

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida por **Ana Maria Rocco** e aprovada pela
comissão julgadora.

Campinas, 13 de setembro de 1994



**DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO POLI(PIRROL)/WO₃:
SÍNTESE, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO.**

ANA MARIA ROCCO ¹¹⁷
^{R581}
TESE DE DOUTORADO

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli ^{TP}
orientador

Campinas - SP
(1994)

04/09/94

017002204261

*Aos meus pais,
com muito amor.*

AGRADECIMENTOS

Ao Marco pela amizade e orientação.

À Profª Marina Mastragostino pela concessão de seu laboratório e apoio durante meu trabalho em Bologna.

Ao Valmir pelo apoio informático e amizade.

À Maria Isabel pela sugestão da utilização da PEP como eletrólito sólido, e amizade.

Ao Airton A. Lourenço pelo apoio técnico na obtenção dos eletrodos de óxido de tungstênio.

Aos colegas de grupo Rosa, Eliana, Rita, Liliana, Valdir, Toy, Daltamir, Nasmy, Márcio, Túlio, Silmara, Milena, Carla, Patrícia e Walter, pelo convívio sempre agradável, que deixará saudades.

Aos colegas Alberto, Catia, Lucca, Ciara e Michele, pelo apoio e amizade durante minha estadia em Bologna.

À Eugênia, pela amizade que tem me dedicado durante estes anos.

A todos os professores e funcionários que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq/RHAE, Caps e FAEP pelas bolsas concedidas.

Ao Frank pelo estímulo dado à minha formação científica.

À minha família pelo amor e apoio.

ABREVIACÕES

A - área geométrica do eletrodo de trabalho

AC - acetato de celulose

Ag - eletrodo de referência de prata

Ag/AgCl - eletrodo de referência de Ag/AgCl

BC - banda de condução

BV - banda de valência

C - concentração das espécies eletroativas (em solução), ou concentração dos sítios eletroativos no filme polimérico

CA - cronoamperometria

Cd - capacitância da dupla camada

C_{dl} - capacitor associado ao acúmulo de carga na região da dupla camada elétrica do polímero

CE - contra eletrodo

C_L - capacitor associado à capacidade farádica do eletrodo

CR - capacidade relativa

D - coeficiente de difusão das espécies eletroativas

DEC - dispositivo electrocrômico

DI - dispositivo de configuração sólida

DL - dispositivo de configuração líquida

E - potencial elétrico

E° - potencial de equilíbrio

ΔE - diferença de potencial elétrico

EC - eficiência coulômbica

ECS - eletrodo de calomelano saturado

E_g - energia do gap

E_{pa} - potencial de pico anódico

E_{pc} - potencial de pico catódico

ΔE_p - diferença dos potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$)

EH - eletrólito sólido híbrido (uma blenda)

ER - eletrodo de referência

ET - eletrodo de trabalho

- F - constante de Faraday
- FTIR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- I - corrente elétrica (área do eletrodo $> 1\text{cm}^2$)
- I_{pa} - corrente de pico anódica
- I_{pc} - corrente de pico catódica
- ITO - eletrodo de vidro recoberto com um filme de índio dopado com estanho
- ITO/Au - eletrodo de ITO recoberto por um filme fino da liga Au/Co
- ITO/Au/pPyDS - filme de pPyDS depositado sobre ITO/Au
- ITO/Au/pPyDS//PC-LiClO₄//WO₃/ITO - dispositivo de configuração líquida
- ITO/Au/pPyDS/PEP - ITO/Au/pPyDS recoberto por um filme fino de PEP
- ITO/pPyDS - filme de pPyDS sobre ITO
- ITO/pPyDS//PEP-LiClO₄//WO₃/ITO - dispositivo de configuração sólida
- j - densidade de corrente elétrica
- JE - janela eletrocromica
- j_{pa} - corrente de pico anódica
- j_{pc} - corrente de pico catódica
- l - espessura do filme polimérico eletroativo
- ME - material eletrocromico
- MEV- microscopia eletrônica de varredura
- n - número de elétrons trocados no processo redox
- NBR - borracha nitrilica
- η - eficiência eletrocromica
- η_{ox} - eficiência eletrocromica da reação de oxidação
- η_{re} - eficiência eletrocromica da reação de redução
- PANI - poli(anilina)
- PC - carbonato de propileno
- PC-LiClO₄ - solução de perclorato de lítio em carbonato de propileno
- PEP - poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
- PEP-LiClO₄ - poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com LiClO₄ dissolvido na fase polimérica - eletrólito sólido
- PICEs - polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos
- pPy - poli(pirrol)
- pPyDS - poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato de sódio

- Qc - carga envolvida no processo de descoloração (clareamento) nos dispositivos
- Qe - carga envolvida no processo de coloração (escurecimento) nos dispositivos
- Qo - carga de oxidação ou carga anódica
- Qr - carga de redução ou carga catódica
- R - constante dos gases
- R_b - resistência associada ao processo de migração iônica no seio do polímero
- R_{ct} - resistência associada aos fenômenos de transferência de carga na interfase
- T - temperatura
- Tf - transmitância do material eletrocromico no estado claro
- THF - tetrahidrofurano
- Ti - transmitância do material eletrocromico no estado escuro
- ΔT - diferença de transmitância
- UV/VIS- ultravioleta/visível
- v - velocidade de varredura (na voltametria cíclica)
- VC - voltametria cíclica
- W - elemento de Warburg, considera os fenômenos difusivos
- WO₃ - óxido de tungstênio (às vezes utilizado como eletrodo de óxido de tungstênio, um filme fino de óxido de tungstênio depositado por *sputtering* sobre ITO)
- ω - frequência em Hz
- Z imag. - parte imaginária da impedância (Ohms)
- Z real - parte real da impedância (Ohms)

ÍNDICE

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
	PÁGINA

CAPÍTULO I-INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

I.1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
I.2 - OBJETIVOS	4
I - REFERÊNCIAS	5

**CAPÍTULO II - SÍNTESE DO PPYDS E CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA, ESPECTROELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA**

II.1 - INTRODUÇÃO	6
II.1.1 - MECANISMO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	6
II.1.2 - ELETROCROMISMO EM POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	8
II.1.3 - POLI(PIRROL): SÍNTESE E MECANISMO DE SÍNTESE	10
II.1.4 - POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: SÍNTESE EM MEIO AQUOSO	13
II.1.5 - POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: MECANISMO DE OXIDAÇÃO	16
II.1.6 - POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: ELETROCROMISMO	17
II.2 - PARTE EXPERIMENTAL	
II.2.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	19
II.2.2 - CELAS E ELETRODOS UTILIZADOS	19

II.2.3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIPIRROL DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO	21
II.2.4 - MODIFICAÇÃO DO ITO POR ELETRODEPOSIÇÃO DE OURO	21
II.2.5 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	22
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
II.3.1 - ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DO PPYDS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE KCl	23
II.3.2 - CRONOCOULOMETRIA DE FILMES DE PPYDS	31
II.3.3 - CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DOS ÍONS NA MATRIZ POLIMÉRICA	32
II.3.4 - ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES ELETROATIVAS E MORFOLOGIA SUPERFICIAL DE FILMES DE PPYDS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE KCl	34
II.3.5 - MODIFICAÇÃO DE UM ELETRODO DE ITO POR DEPOSIÇÃO DE UM FILME DE OURO	44
II.3.6 - ESTABILIDADE ELÉTRICA DO PPYDS SINTETIZADO SOBRE O ELETRODO DE ITO/Au, EM MEIO AQUOSO	45
II.3.7 - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE FILMES DE ITO/Au/ PPYDS/PEP	46
II.3.8 - MEMÓRIA ÓPTICA DE UM FILME DE PPYDS (ITO/Au/PPYDS/PEP)	52
II.3.9 - EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA DE UM FILME DE PPYDS (ITO/Au/PPYDS/PEP)	53
II.3.10 - CONCLUSÕES DO ESTUDO DO PPYDS EM MEIO AQUOSO	54
II.3.11 - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE FILMES DE ITO/Au/ PPYDS EM CARBONATO DE PROPILENO-LiClO ₄	55
II - REFERÊNCIAS	60

