óptico na região do infravermelho próximo torna esse material ainda mais interessante para a aplicação em janelas inteligentes pois impede a entrada de radiação externa a um ambiente fechado e absorve a radiação gerada no interior desse ambiente a qual produz a sensação de calor. Isso pode diminuir o desconforto térmico causado por uma sala fechada durante um dia de calor intenso.<sup>38</sup>

Todos esses fatores contribuem para a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias com o uso da PoAni como um material eletrocromico complementar em DEC.

## 1.4- Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

Poli(tiofenos) em geral são materiais de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos,<sup>13</sup> porque além de serem eletroativos e estáveis a vários ciclos de oxidação e redução, são muito estáveis à presença de oxigênio<sup>38,40</sup>, são fáceis de serem sintetizados e processados. É possível obter filmes com diversas cores utilizando monômeros específicos, aumentando as possibilidades de utilização desses materiais em DEC. Com isso, a possibilidade de construção de dispositivos eletrocromicos tornou-se realidade e já são encontrados na literatura vários dispositivos baseados nestes materiais<sup>41,42</sup>.

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDT) (Fig 6) pode ser produzido por via química ou eletroquímica. A produção desse material por via química apresenta o inconveniente do produto obtido ser insolúvel. Uma solução encontrada foi realizar a síntese desse material utilizando poli(estireno) sulfonado (PSS), como agente compatibilizante. Esse método de síntese permite obter uma dispersão do polímero em água, que já é produzida pela Bayer e comercializada com o nome de Baytron-P®.

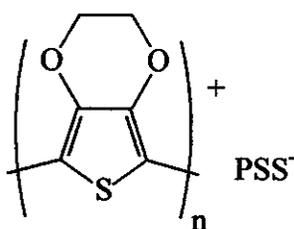


Figura 6: Estrutura do PEDT (PSS<sup>-</sup> = poli(sulfonato de estireno))

Esse polímero, como a maioria de sua classe, apresenta um alto contraste cromático na região do visível ( 500 - 750 nm ) ( Fig 7 ), devido à baixa energia de gap (  $E_{\text{gap}} = 1,5 \text{ eV}$  ). Essa energia de gap baixa é possível devido à substituição que ocorre nas posições 3 e 4 do anel alterando suas propriedades espectrais, visto que o politiofeno não substituído apresenta uma energia de gap maior  $E_{\text{gap}} = 2,0 \text{ eV}$ , apresentando contraste cromático em comprimentos de onda mais

energéticos.<sup>43</sup> O PEDT no estado oxidado é quase transparente na região do visível e no estado reduzido é azul escuro, ou seja, possui coloração catódica<sup>16</sup>, apresenta ainda uma eletroatividade constante durante vários ciclos redox, podendo ser utilizado como eletrodo complementar em dispositivos electrocrômicos<sup>4,44</sup> como por exemplo o DEC polimérico flexível desenvolvido em nosso laboratório com a configuração: ITO-PET | PPy-DS-IC | Pepi-eo 84-16-LiClO<sub>4</sub> | PEDT-PSS | ITO-PET<sup>25</sup>. Atualmente suas aplicações têm sido estendidas ao desenvolvimento de eletrólitos sólido para capacitores, trilha de circuitos impressos<sup>45</sup> e biosensores<sup>46</sup>.

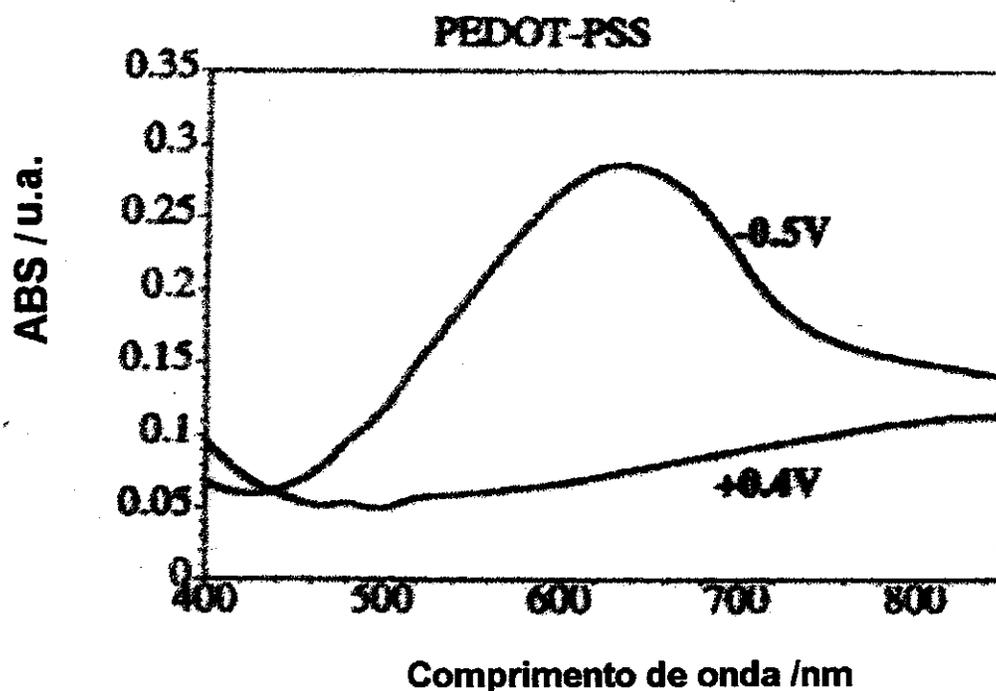


Figura 7: Espectro de absorvância do PEDT-PSS nos estados oxidado e reduzido<sup>41</sup>

O PEDT assim como a PoANI têm ainda a vantagem de ser solúvel em um solvente próprio, o que permite a obtenção de filmes finos utilizando diversas técnicas de deposição, tais como spin-coating<sup>47</sup> ( deposição do material sobre um substrato utilizando alta rotação ) e "spray". Estas técnicas são alternativas à eletrodeposição dos polímeros, pois permitem reduzir os custos de deposição sobre substratos para a montagem de DEC com grande área.

## 1.5- Eletrólito polimérico

Um eletrólito sólido inorgânico possui alta estabilidade à fotodegradação comparado com eletrólitos orgânicos.<sup>16</sup> Porém o processo de inserção/expulsão de íons ocasiona expansão e contração destes filmes de eletrólito, causando sua degradação.<sup>26</sup> Uma alternativa simples é o uso de eletrólitos elastoméricos que funcionam como adesivos entre os eletrodos, podem suportar o estresse causado pelos efeitos de expansão e funcionam também como vedantes, além de serem transparentes, ou seja não absorvem radiação na região do espectro visível.<sup>48,49</sup>

Um método muito utilizado para a obtenção de um eletrólito elastomérico é a mistura de sais com uma matriz elastomérica, porém é observado que o transporte iônico nesse material somente ocorre na fase amorfa da matriz polimérica. Estudos vêm sendo feitos para a modificação de matrizes cristalinas para sua aplicação em DEC. Como solução vêm sendo desenvolvidos copolímeros e blendas que apresentam uma fase amorfa e alta miscibilidade com sais.<sup>49,50</sup>

O Poli(óxido de etileno)(PEO) é um polímero muito estudado para aplicação em eletrólitos poliméricos, porém apresenta baixa condutividade iônica à temperatura ambiente causada pela alta cristalinidade. Quando se combina o óxido de etileno com a epícloridrina, obtém-se um copolímero que apresenta condutividade iônica satisfatória à temperatura ambiente para sua aplicação como eletrólito polimérico.<sup>27</sup>

A poli(epícloridrina-co-óxido de etileno) (Fig. 8) é um copolímero produzido pela Daiso Co., Ltd. Osaka, Japão, em diversas proporções entre os comonômeros. O copolímero 1:1 é comercializado com o nome de epíchlomer-C e é um condutor iônico quando misturado ao  $\text{LiClO}_4$ . As outras proporções são produzidas em escala piloto. O copolímero com relação 84:16 entre óxido de etileno e epícloridrina é um elastômero (P(epi-EO) 84-16), sua estrutura é mostrada na Figura 8. Ele apresenta melhor condutividade iônica também quando contém  $\text{LiClO}_4$ . Além de ser um bom vedante, apresenta estabilidade térmica, que permite

seu uso durante longos períodos de tempo em temperatura ambiente sem que ocorra degradação da cadeia polimérica. Tem propriedades de condutividade iônica muito próximas das observadas para um eletrólito líquido e é transparente na região do visível.<sup>4,8,52-54</sup>

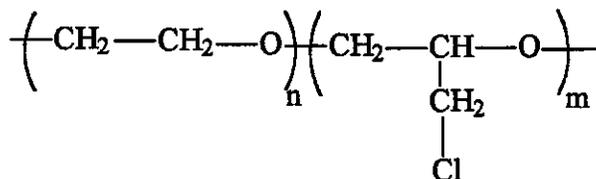


Figura 8: Estrutura do copolímero P(epi- EO) 84-16

Estudos mostram que a condutividade desse eletrólito aumenta com o aumento da concentração do LiClO<sub>4</sub> e apresenta um máximo quando se tem uma mistura P(epi- EO) 84-16 / LiClO<sub>4</sub> com a relação  $\eta_{eo} \sim 30$  (Fig 9). O valor de  $\eta_{eo}$  corresponde à relação entre a concentração de oxigênio do óxido de etileno na matriz polimérica e a concentração de cátions Li<sup>+</sup> dissolvidos nessa matriz, ou seja, significa o número de sítios óxido de etileno que interagem com o cátion Li<sup>+</sup> na matriz polimérica.<sup>27</sup> Como apresenta uma boa condutividade comparada aos eletrólitos líquidos, o eletrólito polimérico P(epi- EO) 84-16/ LiClO<sub>4</sub> mostra-se muito promissor na aplicação em DEC totalmente poliméricos e flexíveis, sem perda de suas qualidades mecânicas e condutoras. Ele tem sido usado com sucesso em nosso laboratório em células fotoeletroquímicas regenerativas com corante.<sup>55,56</sup>

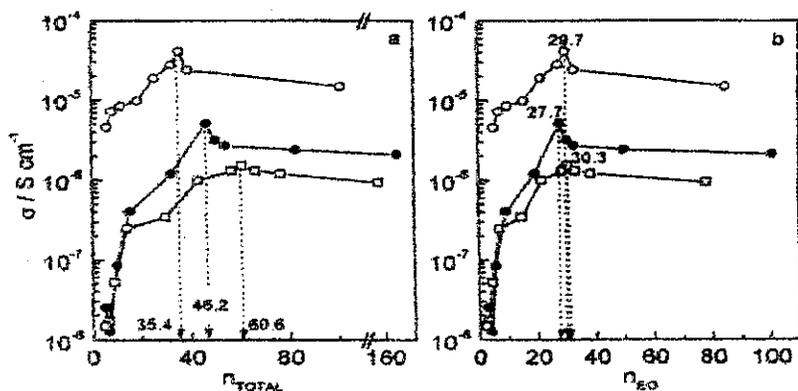


Figura 9: Variação da condutividade iônica do complexo copolímero/LiClO<sub>4</sub> ○: poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) 84-16, ●: poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) 60-40, □: poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) 50-50<sup>27</sup>

# **Capítulo 2**

# **Objetivos**

Em nosso laboratório, são realizadas pesquisas sobre polímeros condutores desde 1984, incluindo os polímeros que apresentam propriedades electrocrômicas. Para obter dispositivos electrocrômicos já foram feitas combinações entre polímeros catódicos e anódicos, entre eles damos destaque aos politiofenos, polianilinas e polipirrol.<sup>13,14,24,44,50</sup> Estudos para a substituição de eletrólitos líquidos por eletrólitos poliméricos levaram ao desenvolvimento de um eletrólito composto pelo copolímero de óxido de etileno e epícloridrina contendo LiClO<sub>4</sub>, permitindo a produção de DEC totalmente poliméricos<sup>43</sup>, porém a maioria dos DEC desenvolvidos ainda apresentava uma área eletroativa pequena.

A contribuição deste trabalho ao desenvolvimento de DEC e janelas inteligentes é a combinação dos seguintes materiais: poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDT), poli(o-metoxianilina) (PoANI), eletrólito polimérico PEO-Epi 84-16 / LiClO<sub>4</sub> e substratos de ITO/PET. Desenvolveu-se métodos de deposição e montagem, partindo de dimensões de 1 cm<sup>2</sup> até a dimensão de 20 cm<sup>2</sup>, flexíveis, com bom contraste cromático e duráveis.

# **Capítulo 3**

## **Parte Experimental**

## **3- Parte Experimental:**

### **3.1- Materiais:**

o-metoxianilina ou o-anisidina: Aldrich –99%

ácido p-toluenosulfônico: Riedel-deHaen –P.A.

Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonado): Baytron-P<sup>®</sup>, Bayer

Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): Peo-epi 84-16, Daiso Co.

N-Metil Pirrolidona: Vetec – P.A.

LiClO<sub>4</sub>: Aldrich

Acetonitrila: Nuclear -HPLC

Filmes de ITO/PET: Innovative Sputtering Technology(IS-60)

Tetrahidrofurano: Carlo Erba –P.A.

### **3.2- Equipamentos**

Potenciostato: Omnimetra PG-05

Espectrofotômetro vis/NIR: Hewlet-Packard HP8452a

Spinner: Headway Research, Inc PWM32

Microscópio ótico: Nikon Eclipse E800

### **3.3-Metodologia**

#### **3.3.1-Preparação dos eletrodos de ITO/PET modificados com PoAni**

Os filmes de ITO/PET foram previamente limpos e desengordurados com detergente e enxaguados com álcool.

Sintetizou-se a PoAni por oxidação química do monômero o-anisidina em meio ácido (ácido p-tolueno sulfônico), a partir de uma rota de síntese já utilizada em nosso laboratório<sup>38</sup>. O material obtido é um pó azul marinho. A PoAni sintetizada foi dissolvida em N-Metil Pirrolidona (70g/L) e utilizada para a deposição de filmes sobre substratos de ITO/PET. Para a deposição do polímero sobre ITO/PET foram estudados os métodos: *spray*, deposição em atmosfera saturada com

solvente e *spin-coating*. Foram feitos filmes de espessuras diferentes e a deposição por "*Spin-coating*" foi otimizada segundo os parâmetros:

-para um substrato de 20 cm<sup>2</sup>, utilizou-se 750 µL de solução de PoAni e 8000 rpm / 45 s, obtendo-se um filme homogêneo e de coloração verde.

### **3.3.2-Preparação dos eletrodos de ITO/PET modificados com PEDT**

Filmes finos de PEDT foram obtidos a partir de uma solução aquosa comercial contendo este polímero (Baytron-P®, Bayer). O Baytron-P® foi misturado com acetonitrila na proporção 1:1 e foram utilizados 20 mL da solução para a deposição em uma folha de ITO/PET com área de 400 cm<sup>2</sup> por "spray", utilizando uma bomba com ar comprimido. A folha foi cortada e obteve-se os eletrodos modificados com 20 cm<sup>2</sup>.

### **3.3.3-Characterização dos eletrodos modificados**

A espessura dos filmes de PoAni e PEDT foi medida utilizando um microscópio óptico. Foram cortados filmes finos com uma lâmina e adquiridas as micrografias com aumento de 600 vezes.

Os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando um potenciostato, e por espectroscopia (470-1100 nm) utilizando um espectrofotômetro, ambos interfaceados a computadores. Todas as medidas espectroeletroquímicas foram feitas com um eletrólito líquido (0,4 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> em CH<sub>3</sub>CN) com o auxílio de uma cela montada com vidros ópticos, um eletrodo de referência Ag/AgCl, um fio de Pt como contra eletrodo e os eletrodos modificados como eletrodos de trabalho. Os eletrodos modificados foram previamente condicionados com a aplicação de um potencial E = -0,85 V para o PEDT e E = 0,30 V para a PoAni.

### **3.3.4-Preparação do eletrólito polimérico**

O eletrólito polimérico foi preparado a partir da mistura do copolímero P(epi- EO) 84-16 com LiClO<sub>4</sub> na razão  $\eta = 29$ , onde  $\eta$  é a razão entre o número de mols de

oxigênio dos sítios de óxido de etileno e o número de mols do cátion  $\text{Li}^+$ , completamente dissolvida em 20 mL de Tetrahydrofurano.<sup>24</sup>

### 3.3.5-Montagem dos dispositivos

Depositou-se 450  $\mu\text{L}$  da solução do eletrólito polimérico sobre ambos os eletrodos modificados com área de 20  $\text{cm}^2$ . Os eletrodos foram acondicionados dentro de uma placa de Petri e o THF foi evaporado em atmosfera saturada com o próprio solvente, à temperatura ambiente por 40 min. Os eletrodos modificados foram unidos e pressionados entre duas placas de vidro, obtendo-se um dispositivo electrocrômico de área = 20  $\text{cm}^2$  com a seguinte configuração: ITO-PET | PEDT-PSS || P(epi- EO) 84-16 /  $\text{LiClO}_4$  || PoAni-TSA | ITO-PET (Fig 10) e espessura uniforme.

Após a montagem, os DEC foram conectados a um potenciostato com cabos e garras e os dispositivos foram caracterizados por cronoamperometria de duplo salto de potencial e espectrofotometria (470-1100 nm).

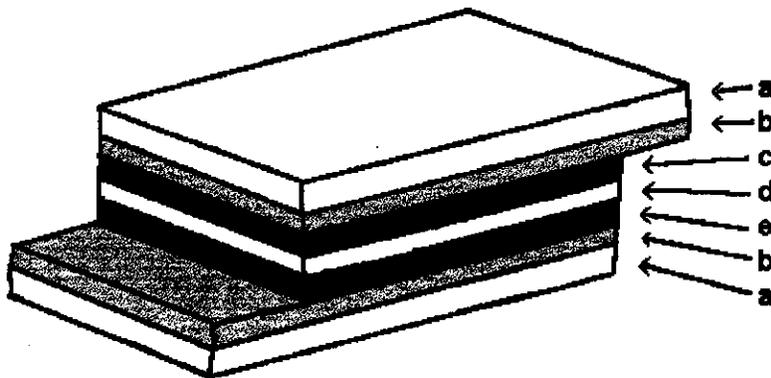


Figura 10: Esquema de montagem do dispositivo electrocrômico (a = PET; b = ITO; c = PoAni; d = Peo-epi 84-1616 /  $\text{LiClO}_4$ ; e = PEDT). A figura não está em escala, a espessura do dispositivo montado é de 0,42 mm.

## **Capítulo 4**

# **Resultados e Discussão**

## 4- Resultados e Discussão

### 4.1- Caracterização dos filmes poliméricos:

#### 4.1.1- PEDT:

O *spray* é uma técnica simples e muito comum na indústria para a obtenção de filmes finos com grande área, porém apresenta o inconveniente da superfície modificada tornar-se irregular.

A figura 11 mostra a micrografia óptica de um filme de PEDT obtido por transmissão. Para a deposição do PEDT sobre o ITO/PET foram testados os solventes: etanol, acetonitrila, tetrahidrofurano e clorofórmio. A acetonitrila foi escolhida para a deposição por apresentar uma solução homogênea quando misturada com o Baytron-P® e possuir baixo ponto de ebulição, permitindo que a solução evapore antes de agregar em pequenas gotas sobre o ITO/PET. Observa-se que os filmes obtidos por *spray* apresentam uma superfície irregular devido à necessidade de secagem rápida da solução depositada, para que não ocorra uma agregação, formando pequenas gotas localizadas sobre a superfície do eletrodo modificado.

Apesar da irregularidade da superfície, os eletrodos obtidos apresentam espessura média de 12  $\mu\text{m}$  e aparência uniforme, possibilitando o uso em um DEC.

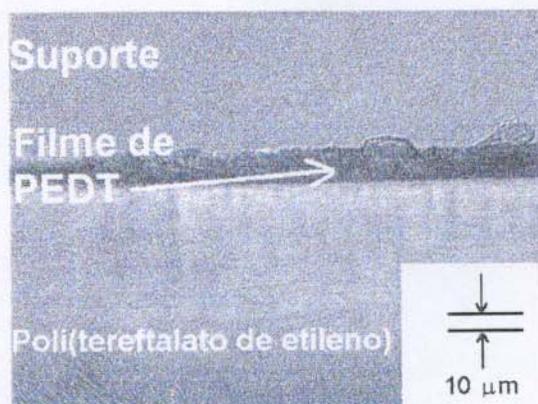


Figura 11: Micrografia óptica do filme de PEDT ( aumento de 600 X)

A Figura 12 apresenta o voltamograma cíclico do filme de PEDT depositado sobre ITO/PET, obtido com velocidade de varredura( $v$ ) de  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Durante a varredura, observou-se uma onda anódica (I) em  $E_{\text{ox}} = 0,2 \text{ V}$  referente ao estado oxidado do PEDT. Em  $E_{\text{red}} = -0,65 \text{ V}$  observa-se uma onda catódica referente ao estado reduzido do polímero. O filme polimérico apresentou um azul claro (semi-transparente) constante a partir de  $+0,2 \text{ V}$  até potenciais mais positivos. O filme apresentou uma variação de cor de azul claro até azul escuro entre os potenciais de  $-0,60 \text{ V}$  e  $-0,85 \text{ V}$ . No sentido anódico o filme começa a clarear a partir de  $0,00 \text{ V}$ . A intensidade de cor varia em função do potencial aplicado permanecendo constante a partir do potencial de  $-0,85 \text{ V}$  até potenciais mais negativos. Foram feitas 1000 voltametrias cíclicas do filme polimérico e o perfil da curva não apresentou alteração sobre os potenciais de oxidação e redução e na intensidade de corrente.