CAPÍTULO III - ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: DEPOSIÇÃO DE FILMES E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA

III.1 - INTRODUÇÃO	64
III.2 - EXPERIMENTAL	
III.2.1- REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS	69
III.2.2 - PREPARAÇÃO DE ITO	69
III.2.3 - PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	69
III.2.4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	70
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III.3.1 - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	72
III.4 - CONCLUSÕES	78
III - REFERÊNCIAS	79

CAPÍTULO IV - ELETRÓLITO SÓLIDO

IV.1 - INTRODUÇÃO	80
IV.2 - EXPERIMENTAL	
IV.2.1 - REAGENTES UTILIZADOS	83
IV.2.2 - EQUIPAMENTOS E CELA UTILIZADOS NAS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE	83
IV.2.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO	84
IV.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	86

IV.4 - CONCLUSÕES	90
IV - REFERÊNCIAS	91
CAPÍTULO V - MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS EM CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA E SÓLIDA	
V.1 - INTRODUÇÃO	92
V.2 - EXPERIMENTAL	
V.2.1 - REAGENTES	95
V.2.2 - MÉTODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	95
V.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
V.3.1 - DISPOSITIVO DE CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA, DL1	96
V.3.1.1 - ESTABILIDADE ELÉTRICA E ÓPTICA DO DL1	101
V.3.1.2 - MEMÓRIA ÓPTICA DO DL1	102
V.3.2 - DISPOSITIVO DE CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA, DL2	106
V.3.2.1 - MEMÓRIA ÓPTICA DO DL2	108
V.3.2.2 - ESTABILIDADE ELÉTRICA DO DL2	109
V.3.3 - DISPOSITIVO DE CONFIGURAÇÃO SÓLIDA, DI1	111
V.3.3.1 - ESTABILIDADE ELÉTRICA E ÓPTICA, DO DI1	114
V.3.3.2 - MEMÓRIA ÓPTICA DO DISPOSITIVO EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA, DI2	116
V.3.4 - ESTUDO DA MODULAÇÃO ÓPTICA DO DISPOSITIVO EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA	120
V.3.5 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DO DISPOSITIVO E DOS ELETRODOS EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA	123
V.3.6 - DISPOSITIVO SÓLIDO UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO UM HÍBRIDO PLASTIFICADO	125

V.4 - CONCLUSÕES	128
V -REFERÊNCIAS	130
CONCLUSÕES GERAIS	131

RESUMO

DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO POLI(PIRROL)/WO₃: SÍNTESE, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO.

Polímeros intrinsecamente condutores são polímeros que contêm sequências de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo chamado "dopagem". O poli(pirrol) é um desses polímeros e tem sido intensivamente estudado. Este polímero muda de coloração com a aplicação de um potencial externo (eletrocromismo), sendo amarelo no estado reduzido e azul no estado oxidado. As melhores características mecânicas e eletroquímicas são obtidas quando o poli(pirrol) é dopado com ânions anfifílicos.

Filmes finos inorgânicos condutores iônicos também podem apresentar eletrocromismo. O óxido de tungstênio é um dos mais estudados, sendo transparente no estado oxidado e azul no estado reduzido. Este óxido mostra grande estabilidade eletroquímica e é utilizado como material eletrocromico ativo em dispositivos.

Um dispositivo eletrocromico é uma cela eletroquímica constituída de eletrodos transparentes à luz (normalmente usa-se vidro recoberto com SnO₂), filmes finos de materiais eletrocromicos complementares depositados sobre os eletrodos e, um eletrólito (sólido ou líquido) transparente. Neste trabalho estudou-se os dispositivos eletrocromicos mistos ITO/pPyDS//eletrólito//WO₃/ITO, nas configurações sólida e líquida.

Realizou-se um estudo sistemático sobre as condições de síntese do poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato de sódio (pPyDS), visando melhorar sua estabilidade eletroquímica. Obteve-se um material eletroativa e morfologicamente mais reprodutível realizando-se a síntese a 5 e 10°C. Otimizaram-se as propriedades eletrocromicas do pPyDS aumentando-se sua adesão ao vidro condutor ITO pelo depósito prévio de um filme fino de ouro sobre este último.

Estudou-se a estabilidade óptica e elétrica de filmes de pPyDS e WO₃ por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os materiais apresentaram bom contraste cromático e estabilidade na faixa de potencial utilizada. O WO₃ apresentou excelente memória óptica tanto da forma clara quanto da escura, e o pPyDS apresentou boa memória óptica da forma escura. Portanto, ambos eletrodos são adequados para a aplicação em dispositivos eletrocromicos.

O dispositivo em configuração líquida apresentou excelente desempenho, com estabilidade óptica e elétrica durante a aplicação de 10⁴ saltos duplos de potencial, mantendo suas características inalteradas.

Para a configuração sólida, foi utilizado como eletrólito sólido a poli(epicloridrina co-óxido de etileno) com LiClO_4 dissolvido na fase polimérica. Este dispositivo sólido apresentou excelente estabilidade elétrica e óptica durante a aplicação de $1,5 \times 10^4$ saltos duplos de potencial. A memória óptica da forma clara do dispositivo foi consideravelmente melhor que a do pPyDS. Dependendo da espessura do filme do eletrólito sólido, o dispositivo chegou a apresentar resposta óptica em 2s, para uma diferença de transmitância de 30% (700nm) entre a forma clara e a escura do dispositivo.

ABSTRACT**ELECTROCHROMIC DEVICES POLY(PYRROLE)/WO₃:
SYNTHESIS, ASSEMBLAGE AND CHARACTERIZATION.**

Intrinsically conducting electronic polymers have a backbone constituted by conjugated double bond sequences and change from insulators to conductors by a process designated "doping". Poly(pyrrole) is one of these polymers and has been intensively studied. This polymer shows a color change caused by an applied electric field or current (electrochromism). The films are obtained in the oxidized state and may be reversibly reduced with a colour change from blue to yellow. The synthesis of poly(pyrrole) in the presence of large amphiphilic surfactant anions results in the formation of films with improved mechanical and electrochemical properties.

Inorganic ionic conducting thin films also present electrochromism. Tungsten trioxide is one of the most studied and changes color from bleached (oxidized) to blue (reduced). This oxide presents great electrochemical stability and it is used as electrochromic material in devices.

An electrochromic device is an electrochemical cell constituted by electrodes transparent to visible light (usually glass coated with indium tin oxide), thin films of complementary electrochromic materials deposited on the electrodes and an electrolyte (solid or liquid). In this work we investigated the mixed electrochromic devices ITO/pPyDS//electrolyte//WO₃/ITO, in solid and liquid configuration.

A systematic study of the effect of the temperature on the electrochemical synthesis of films of poly(pyrrole) dodecylsulfate was performed in order to improve its electrochemical stability and performance. Poly(pyrrole) films prepared at 5 and 10°C show the best electroactivity and adequate reproducible morphology.