O comportamento electrocrômico dos eletrodos modificados mostrou-se reversível durante mais de 100 ciclos redox ao serem aplicados potenciais de  $-0,12 \text{ V}$  ou  $+0,70 \text{ V}$  sobre esses eletrodos. Isto indica que o filme polimérico não sofre sobre-oxidação quando é usado um potencial superior a  $+0,70 \text{ V}$ . A sobre-oxidação provoca um processo irreversível de oxidação das cadeias poliméricas, mostrando que o filme polimérico sofre uma degradação oxidativa, o que seria indesejável para a aplicação deste eletrodo em um DEC para longo tempo de uso.

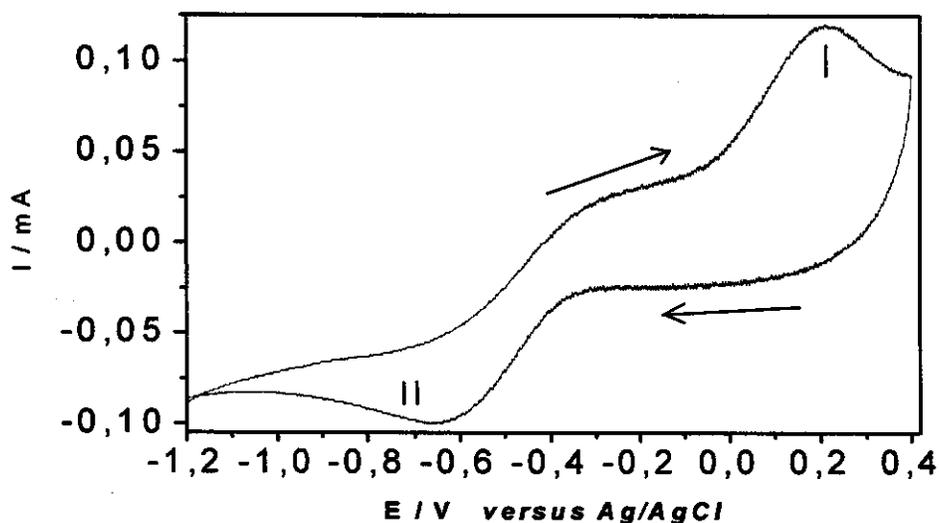


Figura 12 : Voltametria cíclica do eletrodo de PEDT/ITO-PET (  $E_{Ag/AgCl}$  ) em acetonitrila/ $LiClO_4$   $0,4mol L^{-1}$   $v = 0,02 V/s$

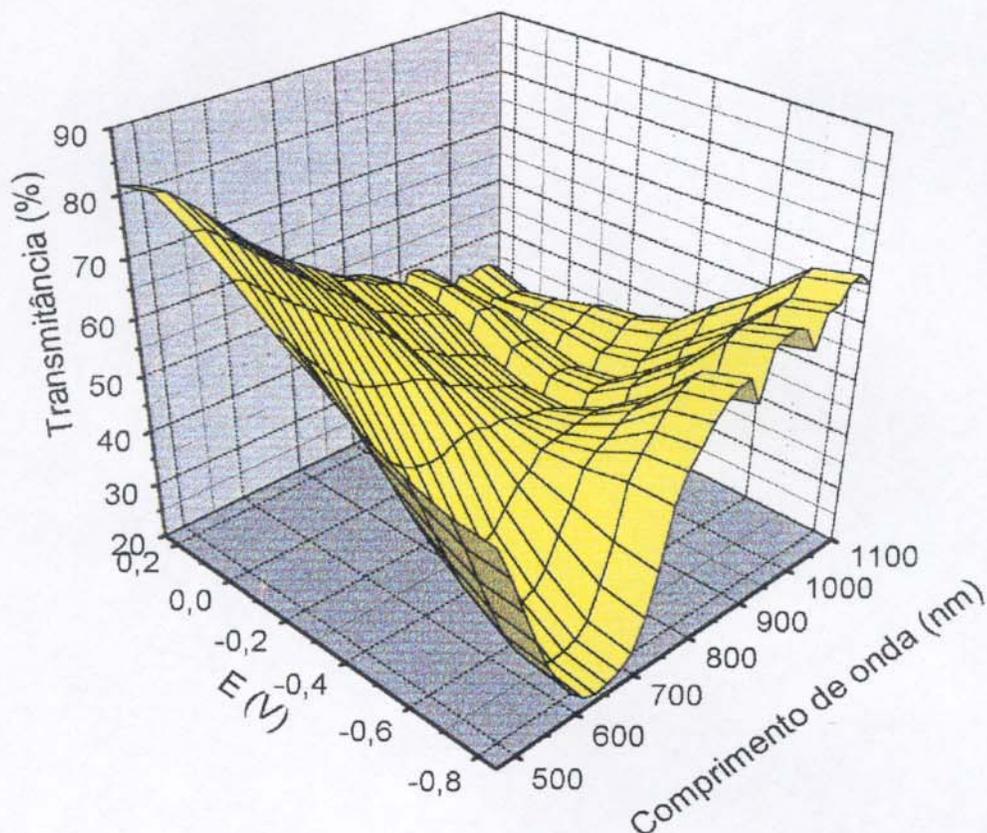


Figura 13 : Variação do espectro de transmitância do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PEDT em função do potencial aplicado (  $E_i = - 0,85 V$ ,  $E_f = + 0,25 V$  ) registrados após 2 min. de condicionamento para cada valor de potencial.

A figura 13 apresenta os espectros de transmitância na região do Vis/NIR do do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PEDT em função do potencial aplicado (  $-0,85 < E < 0,25 V$  ) durante 2 min. Durante o processo de redução do PEDT, observa-se o aparecimento de uma banda com mínimo de transmitância no comprimento de onda,  $\lambda = 620 nm$ , referente à coloração azul do filme polimérico.<sup>38</sup> Esta banda permanece inalterada a partir de potenciais mais negativos que  $- 0,85 V$ . No estado oxidado, esta banda desaparece, o filme apresenta coloração azul clara ( semi transparente) e o espectro do filme polimérico permanece inalterado em  $E > 0,25 V$ .

Para estudar o comportamento electrocrômico do PEDT/ITO-PET foram feitas medidas de cronoamperometria e cinética de contraste óptico com  $\lambda$  fixo de 620 nm. Para essas medidas foram utilizados os potenciais de oxidação  $E = 0,25 \text{ V}$  e redução  $E = - 0,85 \text{ V}$  nos quais o filme polimérico apresenta o máximo de contraste de cor inalterado e comportamento electroquímico reversível.<sup>28</sup>

O electrocromismo de um material está associado ao processo redox (transporte eletrônico) e à entrada/saída do dopante na matriz polimérica (transporte iônico/transporte de massa). Baseando-se neste princípio, pode-se associar a variação de contraste à carga inserida/ejetada por unidade de área do filme e monitorar o comportamento electrocrômico de um material em um comprimento de onda.<sup>55</sup>

No caso do filme de PEDT temos uma banda intensa no comprimento de onda de 620 nm indicando que a redução e oxidação do material não apresenta combinação de outro processos o que permite o estudo cinético deste material.

Foram feitos 100 experimentos de espectrocronoamperometria. As figuras 14A, 14B e 14C correspondem respectivamente aos ciclos finais de salto de potencial, cronoamperometria e ao estudo cinético do contraste óptico do filme de PEDT.

Os experimentos de cronoamperometria foram feitos fixando-se um tempo de 20 s para cada salto de potencial. As curvas B e C revelam que o sistema se estabiliza 10 s após cada salto de potencial.

A curva B revela que, em  $\lambda = 620 \text{ nm}$  há uma variação de transmitância de  $\Delta T = 45 \%$  quando o polímero passa do estado oxidado  $T_{\text{mínima}} = 35\%$  para o estado reduzido  $T_{\text{máxima}} = 80\%$ . Portanto, confirmamos o comportamento do PEDT como um polímero condutor com coloração catódica<sup>16</sup>.

A estabilização do contraste cromático do filme apresenta tempos maiores do que 10 s para a forma clara e escura. Isso pode estar ocorrendo devido à resistência do filme polimérico, onde temos o processo eletrônico ocorrendo rapidamente sobre a interface ITO-PEDT. A difusão dos íons através do filme polimérico é lenta, aumentando o tempo de resposta do material.