The electrochromic properties of pPyDS were improved by increasing its adhesion to the ITO electrode. This was achieved by previous deposition of a thin film of Au/Co on ITO.

The electrical and optical stability of pPyDS and WO₃ were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry, associated with measurement of monochromatic light transmittance variation. The materials presented good chromic contrast and stability in the potential range utilized. WO₃ showed excellent optical memory in the colored and bleached state, and pPyDS good memory in the colored state. Both electrodes are suitable to application on electrochromic devices.

The devices in liquid configurations present excellent performance with optical and electrical stability to 10⁴ potential redox steps, maintaining its characteristics.

For the solid configuration we used a solid electrolyte based on poly(ethylene oxide- co-epichlorohydrin) with LiClO_4 dissolved in the polymeric phase. This solid device presents excellent optical and electrical stability to $1,5 \times 10^4$ potential redox steps. The optical memory of the bleached form was better than the memory of the pPyDS. Depending on the thickness of the electrolyte films, the device shows optical response in 2s with a transmittance difference of 30% between bleached and colored states.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

E OBJETIVOS

I.1 - INTRODUÇÃO GERAL.

Os polímeros orgânicos foram originalmente utilizados em diversas aplicações, entre elas isolantes elétricos¹, até que em 1977, Shirakawa e cols.², verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade de 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 (PICEs). Esses polímeros possuem sequências de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução também chamado "dopagem". Na figura I.1 apresenta-se a estrutura de alguns destes polímeros.

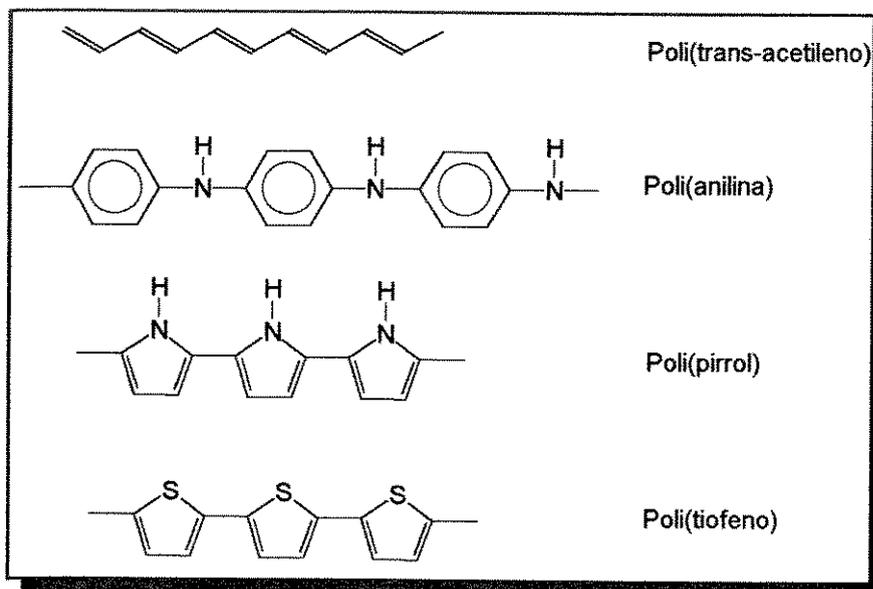


Figura I.1 - Estruturas de alguns polímeros intrinsecamente condutores.

Estes PICEs apresentam características electrocrômicas. Electrocrômismo é a propriedade de sistemas que mudam de cor (absorção óptica ou reflexão) em resposta a um potencial externo aplicado. O fenômeno pode ser tecnologicamente explorado na produção de dispositivos electrocrômicos (DEC). Um esquema geral de um dispositivo electrocrômico é apresentado na figura I.2. Estes são formados pela sobreposição de: (1) uma camada base, transparente e condutora; (2) uma camada electrocrômica; (3) um eletrólito sólido, transparente; (4) um contra eletrodo; (5) uma camada topo, condutora e transparente. O eletrólito (3) deve ser transparente, e o contra eletrodo (4) deve ser incolor em ambos os estados redox ou reforçar a cor do eletrodo electrocrômico (2). A última condição implica que se (2) é catódico (anódico), a camada (4) deve ser anódica (catódica). Os DEC são empregados para a modulação dinâmica da luz transmitida

(janela eletrocromica-JE), mas também da luz refletida, quando o último suporte transparente é substituído por um refletor.

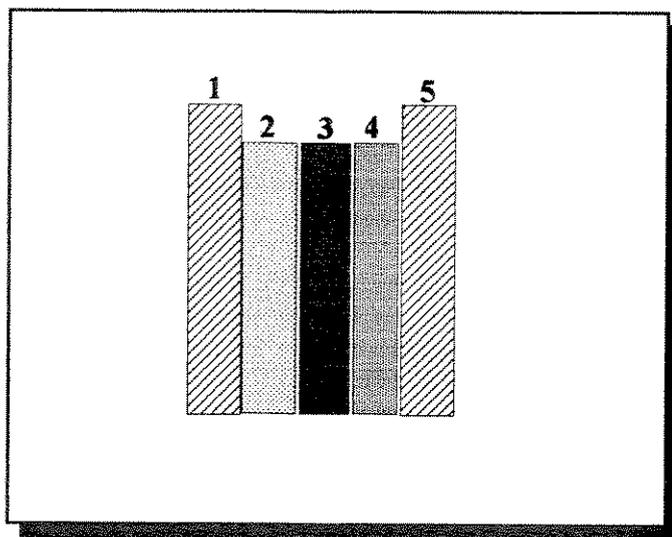


Figura I.2- Esquema de um dispositivo eletrocromico.

O interesse em dispositivos eletrocromicos baseados em PICEs, deve-se ao fato que estes possuem um número de vantagens específicas, tais como um alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e nenhuma dependência do ângulo de visão, memória óptica, estabilidade UV e faixa de temperatura de operação larga. Essas características favoráveis são vantajosas sobre as bem conhecidas deficiências de mostradores de cristal líquido, colocando os PICEs em uma posição proeminente para a produção de painéis de grandes ângulos visuais.

Surpreendentemente, a despeito dessas características atrativas, as quase duas décadas de pesquisa e desenvolvimento por parte de um grande número de pesquisadores, não foram suficientes para promover o desenvolvimento desses dispositivos em grande escala e para introduzi-los no mercado. Existe uma variedade de razões para o fato, incluindo avanços na tecnologia competitiva de cristais líquidos e, particularmente, a carência de materiais (orgânicos e inorgânicos) com eficiência eletrocromica e estabilidade suficientes para propiciar a fabricação de dispositivos com tempo de vida prolongado e tempo de resposta breve. Além disso, em aplicações específicas, como em uma janela esperta, onde todo o dispositivo deve permitir a passagem de luz, encontrar um material para ser utilizado como contra eletrodo do PICE, que apresente os requisitos operacionais desejados (combinação de propriedades ópticas e eletroquímicas) é uma tarefa muito difícil. Até o presente, os PICEs, apesar de algumas iniciativas isoladas³, apresentaram aplicação tecnológica restrita.

O poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato de sódio (pPyDS), de acordo com De Paoli e cols.⁴, apresenta propriedades mecânicas e eletroquímicas melhores do que o polímero dopado

com sais de natureza não anfifílica. Em especial, seu eletrocromismo torna-se mais evidente e o material mais estável a sucessivas mudanças de coloração (ciclos de carga e descarga).

I.2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a montagem de um dispositivo eletrocromico de configuração sólida, mais especificamente, uma janela eletrocromica, utilizando o poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato de sódio (pPyDS) como material eletrocromicamente ativo, um filme fino de óxido de tungstênio, como eletrodo complementar, e a poli(epicloridrina co-óxido de etileno) com LiClO_4 , como eletrólito sólido polimérico. Para isto estudaram-se as melhores condições de síntese do pPyDS de modo a obter boa estabilidade óptica e elétrica em meio orgânico e aquoso. Determinou-se também as melhores condições de crescimento do eletrodo de WO_3 , caracterizando-o elétrica e opticamente. Seguiu-se a montagem e caracterização dos dispositivos em configuração líquida e sólida.

Este trabalho é apresentado em cinco partes:

- I- Introdução geral e objetivos.
- II - Síntese do pPyDS e caracterização eletroquímica, espectroeletroquímica e morfológica .
- III- Óxido de Tungstênio: Deposição de filmes e caracterização espectroeletroquímica.
- IV - Eletrólito sólido.
- V -Montagem e caracterização dos dispositivos em configuração líquida e sólida.

- 1.M.A. De Paoli e R.K. Menescal, *Química Nova*, **9** (1986) 133.
- 2.C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S.C. Gau e A. J. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1977), 1098.
- 3.F. Aulas, O. Portard, "Les Polymer Conducteurs", Estudo 139, Centro de Pesquisas e Estudos do Ministério de Pesquisa e Tecnologia, Aditech, Paris, 1990.
4. R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.-A. De Paoli, *Synth. Met.*, **28** (1989) C. 59.

CAPÍTULO II

SÍNTESE DO PPYDS E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, ESPECTROELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA

II.1- INTRODUÇÃO.

O processo pelo qual um polímero torna-se condutor é chamado de "dopagem" em analogia a dopagem de semi-condutores inorgânicos. Porém, a sua condução elétrica é resultante de um processo de oxi-redução do sistema de elétrons- π . No caso do pPy o polímero neutro (sem carga) é convertido, através da oxidação das duplas ligações C=C, em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico e um contra-íon (agente dopante).

II.1.1-MECANISMO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES.

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros condutores é o Modelo de Bandas. A estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que nele interagem. Em um sólido ou polímero, com a combinação de 10^{20} ou mais átomos, associado à periodicidade do arranjo cristalino, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, formando uma faixa contínua de energias chamada BANDA. Estas são separadas por regiões de energia proibida. Os níveis eletrônicos preenchidos de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC). A diferença de energia entre essas duas bandas juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da BV, determinam as propriedades elétricas intrínsecas do material: isolante, metálico ou semi-condutor. A BV pode ser entendida como conseqüência do agrupamento dos orbitais moleculares π ligantes, enquanto a BC como o agrupamento dos orbitais π antiligantes.

A formação de estados eletrônicos na zona proibida ocorre quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre um processo de oxidação, induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido. O estado ionizado é estabilizado por uma distorção geométrica local¹. Esse processo conduz à formação de estados eletrônicos no *gap* causando um deslocamento energético para cima da BV e um deslocamento para baixo da BC. A oxidação da cadeia polimérica forma um cátion radical que é chamado *polaron* (*spin* 1/2). Sua formação produz uma perda da conjugação (as ligações C=C tornam-se mais localizadas)².

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica ocorre a formação de um outro *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (dication - *spinless*). O conceito do modelo *bipolaron* é mais aceito^[2]. Idealmente assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos estáveis termodinamicamente - *bipolarons* - durante os processos de carregamento associados com distorções geométricas locais da cadeia. Cálculos teóricos e resultados espectroscópicos sugerem que essa estabilização, envolve a formação de estruturas semelhantes à quinóides que se iniciam no estado mono-iônico, mas aumentam consideravelmente no estado diiônico *bipolaron*. Em adição, assume-se que o estado *bipolaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e que o ganho de energia, em comparação a dois estados polarons, é de 0,4eV. Em termos de energias redox isso significa que o potencial redox E° para a formação do *bipolaron* poderia ser menor que o potencial E° para a formação do *polaron*.

Na figura II.1 é mostrada a evolução da estrutura de bandas para o pPy em diversos níveis de dopagem (polarizações), segundo Bredas e Cols^[2], partindo do estado neutro (reduzido) o *gap* de energia é de 3,2eV (400nm). Ao retirar um elétron da cadeia polimérica (baixo grau de oxidação) forma-se um *polaron*, sendo que a distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos. Três absorções abaixo da energia do *gap* são observadas no espectro eletrônico; a 0,7eV (1771nm), 1,4eV (886nm) e 2,1eV (590nm). A níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada à transição entre os níveis *polarons*). A altos níveis de dopagem aparecem duas absorções, abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0eV (1240nm) e 2,7eV (959nm) em concordância com a existência de duas bandas *bipolaron* formadas no *gap*.

O mecanismo de condutividade não é totalmente esclarecido com o modelo de bandas, pois este aplica-se mais ao comportamento de alguns polímeros que a outros. Alguns efeitos não são totalmente compreendidos, como o efeito da coplanaridade dos anéis, o papel do contra-íon (dopante), uniformidade de dopagem, etc. Entretanto, o fenômeno de eletrocromismo em polímeros condutores pode ser explicado pelo modelo mencionado.

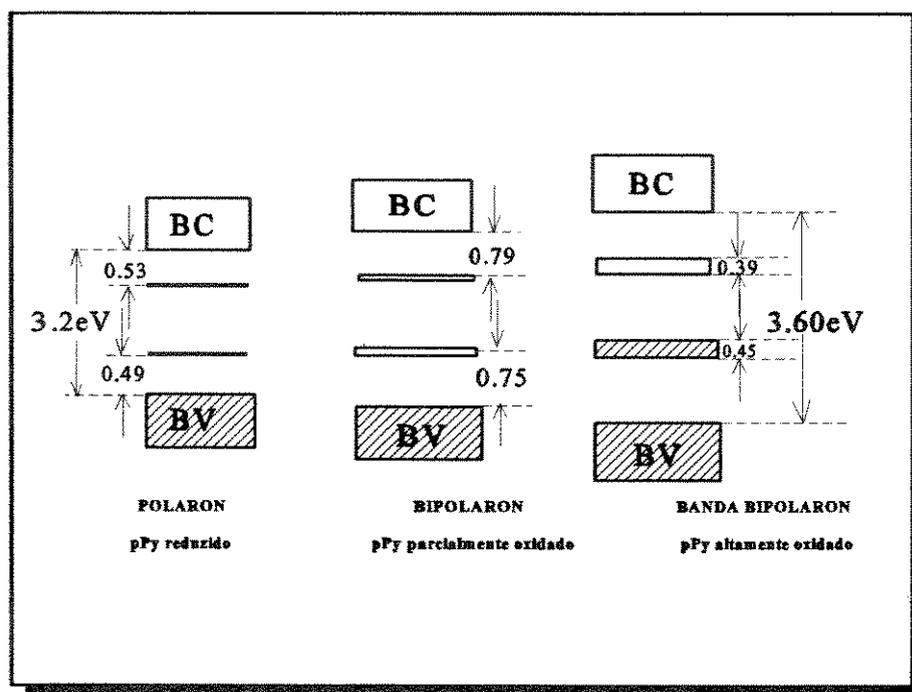


Figura II.1- Esquema da evolução da estrutura de bandas para o poli(pirrol).