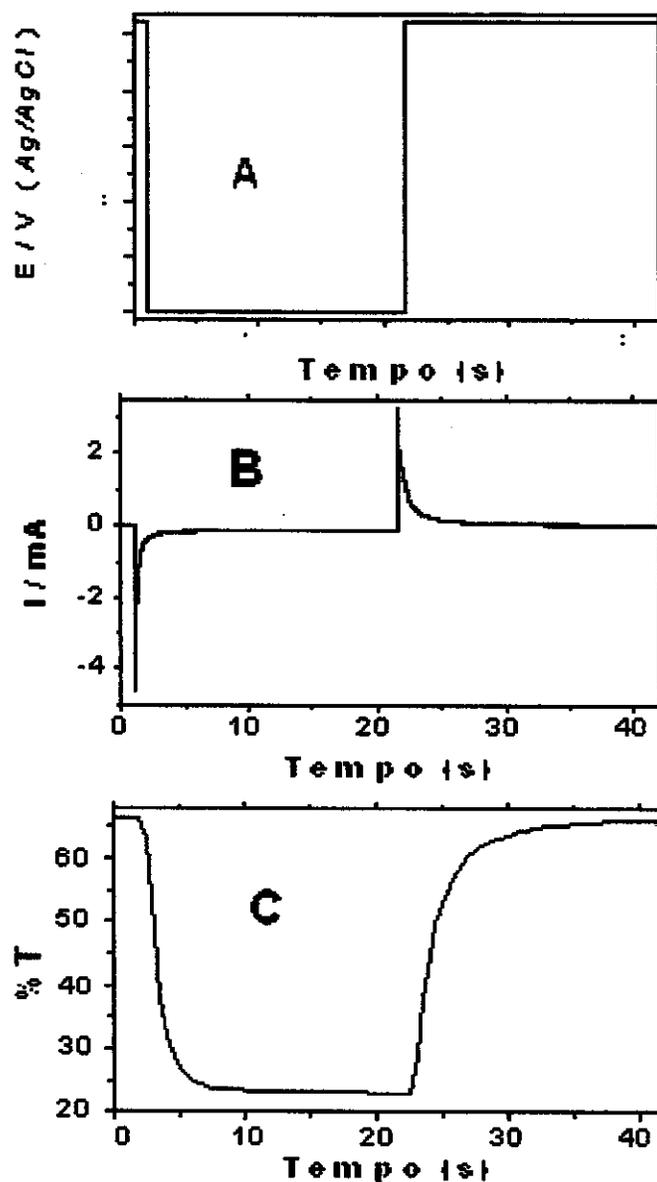


Figura 14: Espectrocronoamperometria do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PEDT. (A) Duplo salto de potencial ( $E_i = -0,80$  V -  $E_f = 0,25$  V, *versus* Ag/AgCl) (B) Resposta de corrente e (C) contraste óptico  $\lambda = 620$  nm

Estes dados indicam que a resposta e eficiência electrocrômica de filmes finos do PEDT são satisfatórias para a sua aplicação em dispositivos electrocrômicos sólidos, conforme já discutido na literatura.<sup>24</sup>

#### 4.1.2- PoANI:

Inicialmente foi estudada a morfologia dos filmes de PoAni em função do método de deposição. Foram feitos experimentos de deposição utilizando *spray*, evaporação da solução em atmosfera saturada com solvente e *spin-coating*. As técnicas de *spray* e evaporação da solução em atmosfera saturada com solvente não se mostraram satisfatórias. Para se utilizar *spray* para deposição é necessário um solvente muito volátil, pois é necessário que o solvente evapore rapidamente, antes que as gotículas de solução juntem formando um aglomerado sobre o filme de ITO/PET. Os solventes usuais para a PoAni são a dimetilformamida e *n*-metilpirrolidona e esses solventes apresentam alto ponto de ebulição, necessitando um tempo muito grande para a sua evaporação.

A evaporação da solução em atmosfera saturada com solvente produziu filmes homogêneos de PoAni, porém é necessário um tempo de espera acima de 24 horas para a evaporação do solvente ou o uso de uma estufa a vácuo, tornando essa técnica inconveniente para uso industrial devido ao tempo e custos adicionais para secagem do filme polimérico.

A técnica de *spin coating* é muito utilizada para o recobrimento de superfícies, não necessitando de um solvente volátil. Além disso, é uma técnica rotineiramente usada em escala industrial (produção de CD, por exemplo). Isso permite que a solução evapore lentamente resultando em um filme homogêneo do material depositado. A Figura 15 mostra que os filmes de PoAni depositados sobre ITO/PET com *spin coating* apresentam uma superfície homogênea com 14  $\mu\text{m}$  de espessura e aparência uniforme, possibilitando o uso desse eletrodo em um DEC.



Figura 15: Micrografia óptica do filme de PoAni depositado por *spin-coating* (aumento de 600 X)

A Figura 16 apresenta o voltamograma cíclico do filme de PoANI depositado sobre ITO/PET obtido com  $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ . Durante a varredura observou-se duas ondas anódicas (I e II) em  $E = 0,00 \text{ V}$  e  $+ 0,20 \text{ V}$  referentes à transição da forma leucoesmeraldina para esmeraldina e transição esmeraldina/perningranilina.<sup>54,547,58</sup> Em  $E = 1,00 \text{ V}$  observa-se uma terceira onda anódica(III) irreversível referente a sobre-oxidação do filme polimérico.<sup>38</sup> As ondas catódicas ( I' e II' ) em  $E = 0,40$  e  $- 0,15 \text{ V}$  indicam a redução do filme de PoAni.

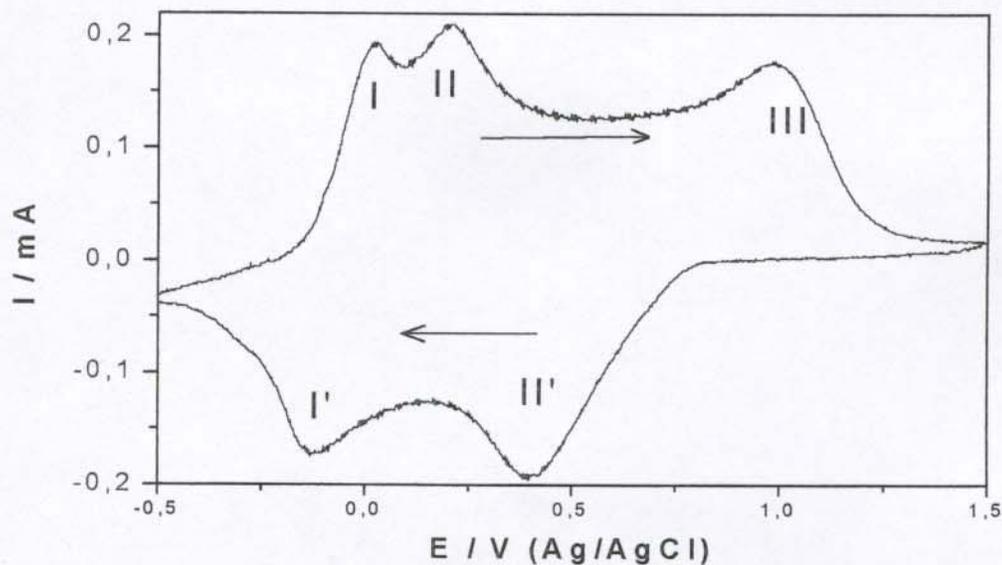


Figura16 : Voltametria cíclica da PoAni ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) em acetonitrila/ $\text{LiClO}_4$   $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$

Observou-se que ocorre a mudança de cor do filme polimérico durante o ciclo anódico da voltametria a partir do potencial de  $-0,10$  V até o potencial de  $+0,20$  V, passando de uma coloração amarelo clara para coloração esverdeada. Aplicando  $E > 0,20$  V o filme passa para a coloração azul e a solução do eletrólito passa para uma coloração rosada. A mudança de cor do filme polimérico se deve principalmente à mudança dos estados de oxidação da PoAni. Neste caso, o interesse maior está centrado na primeira mudança de cor ou de estado de oxidação, porque a segunda mudança de cor do filme, este deixa de apresentar reversibilidade eletroquímica, perdendo suas características de polímero condutor, ou seja, ocorre uma degradação do filme polimérico.

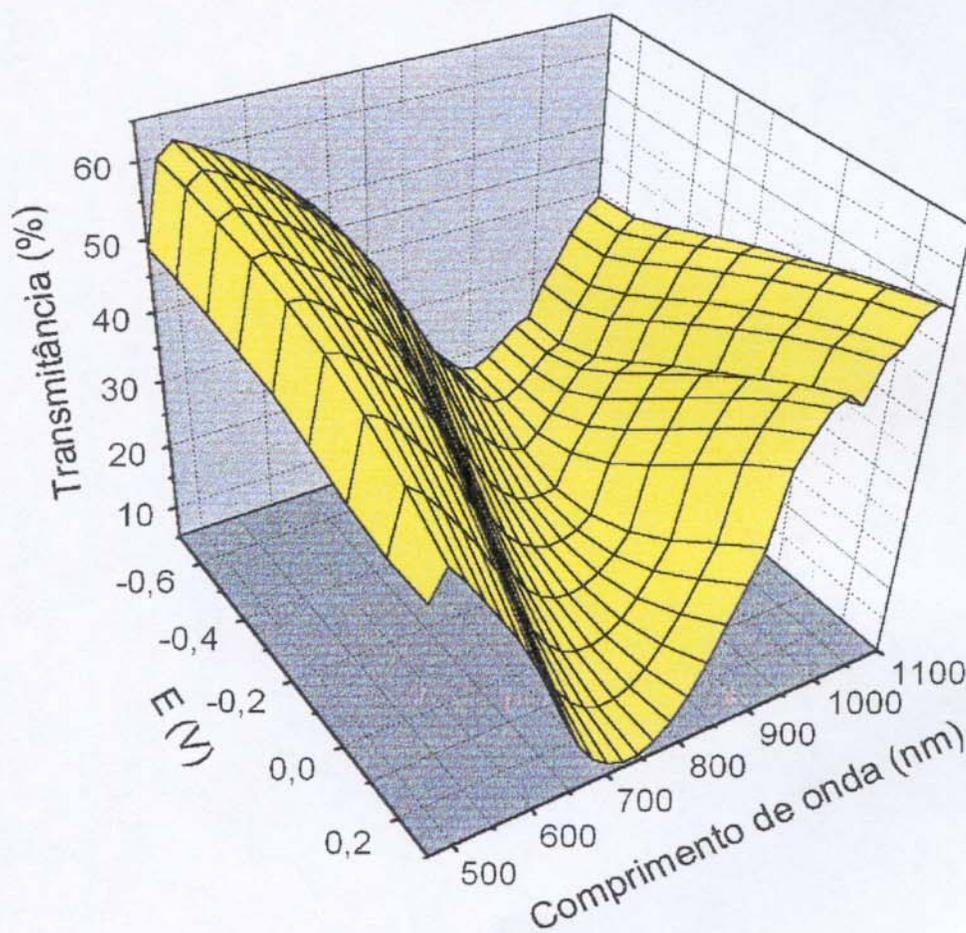


Figura17: Variação do espectro de transmittância do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PoAni em função do potencial aplicado ( $E_i = -0,70$  V,  $E_f = +0,30$  V) registrados após 2 min. de condicionamento para cada potencial

A Figura 17 apresenta a variação do espectro de transmitância na região do Vis/NIR do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PoANI em função do potencial aplicado (  $+ 0,30 \text{ V} < E < - 0,70 \text{ V}$  ) durante 2 min. Observou-se o aparecimento de uma banda com máximo em  $\lambda = 900 \text{ nm}$  ao se aplicar o potencial constante de  $- 0,70 \text{ V}$  correspondendo à forma clara do filme polimérico. Ao aplicar potenciais mais positivos, esta banda tende a se deslocar para comprimentos de onda menores na região do visível, apresentando coloração verde. Para o estudo do contraste óptico, foi fixado o potencial de  $+ 0,30 \text{ V}$ , no qual o filme polimérico apresenta uma banda com mínimo de transmitância em  $740 \text{ nm}$  correspondendo à forma escura e no potencial de  $- 0,70 \text{ V}$  esta banda diminui de intensidade, correspondendo à forma clara do filme. Este comportamento electrocrômico mostrou-se reversível.