II.1.2-ELETROCROMISMO EM POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES.

A mudança de cor provocada pela dopagem (oxidação) dos PICEs deve-se a modificação da estrutura eletrônica da banda. O caráter unidimensional do sistema polimérico favorece energeticamente a localização da carga na cadeia polimérica pela dopagem e a relaxação do retículo ao seu redor. Essa localização da carga cria os defeitos que produzem novos estados eletrônicos no *gap*, os quais permitem novas transições eletrônicas.

A dopagem desloca a banda de absorção em direção a energias mais baixas, e o contraste de cor entre as formas dopada e não dopada depende da energia do *gap*, E_g , do polímero não dopado. Polímeros com $E_g > 3\text{eV}$ são transparentes ou levemente coloridos na forma não dopada (reduzida) e altamente absorventes na região do visível na forma dopada. Aqueles com $E_g = 1,5$ a 2eV são altamente absorventes na forma não dopada, mas a absorção é relativamente fraca na região do

visível. O pPy possui $E_g=3,2\text{eV}$, sendo amarelo na forma neutra, enquanto que na forma oxidada (dopada) é azul escuro.

A tabela II.1 mostra valores de E_g (calculados pelo comprimento de onda da absorção máxima da forma não dopada) e também a cor das formas dopada e neutra de vários polímeros nos potenciais indicados³.

Tabela II.1-Valores de E_g e a cor das formas dopada e neutra de vários polímeros, nos potenciais indicados.

polímero	$\lambda(\text{nm})$ $\pi-\pi^*$	E_g (eV)	cor desdopado	cor dopado	potencial V vs Li	
poli(pirrol)	380	3,2	amarelo	azul-violeta	3,0	3,7
poli(2,2'-bitiofeno)	480	2,6	l a r a n j a - vermelho	azul	2,5	4,2
poli(ditienotiofeno)	490	2,5	vermelho	azul	2,5	4,0
poli(3-metiltiofeno)	530	2,3	púrpura	azul	2,5	4,0
poli(isotiofeno)	825	1,5	azul escuro	verde	2,6	3,8

Uma grande variedade de cores pode ser obtida utilizando-se PICEs. E_g é relacionado com o comprimento de conjugação média da cadeia, que pode ser alterado pela utilização de rotas e condições experimentais de eletropolimerização diversas, assim como, por diferentes monômeros e oligômeros utilizados.

Embora os estudos espectroeletróquímicos tenham sido de grande importância na elucidação dos processos de dopagem de polímeros conjugados⁴, poucos esforços são devotados a otimização do desempenho desses materiais para uso em dispositivos electrocrômicos. Eficiência electrocrômica alta, tempo de resposta curto, estabilidade ao uso, e memória óptica prolongada, são requisitos importantes na tecnologia de dispositivos para materiais electrocrômicos.

Eficiência Eletrocromica, η , (expressa como $C^{-1}.cm^2$) é a razão entre a variação da densidade óptica, em determinado comprimento de onda, e a variação de carga por unidade de área. O tempo de resposta eletrocromica é o tempo que o polímero leva em resposta a um pulso de potencial para ir do estado colorido 1 ao estado colorido 2. É interessante recordar que, como os PICEs são polímeros de inserção de íons, quando os filmes poliméricos são espessos (para alcançar diferenças altas de densidade óptica entre as formas dopada e não dopada), os tempos de resposta eletrocromica são altos. Estabilidade prolongada ao uso é essencialmente relacionada com a eficiência coulômbica, EC, dos processos de dopagem e desdopagem, ou seja, com a razão entre as cargas de redução e de oxidação (Q_r/Q_o) do processo eletrocromico. Estabilidade à ciclagem, pode ser associada apenas a eficiências coulômbicas da ordem de 100%. A memória óptica é a persistência do estado colorido quando o potencial é removido. Para materiais eletrocromicos baseados em PICEs é relacionada à estabilidade no meio eletrolítico de ambas as formas, dopada e não dopada.

II.1.3 - POLI(PIRROL): SÍNTESE E MECANISMO DE SÍNTESE.

Algumas aplicações comerciais dos PICEs podem ser verificadas⁵. O pPy, segundo Fauvarque⁶, é um polímero que possui qualidades suficientemente adequadas para substituir materiais tradicionalmente utilizados na fabricação de baterias. A sua estabilidade a um grande número de ciclos redox despertou o interesse da BASF-Varta e baterias de poli(pirrol)-lítio se encontram atualmente em fase de teste⁴⁴. Também têm sido montadas baterias de estado sólido utilizando PEO e poli(pirrol)^{7,8,9,10}. Entretanto, não encontraram-se referências a aplicação comercial do poli(pirrol) em dispositivos eletrocromicos.

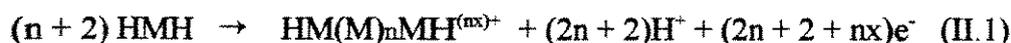
Em 1965, Weiss e cols.¹¹ sintetizaram o pPy como condutor pela primeira vez. Em 1968 Dall'Olio¹² observou a formação de um filme de poli(pirrol) negro e instável em um eletrodo de platina, durante a oxidação anódica do pirrol em ácido sulfúrico diluído. Medidas de condutividade no material sólido isolado chegaram a $8S.cm^{-1}$. Em 1979, Diaz e cols.¹³ produziram o primeiro filme de pirrol estável e flexível com alta condutividade ($100S.cm^{-1}$) e espessura entre 20 e $50\mu m$. A substância foi polimerizada em um eletrodo de platina por oxidação anódica potenciostática (1,2 V vs. SCE) do pirrol em acetonitrila contendo um sal tetra-alquilamônio como eletrólito. Essa técnica foi bem aceita, estimulando experimentos de eletropolimerização com outros monômeros.

O pirrol é também muito solúvel em água, podendo ser polimerizado à partir de soluções aquosas de eletrólitos apropriados¹⁴, com a vantagem que um número grande de contra-íons é

acessível. Wernet e cols.¹⁵ usaram soluções aquosas de tenso ativos para preparar pPy, tendo como contra-íons derivados de n-alkilsulfatos, sulfonatos e fosfatos. Os produtos são materiais interessantes porque os requisitos de empacotamento de grandes íons impõe alguma ordenação na estrutura local das cadeias de pPy^{16,17}.

A maior parte dos trabalhos com o pPy envolve a síntese eletroquímica do polímero, com a oxidação do monômero, produzindo filmes condutores que são dopados simultaneamente à sua formação e são auto suportados. Diversas variáveis influenciam essa síntese e podem alterar drasticamente as propriedades do material formado. Estas incluem: modo de deposição, potencial utilizado, composição do eletrólito, concentração do monômero, temperatura de síntese, densidade de corrente e outros¹⁸.

A eletropolimerização de polímeros condutores difere muito de outras reações de polimerização. A oxidação anódica produz os PICEs com uma estequiometria eletroquímica de 2,07 a 2,6 F.mol⁻¹ de monômero¹⁹. Foi deduzido de numerosas medidas que, o processo de formação do filme necessita somente de 2 F.mol⁻¹, isto é, 2 elétrons por molécula, e a carga adicional serve a oxidação reversível do filme de polímero. Como o potencial necessário para a oxidação monomérica é sempre maior que a carga do polímero existente, os dois processos - formação do filme e sua oxidação - ocorrem simultaneamente. Considerando sua estequiometria, a equação completa da reação de polimerização para um monômero apropriado HMH é:



2n + 2 elétrons são usados para a reação de polimerização propriamente, enquanto o carregamento adicional do filme do polímero requer nx elétrons. Em geral x permanece entre 0,25 e 0,4. Isso significa que toda 3ª ou 4ª sub-unidade monomérica no filme é carregada. O mecanismo da eletropolimerização tem sido bastante estudado. Certamente, em uma primeira etapa o monômero neutro é oxidado a um cátion radical. Este deve ter um potencial de oxidação acessível via um sistema solvente-eletrólito apropriado, reagindo mais rapidamente com outros monômeros que com outro nucleófilo presente na solução eletrolítica. Por analogia às reações de acoplamento de cátions radicais em compostos aromáticos, conhecidas a muito tempo, Diaz sugeriu em 1982²⁰ que na polimerização do pirrol o monômero dimeriza depois da oxidação no eletrodo, e os protons são eliminados dos hidrodímeros duplamente carregados, formando as espécies neutras. O dímero, considerando-se sua maior conjugação, é mais facilmente oxidado que o monômero, sendo assim imediatamente reoxidado a um cátion. O crescimento da cadeia é acompanhado pela adição de novos

cátions do anel monomérico do pirrol ao oligômero já carregado. Isso é seguido por outra eliminação de próton e a oxidação da unidade oligomérica propagada a um cátion.

Esse mecanismo foi confirmado por trabalhos recentes de Andrieux e cols.²¹ através de experimentos utilizando técnicas de ultramicroeletrodo^{22,23,24}. Essas técnicas possibilitam o monitoramento dos cátions radicais através de sua onda de redução em voltametrias cíclicas de varredura rápida, aptas a acompanhar as etapas iniciais dos processos de nucleação e geração inicial das espécies poliméricas e dímeros. Foram estudados o poli(pirrol) e alguns derivados 3, 4 substituídos. Verificou-se que, nas moléculas que sofrem substituição por grupos alquila nas posições 3 e 4, o potencial padrão diminui e o tempo de vida do cátion radical aumenta, uma vez que esses cátions são estéricamente impedidos de dimerizar. O mecanismo de polimerização do pirrol, encontra-se na figura II.2.

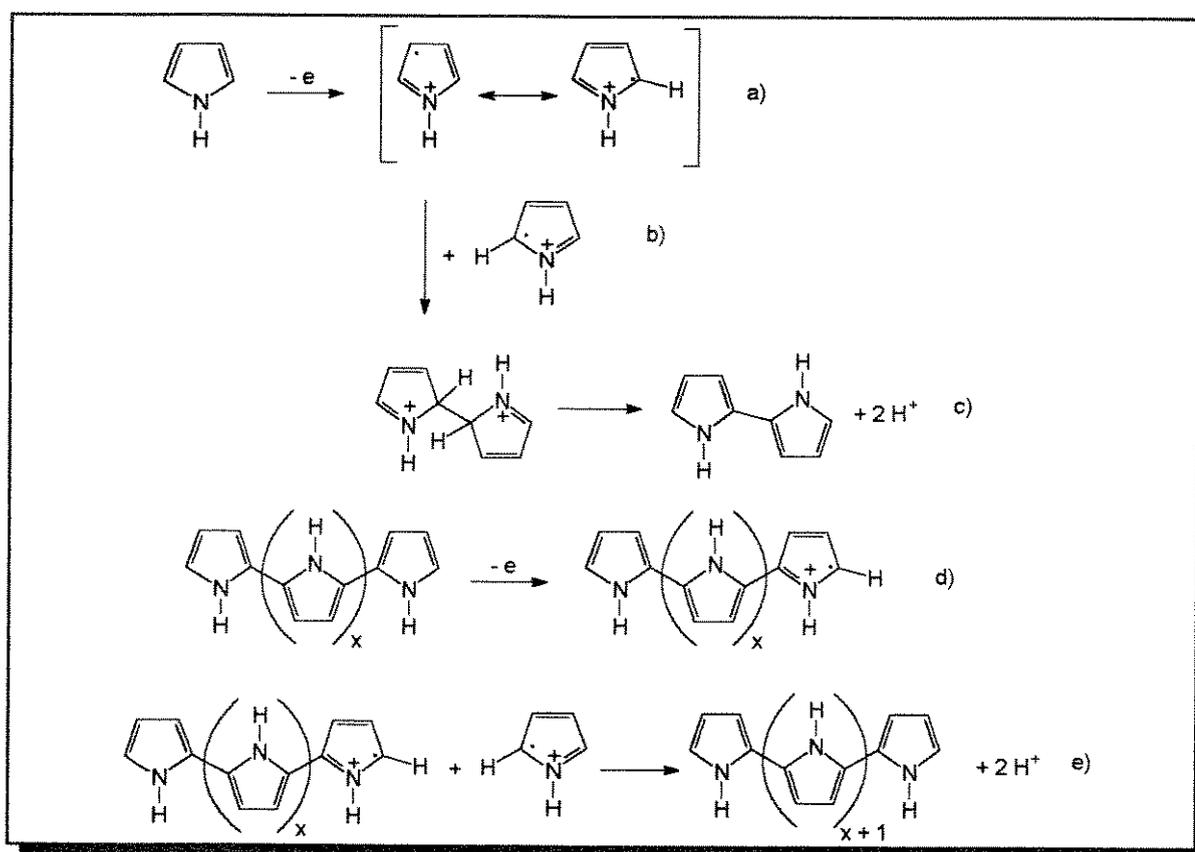


Figura II.2 - Mecanismo de polimerização do pirrol.

Alguns autores^{25, 26} têm questionado esse mecanismo argumentando que a forte repulsão coulômbica entre pequenos cátions radicais torna a dimerização direta de tais partículas, improvável. Eles postulam um acoplamento substrato-radical, enquanto um hidroderivado com uma carga é formado, o qual elimina seu próton somente depois de uma transferência de carga posterior. Entretanto, essa sugestão é insuficiente para caracterizar o processo de propagação de cadeia, uma vez que o crescimento é observado experimentalmente somente quando a oxidação do monômero ocorre paralela a oxidação do polímero²⁷.

A polimerização depende da reatividade das espécies oxidadas anodicamente e da cadeia oligomérica, tanto quanto da reatividade do meio eletrólito solvente circundante. A nucleofilicidade dos solventes comumente utilizados na eletropolimerização aumenta na seguinte ordem $\text{SO}_2 < \text{CH}_3\text{NO}_2 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{PC} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{H}_2\text{O}$. Devido ao seu baixo potencial de oxidação o pirrol pode ser polimerizado em água²⁸. A reatividade da cadeia do oligômero muda com seu tamanho, particularmente na fase inicial. Em contraste com a policondensação normal, a reatividade da cadeia é dependente de sua carga, a qual por sua vez, é uma função do potencial do eletrodo e do respectivo grau de polimerização. Portanto, o monômero e oligômeros formados na vizinhança do eletrodo acoplam com tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros em velocidades decrescentes. É evidente que o número de reações paralelas aumenta com o potencial anódico, causando uma maior distribuição de peso molecular e a formação de materiais estruturados irregularmente¹¹. Esse fenômeno mostra como a reação de polimerização pode ser complexa. Outros parâmetros experimentais que afetam as propriedades moleculares do material incluem o potencial de formação do monômero, dos oligômeros, solvente, temperatura, aditivos, etc.

II.1.4-POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: SÍNTESE EM MEIO AQUOSO.