Observa-se ainda que o filme de PoAni-TSA quando é transparente na região do visível apresenta uma banda de absorção na região do infravermelho próximo (NIR). Esse comportamento electrocrômico favorece o uso desse material em “janelas inteligentes”, visto que, absorvendo a radiação do NIR o filme de PoAni-TSA essencialmente absorve calor, o que permite aumentar o conforto térmico em um ambiente fechado quando é utilizado esse material em uma “janela inteligente”.

Para estudar o comportamento electrocrômico da PoAni, foram feitas medidas de cronoamperometria e cinética de contraste óptico com  $\lambda$  fixo de  $800 \text{ nm}$ . Foram feitos experimentos de cronoamperometria e cinética do contraste óptico. As Figuras 18A, 18B e 18C correspondem respectivamente, aos saltos de potencial, cronoamperometria e ao contraste óptico do filme de PoANI em  $800 \text{ nm}$ .

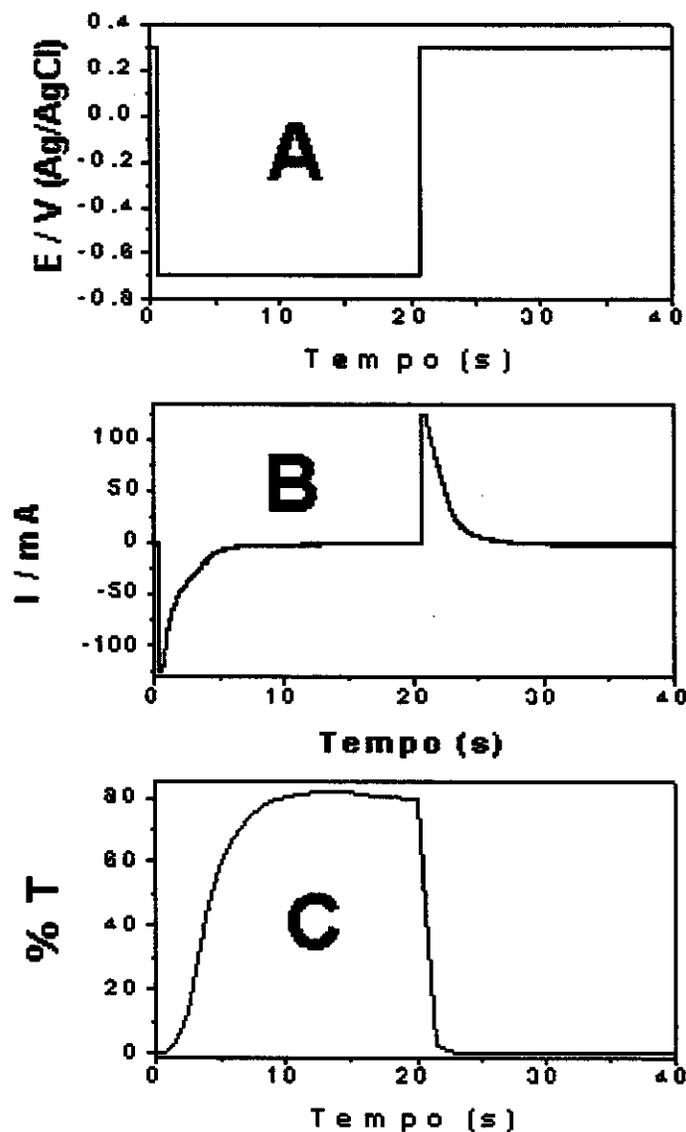


Figura 18: Espectrocronoamperometria do eletrodo de ITO/PET modificado com um filme de PoAni depositado em ITO/PET.(A) Duplo salto de potencial( $E_i = -0,70$  V -  $E_f = 0,30$  V, versus Ag/AgCl) (B) Cronoamperometria de duplo salto de potencial e (C) contraste óptico  $\lambda = 800$  nm

O electrocromismo da PoAni está associado à entrada/saída do ácido dopante na matriz polimérica durante o processo redox. Baseando-se neste princípio, pode-se associar a variação de contraste à carga inserida/ejetada por unidade de área do filme e monitorar um comprimento de onda para o estudo do comportamento electrocromico de um material.<sup>54</sup> No caso de PIC, esta tarefa torna-se difícil pelo fato destes materiais formarem sistemas complexos, onde podem ocorrer

espécies intermediárias pouco conhecidas, além dos espectros de PoANI apresentam bandas largas.<sup>36</sup> Quando se analisa o espectro em um determinado comprimento de onda, o valor medido pode ser a combinação de vários processos redox na matriz polimérica. À primeira vista, pode-se confirmar a complexidade do sistema formado pela PoANI-TSA, a princípio na intensidade da transmitância em determinados potenciais, pois várias espécies que absorvem em comprimentos de onda diferentes são formadas e que estas são intermediárias de outras reações. O fato da PoANI poder apresentar um sistema complexo pode ser uma proposta para a grande diferença de tempo de estabilização de cor entre as formas escura e clara do filme polimérico e também em relação ao contraste óptico e a resposta de corrente do filme polimérico. Neste caso temos a resistência da entrada/saída dos íons na matriz polimérica contribuindo para a diferença apresentada nas curvas 18B e 18C.

Os ciclos de cronoamperometria foram feitos fixando-se um tempo de 20 s para cada salto de potencial (+ 0,30 V e - 0,70 V). A curva de cronoamperometria (curva B) revela que o sistema se estabiliza após 10 s para a oxidação e redução da PoANI. A curva de contraste óptico também apresenta uma estabilização de transmitância após 10 s, para o processo de coloração e de 3 s para o processo de clareamento do filme polimérico. Acima desse tempo não se observa nenhuma mudança do contraste óptico no filme polimérico.

A curva C revela ainda que a PoANI apresenta uma variação de transmitância  $\Delta T$  de 80% em  $\lambda = 800$  nm, passando do estado reduzido para o estado oxidado, ou seja possui o comportamento de um polímero condutor com coloração anódica<sup>16,37,53</sup>.

## 4.2- Montagem e Caracterização do Dispositivo Eletrocromico:

O DEC foi montado unindo dois eletrodos de ITO-PET com área de 20 cm<sup>2</sup> modificados com filmes de PEDT e PoAni e usando o eletrólito polimérico como adesivo entre estes eletrodos. Utilizou-se para a confecção do DEC filmes poliméricos que apresentaram uma quantidade de carga coulombica equivalente para ambos os polímeros previamente caracterizados. A carga coulombica no DEC está relacionada com a espessura dos filmes poliméricos (tabela1) e é necessário um valor de carga próximo entre os dois polímeros para que o DEC apresente eficiência coulombica próxima de 100% durante os ciclos de carga e descarga.

Para o estudo do comportamento eletrocromico do DEC foram feitos três conjuntos de dispositivos. No primeiro conjunto foram feitos eletrodos modificados com carga coulombica da ordem de 80% para a PoAni em relação ao PEDT, no segundo e terceiro conjuntos a carga coulombica foi de 95%, sendo que o parâmetro alterado entre esses dois conjuntos foi a espessura do filme de eletrólito.

Tabela 1: valores de espessura dos filmes utilizados no dispositivo eletrocromico ( $\mu\text{m}$ )

| Componente            | 1º conjunto       | 2º conjunto       | 3º conjunto       |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Dispositivo           | $4,2 \times 10^2$ | $4,2 \times 10^2$ | $4,2 \times 10^2$ |
| ITO/PET               | $3,8 \times 10^2$ | $3,8 \times 10^2$ | $3,8 \times 10^2$ |
| filme de PEDT-PSS     | 14                | 10                | 14                |
| filme de PoAni-TSA    | 16                | 16                | 20                |
| eletrólito polimérico | 20                | 20                | 12                |

Para as medidas eletroquímicas o DEC foi ligado a um potenciostato utilizando dois cabos e garras como mostra a Figura 19. O dispositivo é uma cela eletroquímica na forma de um sanduíche com o filme de ITO/PET|PEDT-PSS conectado à saída do eletrodo de trabalho e o filme de ITO/PET|PoAni-TSA

conectado simultaneamente à saída do contra-eletrodo e eletrodo de referência no potenciostato. Desta forma o filme de PoAni atua como pseudo-referência para a célula. Como não foi utilizado um eletrodo de referência, foram feitos experimentos exploratórios partindo-se do potencial de 0,0 V e variando o potencial para valores positivos e negativos, acompanhando a variação de transmitância do DEC. Para os experimentos foi selecionada a "janela" de potencial de 1,70 V, partindo de -0,80 V onde o DEC é escuro até +0,90 V onde o DEC é escuro. Foram aplicados potencias constantes de - 0.80 V e +0,90 V em relação ao eletrodo de PoANI, e junto com as medidas eletroquímicas foram feitas medidas de transmitância na região vis/NIR utilizando um espectrofotômetro com arranjo de diodos.

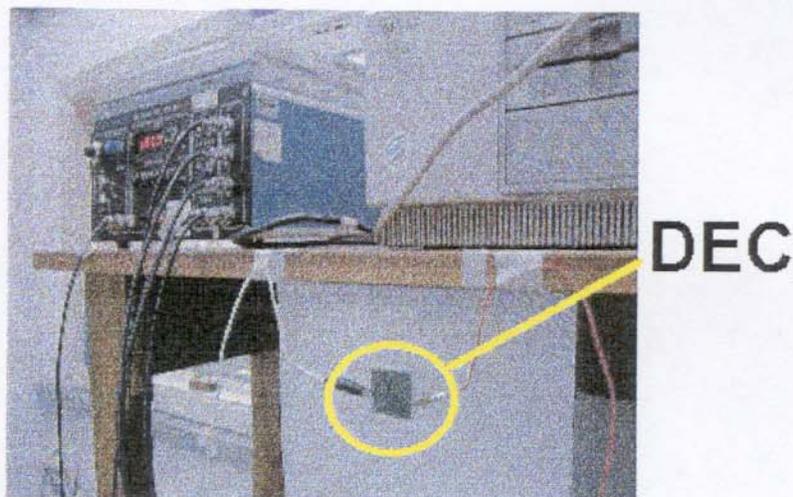


Figura 19: foto da montagem do dispositivo junto com o potenciostato.

Ao final de todos os experimentos os DEC foram condicionados na forma clara e desligou-se o DEC do potenciostato esse procedimento foi feito também para o DEC na forma escura. A coloração apresentada pelos DEC manteve-se constante durante aproximadamente 30 min após ser desligado o potenciostato, ou seja, observou-se que todos os conjuntos de DEC apresentaram uma memória óptica de aproximadamente 30 min em circuito aberto.

#### 4.2.1- Caracterização do Primeiro Conjunto de DEC.

A Figura 20 apresenta os espectros de transmitância na região Vis/NIR do dispositivo electrocrômico polimérico em função do potencial aplicado. Aplicaram-se potenciais constantes em relação a PoAni ( + 0,90 V até - 0,80 V ) durante 2 min. e coletaram-se os espectros. Ao aplicar-se  $E = -0,80$  V observou-se o aparecimento de uma banda com mínimo de transmitância de 15% em  $\lambda = 640$  nm, correspondendo ao dispositivo na forma escura (Fig 20, linha cheia ) e ao aplicar  $E = +0,90$  V esta banda tende a diminuir de intensidade até um máximo de transmitância de 90%, correspondendo à forma clara (Fig 20, linha tracejada).

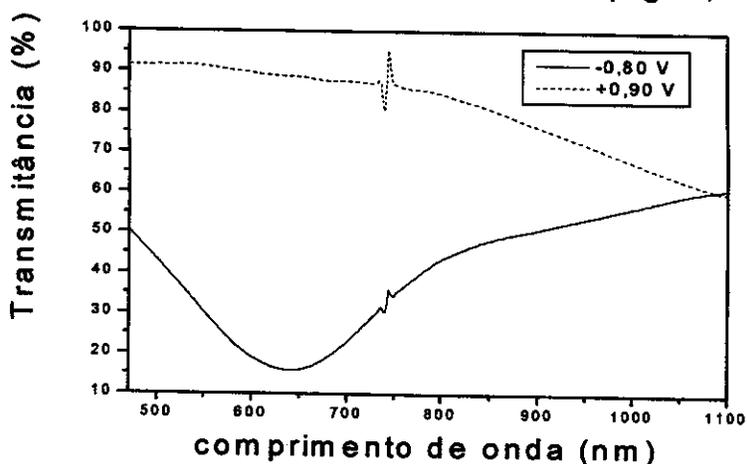


Figura20: Espectros de transmitância do dispositivo electrocrômico (área = 20 cm<sup>2</sup>) em função do potencial aplicado ( -0,80V < E < +0,90V ) registrados após 2 min de condicionamento, e em circuito aberto

A Figura 21 mostra fotos do dispositivo na forma clara (21a) e na forma escura (21b).

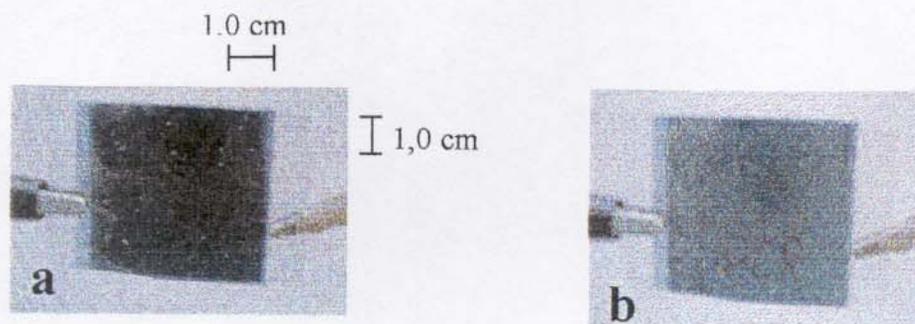


Figura 21: Dispositivo eletrocromico em funcionamento ( a:  $E = - 0,80 \text{ V}$  – forma escura, b:  $+ 0,90 \text{ V}$  – forma clara )

Para verificar a estabilidade do dispositivo foram feitos 100 experimentos sequenciais de cronoamperometria de duplo salto de potencial e cinética de contraste óptico em  $\lambda = 640 \text{ nm}$ . As Figuras 22A, 22B e 22C correspondem respectivamente aos ciclos finais de duplo salto de potencial, cronoamperometria e variação de transmitância do dispositivo eletrocromico. A curva de %T a  $640 \text{ nm}$  versus tempo não apresentou estabilização de transmitância, necessitando 20 s para o clareamento e escurecimento máximos. Este efeito pode ser decorrente da espessura do eletrólito polimérico utilizado, o qual é responsável pelo transporte iônico no dispositivo para que ocorram os processos redox nos filmes de polímero condutor. Verificamos que o dispositivo eletrocromico polimérico apresenta uma variação em  $\lambda = 640 \text{ nm}$  de aproximadamente 45% de transmitância ( $T_{\min} = 40\%$ ;  $T_{\max} = 85\%$ ). Os ciclos de cronoamperometria foram feitos fixando-se um tempo de 20 s para o potencial de redução de  $- 0,80 \text{ V}$  e 25 s para o potencial de oxidação  $+ 0,90 \text{ V}$ . Ambas as curvas 22B e 22C revelam que o sistema não estabiliza em tempos menores que 20 s. A curva B mostra o último de 100 ciclos de cronoamperometria para o experimento de estabilidade do dispositivo eletrocromico. Todos os ciclos apresentam o mesmo perfil observado até o centésimo ciclo de cronoamperometria.

A curva 22C mostra que o dispositivo possui um  $\Delta T = 45\%$  da forma escura ( $\%T = 40 \%$ ) para a clara ( $\%T = 85 \%$ ) em  $640 \text{ nm}$ . Alguns trabalhos mostram que o

uso de um eletrólito polimérico, substituindo o eletrólito líquido, provoca menor variação no contraste óptico e maior tempo para que ocorra estabilização de cor ao potencial aplicado para mudança de cor no dispositivo electrocrômico, devido à diminuição da mobilidade dos íons na matriz polimérica.<sup>24,41,45</sup>

Comparando estas medidas com os polímeros caracterizados em acetonitrila ( Fig 14C e 18C ), o dispositivo apresenta uma variação de cor cerca de 50% menor em relação à PoAni pura e equivalente à do PEDT. Apesar disso o eletrólito polimérico possui a vantagem de permitir a montagem de um dispositivo electrocrômico com maior facilidade de manuseio em relação aos eletrólitos líquidos.

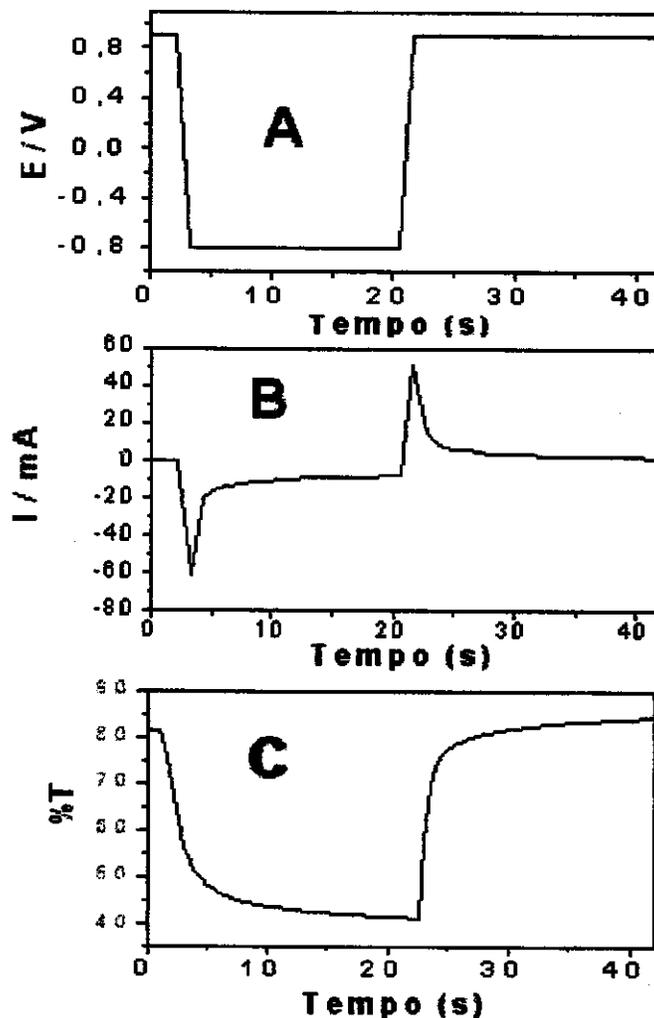


Figura 22: Dispositivo electrocromico. (A) Duplo salto de potencial ( $E_i = -0,80 \text{ V} - E_f = 0,90 \text{ V}$ ), (B) Cronoamperometria de duplo salto (C) e contraste óptico  $\lambda = 640 \text{ nm}$

#### 4.2.2- Caracterização do segundo Conjunto de DEC.

A Figura 23 mostra as curvas de contraste óptico em  $\lambda = 640 \text{ nm}$  para uma seqüência de 500 ciclos de cronoamperometria de duplo salto aplicada em um segundo conjunto de dispositivos electrocromicos (área =  $20 \text{ cm}^2$ ) que foi montado utilizando os eletrodos modificados com valor de carga coulombica de 95%, favorecendo a oxidação e redução equivalente dos eletrodos modificados e obtendo-se assim um DEC com contraste óptico constante durante todo o experimento.