O pirrol pode ser eletropolimerizado a partir de soluções aquosas de eletrólitos apropriados^[14] com a vantagem que um número muito maior de contra-íons^[13] pode ser utilizado. De Paoli e cols. obtiveram filmes de pPy flexíveis, com condutividade de 15 S.cm^{-1} , por polimerização galvanostática do pirrol em solução aquosa usando dodecilsulfato de sódio como contra-íon aniônico (pPyDS)^[14]. O estudo sistemático dessa síntese indica que o ânion surfactante tem efeito marcante nas propriedades mecânicas e eletroquímicas do polímero. De acordo com resultados obtidos por Pernaut e cols²⁹, o dodecilsulfato permanece imobilizado no polímero, em consequência do seu alto peso molecular e de seu caráter bipolar. Peres³⁰ estudou em detalhes os efeitos das condições de

síntese, como densidade de corrente e concentração de dodecilsulfato de sódio nas propriedades elétricas e mecânicas do poli(pirrol). Foram obtidos filmes flexíveis e auto-suportados usando solução aquosa contendo pirrol e dodecilsulfato. A condutividade ($2-20\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) aumenta com o aumento da densidade de corrente e/ou concentração de eletrólito. Esse comportamento é causado por mudanças estruturais induzidas por cinéticas diferentes de formação do filme. Os resultados indicaram que o ânion dodecilsulfato, incorporado como dopante no polímero, torna-o flexível com tensão de ruptura da ordem de MPa. Quando esses filmes são polimerizados galvanostaticamente ($3-7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) por uma hora sobre eletrodos de platina, pode ser observado o crescimento de fibras poliméricas a partir da superfície do eletrodo de trabalho em um processo de nucleação semelhante à formação de dendritos. Este processo ocorre depois da polimerização da primeira camada de pirrol limitada por difusão na interface poli(pirrol)/eletrólito. A microscopia eletrônica de varredura indica uma morfologia fibrilar.

A síntese de pPy em meio aquoso apresenta várias vantagens, porém apresenta também algumas limitações. Impondo-se sobre qualquer polímero condutor um potencial significativamente mais positivo que o seu potencial redox, ocorre um processo de oxidação irreversível (sobreoxidação) no estado sólido³¹. *Polarons* e *bipolarons* são efetivamente atacados por nucleófilos³². Os polímeros sofrem mudanças estruturais e perda de condutividade³³. Portanto, a sobreoxidação torna os polímeros inativos³⁴. O poli(pirrol) mostra um par redox a potenciais menos positivos que aquele requerido para formar o polímero. Os potenciais que possibilitam a eletropolimerização do pirrol são suficientemente anódicos para causar uma sobreoxidação parcial do pPy durante o próprio crescimento do polímero³⁵. A extensão da sobreoxidação depende do potencial, da duração da síntese, e da composição do eletrólito. A sobreoxidação em eletrólitos aquosos é causada pelo ataque da água ao cátion radical do pirrol³⁵. Portanto, no pPy preparado em meio aquoso, grupos carbonila e hidroxila são esperados. Uma estimativa da quantidade e grupos carbonilas presentes no polímero é sugerida como uma medida da degradação do pPy durante a síntese. Nesse sentido, um estudo da síntese eletroquímica e química do pPy em meio aquoso, foi realizado por Novák³⁵. As amostras de polímero foram caracterizadas por espectros FT-ir, condutividade sobre pressão e capacidade coulômbica em uma cela de lítio. Acredita-se que o ataque das espécies nucleofílicas às cadeias oxidadas do pPy, levam a uma estrutura na qual o sistema de elétrons- π do polímero é parcialmente interrompida³⁶. Durante a síntese, a única fonte de íons OH^- é a água, porém, uma reação direta do oxigênio com a cadeia do polímero em crescimento, parece ser possível. Esse oxigênio poderia ser proveniente da decomposição anódica da água (em

extensão muito pequena) a qual ocorreria a aproximadamente 0,9 V vs. ECS. Resultados de análise *iv.* indicam que os grupos carbonila presentes no pPy sintetizado química e eletroquimicamente provém da reação do polímero com o oxigênio. Concluiu-se que, para evitar a degradação, a síntese eletroquímica do pPy em água deve ser realizada a partir de soluções concentradas a potenciais levemente menores que aqueles do potencial limite. Christensen e Hamnett³⁷ estudaram o crescimento, a eletroquímica e a sobreoxidação do pPy em soluções aquosas de NaClO₄, por FT-ir, *in situ*, e elipsometria. Os resultados indicaram que a síntese produz pirrolidonas, com uma faixa de comprimento de conjugação curta, e CO₂ (da oxidação completa dos grupos finais). Eventualmente, os segmentos de pirrolidonas são também oxidadas a CO₂, mas a integridade mecânica do polímero é mantida. Ainda sobre a sobreoxidação do poli(pirrol), Neoh e cols.³⁸ realizaram um estudo usando a espectroscopia fotoeletron de raio-x para analisar filmes de pPy sintetizados galvanostaticamente, a partir de soluções aquosas do pirrol e NaClO₄. Observaram que a sobreoxidação começa no polímero adjacente ao eletrodo e então avança para a solução. Durante a sobreoxidação, cargas positivas originais no poli(pirrol) (-NH⁺-) são substituídas por -NH-, e são acompanhados pela perda de contra-íons. O processo ocorre em duas etapas. Os carbonos são oxidados a C-OH na 1ª etapa e em C=O na segunda etapa.

A possibilidade de utilizar os PICEs em aplicações tecnológicas está condicionada a obtenção de materiais que sejam estáveis por longo tempo nas condições de uso e possuam propriedades reprodutíveis. As propriedades de filmes obtidos por polimerização eletroquímica são influenciadas por diversas variáveis, já mencionadas, em particular a temperatura de síntese³⁹. Mudando-se a temperatura de síntese, a cinética de polimerização é afetada e, como consequência, diferenças morfológicas são esperadas. Não consta da literatura um estudo do efeito da temperatura de síntese nas propriedades eletroativas de filmes de poli(pirrol) dopado com ânions anfífilicos.

II.1.5-POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: MECANISMO DE OXIDAÇÃO.

Recentemente, estudou-se este sistema, utilizando eletrogravimetria em microbalança a cristal de quartzo⁴⁰. O sistema foi caracterizado, para fins comparativos, em solução aquosa de CeCl₃, KCl e KClO₄. Os dados demonstraram que o polímero dopado com DS tem o dopante imobilizado e a difusão de íons é a responsável pela eletroneutralidade. Quando realiza-se uma varredura de potencial no polímero de -1,0 a 0,6 V (ECS) aparecem: (1) Um sistema de picos a -0,5 V, atribuído ao processo redox e onde ocorre inserção e deinservação do cátion hidratado, e (2) Um pico anódico à 0,55 V atribuído à sobreoxidação da cadeia, a qual envolve a entrada e a saída do ânion. A participação de cada íon depende do seu raio de hidratação, sendo aqueles com menor raio, os de maior difusão.

O estudo mostrou que o processo de oxidação é diferente da redução com respeito ao fenômeno de inserção/deinservação de íons; contudo, é possível considerar que os estados iniciais e finais são os mesmos. O mecanismo global que foi proposto é apresentado na figura II.3, onde as etapas 1 e 2 representam os processos de oxidação e as etapas 3 e 4 os processos de redução.