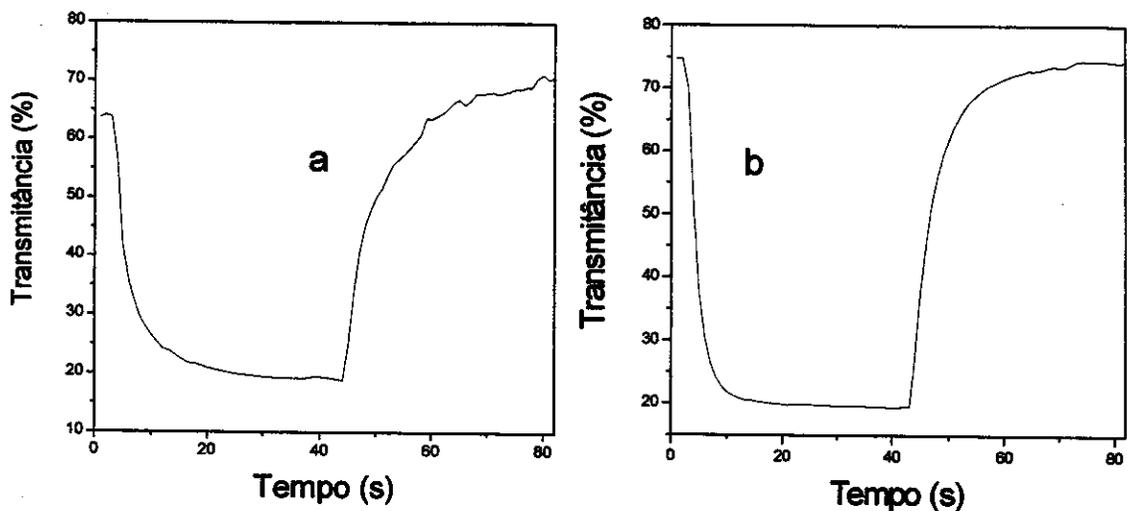


Figura 23: Contraste óptico do segundo conjunto de dispositivos em  $\lambda = 640 \text{ nm}$ ;  $E_i = -0,80 \text{ V}$  - forma clara;  $E_f = +0,90 \text{ V}$  - forma escura (a= 1<sup>o</sup> ciclo; b= 500<sup>o</sup> ciclo)

Observou-se um valor de  $\Delta T = 52 \%$  referente à diferença de transmitância da forma escura ( $T = 20 \%$ ) para a clara ( $T = 72 \%$ ) em  $640 \text{ nm}$ . O valor de  $\Delta T = 52 \%$  manteve-se constante do primeiro até o último ciclo. Verificou-se também que o dispositivo necessitou de  $20 \text{ s}$  para o clareamento e escurecimento máximos no primeiro ciclo (Fig 23a) e de aproximadamente  $10 \text{ s}$  no último ciclo (Fig 23b), ou seja, necessitou de menor tempo para a resposta eletrocromica do dispositivo com o decorrer das medidas. Essa diminuição do tempo de resposta pode ser atribuída ao condicionamento do eletrólito polimérico. Pode estar ocorrendo uma organização das cadeias da matriz polimérica do eletrólito devido à constante polarização para clareamento e escurecimento do DEC, o que facilita a difusão dos cátions  $\text{Li}^+$  no dispositivo durante o tempo de operação.

Apesar deste segundo dispositivo apresentar uma menor diferença de transmitância ( $\Delta T = 52 \%$ ) em relação ao primeiro quando a  $\Delta T_{\text{inicial}}$  foi de  $75 \%$ , esta manteve-se constante por 500 ciclos, o que não havia sido observado no primeiro dispositivo cuja  $\Delta T_{\text{final}}$  foi de  $45 \%$  após 100 ciclos. Este dispositivo apresentou propriedades interessantes para a sua aplicação em “janelas inteligentes” pois é necessário um

material que apresente uma variação electrocrômica constante durante vários ciclos de oxidação e redução.

#### **4.2.3- Caracterização do Terceiro Conjunto de DEC.**

A Figura 24 mostra as curvas de contraste óptico em  $\lambda = 640$  nm e variação de corrente para uma sequência de 5000 ciclos de cronoamperometria de duplo salto aplicada em um terceiro conjunto de dispositivos electrocrômicos (área =  $20 \text{ cm}^2$ ) que foi montado diminuindo em 20% o volume eletrólito polimérico, obtendo-se um filme ainda com menor espessura. Foram aplicados os potenciais de  $-0,80 \text{ V}$  e  $+0,90 \text{ V}$  e as respostas de corrente durante o experimento não apresentaram alteração no perfil de curva, indicando que os processos de oxidação e redução estão ocorrendo da mesma forma até a última medida. Observou-se um valor de  $\Delta T = 45 \%$  durante os 500 ciclos iniciais referente à diferença de transmitância da forma escura ( $T = 15 \%$ ) para a clara ( $T = 60 \%$ ) em 640 nm. O valor de  $\Delta T$  tendeu à diminuição a partir do 1000º ciclo até o 5000º ciclo, quando observou-se um valor aproximado de  $\Delta T = 20 \%$  forma escura ( $T = 40 \%$ ) para a clara ( $T = 60 \%$ ). Verificou-se também que o dispositivo necessitou de 15 s para o clareamento e escurecimento máximos no primeiro ciclo ( Fig 24a ) e acima de 20 s no 5000º ciclo ( Fig 24c ), ou seja, necessitou de mais tempo e forneceu um menor contraste óptico com o decorrer das medidas indicando que o dispositivo apresenta uma perda de eficiência após 1000 ciclos de clareamento e escurecimento.

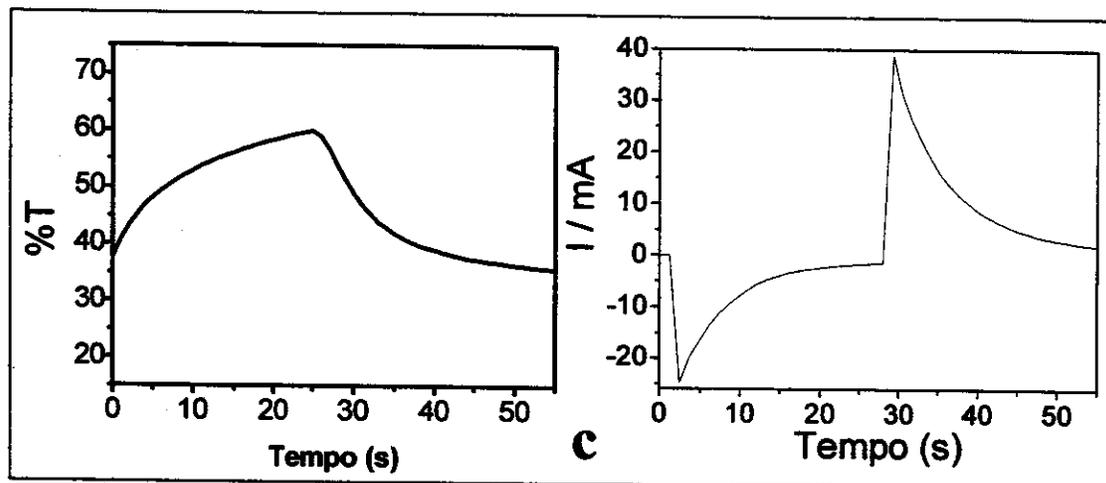
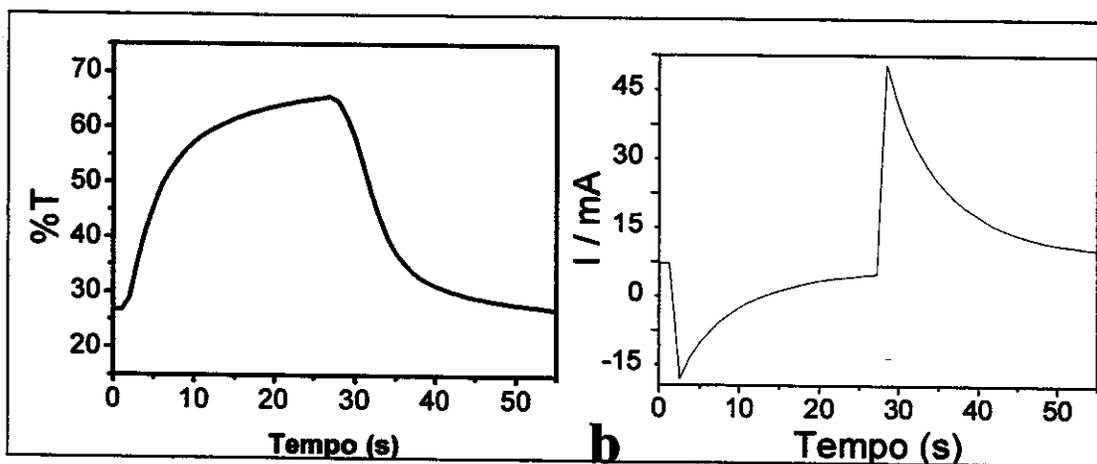
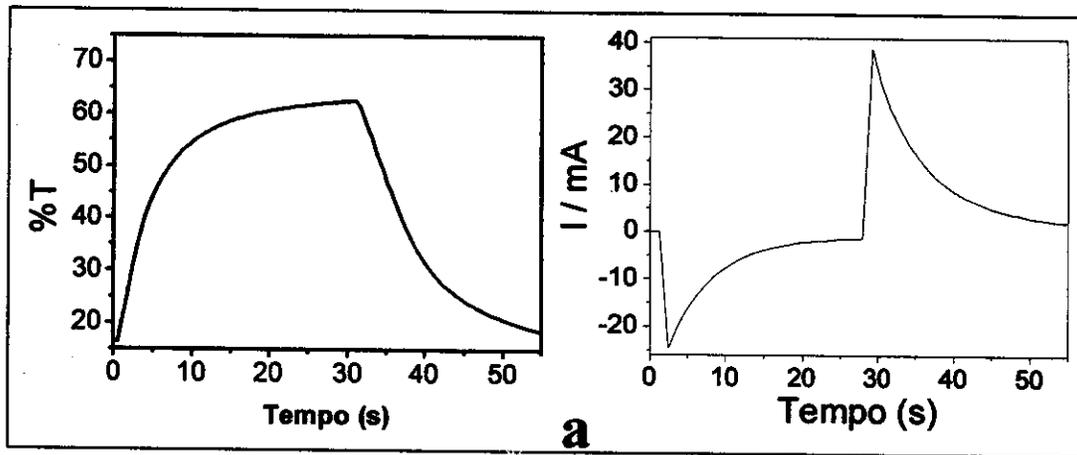


Figura 24: Contraste óptico do terceiro conjunto de dispositivos em  $\lambda = 640 \text{ nm}$ ;  $E_i = -0,80 \text{ V}$  - forma clara;  $E_f = +0,90 \text{ V}$  - forma escura (a= 1<sup>o</sup> ciclo; b= 1000<sup>o</sup> ciclo; c= 5000<sup>o</sup> ciclo)

Observa-se neste terceiro conjunto de DEC, assim como nos dois primeiros conjuntos um tempo maior para a estabilização do contraste cromático em relação à resposta de potencial. O processo eletrônico que ocorre nos filmes de PEDT e PoAni é dependente da entrada/saída dos íons na matriz polimérica. Como temos um eletrólito polimérico, neste caso o copolímero aumenta a resistência à migração dos íons do eletrólito polimérico para os eletrodos modificados.<sup>25</sup> Essa resistência torna o transporte iônico o fator limitante da estabilização de cor no DEC.

Comparando os três DEC verificamos que o primeiro conjunto apresentou alto contraste cromático porém este diminui rapidamente. Isto ocorreu porque o DEC não apresentou eficiência coulombica de 100%. Após otimização da eficiência coulombica dos filmes eletrocromico um segundo conjunto apresentou menor contraste cromático, porém funcionou durante um tempo maior. Um terceiro conjunto foi montado diminuindo a espessura do eletrólito polimérico e apresentou maior estabilidade do que os conjuntos anteriores.

# **Capítulo 5**

# **Conclusão**

## 5- Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho ampliam os horizontes para a produção de DEC comerciais utilizando polímeros condutores.

A confecção de dispositivos eletrocromicos utilizando filme de PEDT, PoANI e eletrólito polimérico mostrou-se satisfatória. Utilizando técnicas de deposição convencionais com *spray* e *spin coating* foi possível obter filmes finos e homogêneos a partir das soluções dos dois polímeros eletrocromicos, facilitando o seu emprego para confecção de DEC polimérico comercial de 20 cm<sup>2</sup>. O eletrólito polimérico permitiu a junção dos eletrodos modificados sem necessidade de uso de vedantes, o que permite montar um DEC sem a necessidade de suporte extra para evitar evaporação ou vazamento do eletrólito que é muito comum em "janelas inteligentes" convencionais que usam eletrólito líquido.

O equilíbrio de cargas e o controle da espessura dos filmes poliméricos e do eletrólito polimérico são fatores importantes para a otimização do dispositivo eletrocromico obtendo-se boa variação de transmitância e estabilidade a vários ciclos de clareamento e escurecimento.

Na Tabela 2 apresenta-se, de forma resumida, os resultados obtidos com os três conjuntos de DEC montados neste trabalho.

Tabela 2: valores de variação de transmitância observados em todos os conjuntos de DEC (%T)

|             | 1º ciclo | 100º ciclo | 500º ciclo | 1000º ciclo | 5000º ciclo |
|-------------|----------|------------|------------|-------------|-------------|
| 1º conjunto | 75       | 45         | --         | --          | --          |
| 2º conjunto | 52       | 52         | 52         | --          | --          |
| 3º conjunto | 45       | 45         | 44         | 30          | 20          |

O aumento da área do dispositivo eletrocromico em relação a dispositivos com área de 1 cm<sup>2</sup>, não impediu que ocorresse uma resposta eletrocromica homogênea com a aplicação dos potenciais de oxidação e redução dos polímeros. Isto indica que os métodos de deposição empregados produziram filmes homogêneos.

Neste trabalho mostrou-se que é possível montar um DEC essencialmente polimérico com 20 cm<sup>2</sup> como alternativa à tecnologia atual de produção de "janelas

inteligentes”, suprimindo as limitações de rigidez, no caso de DEC de grande área utilizando óxidos de metais de transição e pequena área no caso dos DEC utilizando materiais poliméricos.

Foi possível montar um DEC flexível de 20 cm<sup>2</sup> usando componentes poliméricos. Este apresenta um contraste óptico em 640 nm de aproximadamente 40 %T e relativa estabilidade a 5000 ciclos de clareamento e escurecimento. Esse número de ciclos corresponderia a uma vida útil de 2000 dias aproximadamente.

# **Referências**

# **Bibliográficas**

## Referências Bibliográficas

1. Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Luis, E.J., Gau, S.C., McDiarmid, A.J. *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1098, 1977;
2. Skotheim, T.A., *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986;
3. Taunier, S., Guery, C., Tarascon, J-M., *Electrochim Acta*, 44, 2971, 1999;
4. Mortimer, R.J., *Electrochim. Acta*, 44, 147, 1997;
5. Déb, S.K., *Appl. Opt. Suppl.*, 3, 192, 1969;
6. Monk, P.M.S. , Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., *Electrochromism: Fundamentals and applications*, VCH, Weinheim, 1995;
7. Scrosati, B. em *Applications of electroactive polymers*, ed. B. Scrosati, Chapman & Hall, London, 182, 1993;
8. Cantão, M.P., Lourenço, A., Gorenstein, A., Córdoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M., *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Tech.*, 26, 157, 1994;
9. Oi, T. , *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16, 185, 1986;
10. Lampert, C.M., Granqvist, C.G., *Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*, SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1990;
11. Granqvist, C.G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 60, 201, 2000;
12. Ziemells, K., *Nature*, 393, 619, 1998;
13. Arbizzani, C, Cerroni, M.G., Mastragostino, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 56, 205, 1999;
14. Gazotti Jr., W.A., Casalbore-Miceli, G., Geri, A., Berlin, A., and De Paoli, M.-A., *Adv. Mater*, 10, 1522, 1998;
15. Giroto, E.M., DePaoli, M.-A., *Adv. Mater.*, 10, 790, 1998;
16. Mastragostino, M., *Applications of Electroactive Polymers*, ed. Scrosati, B.S., Chapman and Hall, London, 223, 1993;
17. Granqvist, C.G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 60, 201, 2000;
18. Skryabin, I.L., Evans, G., Frost, D., Vogelmann, G., Bell, J.M., *Electrochim. Acta*, 44, 3203, 1999;

19. Tracy, C.E., Zhang J.-G., Benson, D.K., Czanderna, A.W., Deb, S.K., *Electrochim. Acta*, 44, 3195, 1999;
20. Mortimer, R.J., *Electrochim. Acta*, 44, 2971, 1999;
21. Bange, K., Gambke, T., *Adv. Mater.*, 2, 10, 1990;
22. Mortimer, R.J., *Electrochim. Acta*, 26, 147, 1997;
23. Oliveira, S.C., Torresi, R.M., Córdoba de Torresi, S.I., *Quím. Nova*, 23, 79, 2000;
24. Gazotti, W.A., Nogueira, A.F., Giroto, E.M., Micaroni, L., Martini, M., das Neves, S, De Paoli, M-A. em *Handbook of Advanced Photonic and Electronic Materials*, vol.10, ed. H.S.Nalwa, Academic Press, San Diego, 54, 2001;
25. Giroto, E.M., De Paoli, M.-A., *J. Braz. Chem. Soc.*, 10, 394, 1999;
26. De Paoli, M-A., Casalbome-Miceli, G., Giroto, E.M., Gazotti, W.A., *Electrochim. Acta*, 44, 2983, 1999;
27. Gazotti ., W.A., Spinacé, M.A.S., Giroto, E.M., De Paoli, M.-A., *Solid State Ionics*, 130, 281, 2000;
28. Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, 39, 2481, 1994;
29. Wu, L-L, Luo, J., Lin, Z-H., *J.Electroanal. Chem.*, 440, 173, 1997;
30. Wang, J., Bell, J.M., and Skryabin, I.L., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 56, 465, 1999;
31. De Paoli, M.-A. , Zanelli, A., Mastragostino, M., Rocco, A.M., *J. Electroanal. Chem.*,435, 217, 1997;
32. Rocco, A.M.,De Paoli, M.-A. , Zanelli, A., Mastragostino, M., *Electrochim. Acta*, 41, 2805, 1996;
33. Vries, G.C., *Abstracts of the Third International Meeting on Electrochromics*, London, 1998;
34. Geniès, E.M., Boyle, A., Lakowski M., Tsintavis, C., *Synth. Met.* 36,139, 1990;
35. Gospodinova, N., Terlemezyan, L., *Prog, Polym, Sci.*, 23, 1443, 1998;
36. Gazotti Jr., W.A., Faez, R. and De Paoli, M.-A., *J. Electroanal. Chem.*,415, 107, 1996;
37. Gazotti Jr., W.A., De Paoli, M-A., *Synth. Metals*, 80, 263, 1996;

38. Gazotti, W.A., Jannini, M.J.D.M., Córdoba de Torresi, S.I., De Paoli, M.-A., *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 193, **1997**
39. Kobayashi, T. Yoneyama, H. and Tamur, H., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281, **1984**;
40. Camaioni, N., Casalbore-Miceli, G., Geri, A., Zotti, G., *J. Phys.D: Appl.Phys.*, **31**, 1245, **1998**;
41. Green, M., *Chem. Ind.*, **17**, 641, **1996**;
42. Arbizzani, C., Mastragostino, M., Meneghello, L., Morselli, M., Zanelli, A., *J.Appl. Electrochem.*, **26**, 121, **1996**;
43. Inganas, O., Johanson, J., Ghosh, S., *Electrochim. Acta*, **46**, 2031, **2001**;
44. Chan, H.S.O., Choon Ng, S., *Prog, Polym, Sci.*, **23**, 1167, **1998**;
45. Jonas, F., Morrison, J.T., *Synth. Met.*, **85**,1397, **1997**;
46. Yamato, Y., Ohwa, M., Wernet, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 163, **1995**;
47. Kumar, D., Sharma, R.C., *Eur. Polym. J.*, **34**, 1053, **1998**;
48. Stevens, J.R., Such, K., Cho, N. and Wieczorek, W., *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **39**, 223, **1995**;
49. Ohsedo, Y., Ymae, I., Shirota, Y., *Electrochim. Acta*, **45**, 1543, **2000**;
50. Acosta, J.L., Morales, E., *J.Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1185, **1996**;
51. Kohjiya, S., Takesako, S., Ikeda, Y., Yamashita, S., *Polym. Bull.*, **23**, 299, **1990**;
52. Gazotti Jr., W.A., Casalbore-Miceli, G., Mitzakoff, S., Geri, A., Gallazzi, M.Z., De Paoli, M.-A., *Electrochim. Acta*, **44**, 1965, **1999**;
53. Córdoba de Torresi, S.I., *Electrochim. Acta*, **39**, 2481, **1994**;
54. Mattoso, L.H.C., *Quím. Nova*, **19**, 388, **1996**;
55. Nogueira, A.F. e De Paoli, M.-A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 135, **2000**;
56. Nogueira, A.F., Durrant, J.F. e De Paoli, M.-A., *Adv. Mater.*, **13**, 826, **2001**;
57. Wang, L., Jing, X., Wang, F, *Synth. Met.* **29**, E363, **1989**;
58. Manohar, S.K., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Synth. Met.*, **41**, 711, **1991**.