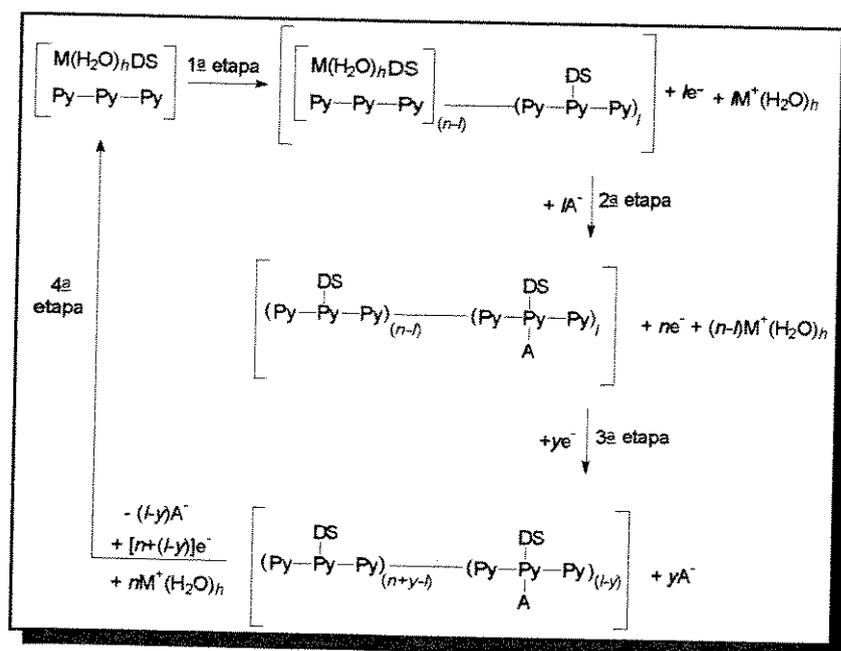


Figura II.3-Mecanismo global da reação de óxido-redução do pPyDS baseado em estudos eletrogravimétricos⁴⁰.

II.1.6-POLI(PIRROL) DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO: ELETROCROMISMO.

Estudos realizados em filmes de poli(pirrol)/perclorato (pPy/CLO₄) ou tetrafluoroborato (pPy/BF₄)^{40,41} revelaram que os filmes de pPy/CLO₄ sintetizados em eletrodos de ITO (eletrodo de vidro coberto com óxido de titânio dopado com índio) em solução de acetonitrila degaseada e seca, apresentam reação redox irreversível. Foi observada perda de eletroatividade e estabilidade. De acordo com os autores, as propriedades eletroquímicas e electrocrômicas desses sistemas, dependem muito do conteúdo de água do solvente. Para filmes de pPy/CLO₄(100nm) sintetizados sobre platina, foi observada uma queda de corrente de 10% durante a aplicação de 2×10^4 pulsos de potencial, com tempo de resposta da ordem de 100ms⁴². De Paoli e cols.⁴³ estudaram filmes de pPyDS, os quais mantiveram contraste óptico ao serem submetidos a 2×10^4 ciclos de carga/descarga em solução aquosa de KOH. Durante os experimentos de voltametria cíclica usando soluções de KCl e KOH, foi observado um forte contraste cromático no filme, o qual passou de azul escuro a amarelo claro. A variação da transmitância é de 60% durante a voltametria cíclica ($125\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de -0,8 a 0,6V (vs. ECS), em ambos os meios. Depois de alguns ciclos em KOH, a transmitância do estado reduzido aumenta de 45 para 55%. Isso deve ser causado pela inserção do íon potássio durante o segundo processo redox. Depois da aplicação dos 2×10^4 pulsos duplos de potencial (faixas de potencial variáveis) houve um decréscimo de transmitância de 10% e um decréscimo de 34% no valor da carga, indicando uma perda do contraste cromático e eletroatividade. Em todos os casos os filmes puderam ser ciclados com uma baixa perda de eletroatividade comparada ao material dopado com ânions inorgânicos.

De Paoli e cols.⁴⁴ estudaram as propriedades electrocrômicas de filmes de poli(pirrol) dopados com dodecilbenzenosulfonato (PPYDBS). Esses filmes foram sintetizados galvanostaticamente sobre eletrodos de ITO, a partir de uma solução aquosa do monômero e do surfactante. Quando caracterizados espectroeletroquimicamente em solução aquosa de KCl mostraram alteração de cor de azul escuro a amarelo. Durante a varredura contínua por voltametria cíclica, a mudança de cor é acompanhada por um efeito de histerese. Os testes de estabilidade electrocrômica mostram que esses filmes são estáveis a $3,5 \times 10^3$ saltos duplos de potencial de -0,6 a 0,4V (ECS). Os resultados indicaram que as propriedades electrocrômicas do pPyDBS dependem das condições de síntese e do eletrólito. O efeito da densidade de corrente de síntese é uma consequência de alterações estruturais e morfológicas induzidas por diferenças na cinética de formação do filme. O efeito de histerese

observado nas curvas de variação de transmitância durante os experimentos de voltametria cíclica, pode ser atribuído à relaxação do retículo do polímero quando ele é reduzido e oxidado, mediante inserção e deinservação dos íons presentes na solução eletrolítica, sendo afetada pela difusão dos íons hidratados na matriz. A estabilidade eletroquímica observada para o pPyDBS é baixa quando comparada aos óxidos metálicos. A perda de sítios eletroativos foi atribuída à oxidação irreversível do polímero e/ou à perda da adesividade do filme ao eletrodo de ITO.

II.2-PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1-REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.

- pirrol (Merck, p.a.), destilado a 30°C e 35 mmHg, recolhido sob Argônio e armazenado a T<0°C.
- dodecilsulfato de sódio (Fluka).
- KCl (Merck), NaOH (Merck), KOH (Merck) e LiOH (Aldrich).
- Acetato de Celulose.
- Ácido Acético (Merck, p.a.).
- Banho comercial para eletrodeposição de liga Au/Co - Auruna 539.
- Carbonato de Propileno, PC, (Carlo Erba, p.a.). O PC foi purificado por destilação sob vácuo dinâmico a 0,5mbar, depois de ser mantido por 12 h com peneira molecular ativada.

II.2.2-CELAS E ELETRODOS UTILIZADOS.

A síntese do pPyDS foi realizada em uma cela de um compartimento de vidro Pyrex com tampa de Nylon⁴⁶. O eletrodo de trabalho (ET) foi mantido paralelo e a uma distância fixa do contra eletrodo (CE). O eletrodo de referência (ER) foi fixado o mais próximo possível do ET. O ET foi um eletrodo de ITO, vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com índio ($R=100 \Omega \cdot \square$). Esses eletrodos apresentam uma área de 2,5 cm² e transmitância maior que 95 % na região do visível. O CE foi uma placa de platina (99,99%, Degussa do Brasil S/A.), com dimensões de 10x25x0,5mm. O eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), (Analion). Para as medidas espectroeletroquímicas *in situ* (meio aquoso) utilizou-se a cela esquematizada na figura II.4. A cela é construída de acrílico com tampa de Nylon. Os ET, ER e o CE foram dispostos de maneira a não interferir na passagem de luz pelo filme. A cela é colocada no compartimento de amostras de um espectrofotômetro.

Para a caracterização espectroeletroquímica do polipirrol em Carbonato de Propileno (PC), utilizou-se a cela de vidro da figura II.5-a. O ET foi ITO/pPyDS, o ER foi uma espiral de Ag, e o CE uma lâmina de platina.

Realizaram-se os experimentos do efeito de temperatura de síntese em uma cela semelhante a utilizada para a síntese, porém com uma camisa para termostatização.

Para a caracterização eletroquímica em PC, na câmara seca, utilizou-se uma cela de vidro (figura II.5-b). O ER e o CE foram lâminas de Litio.

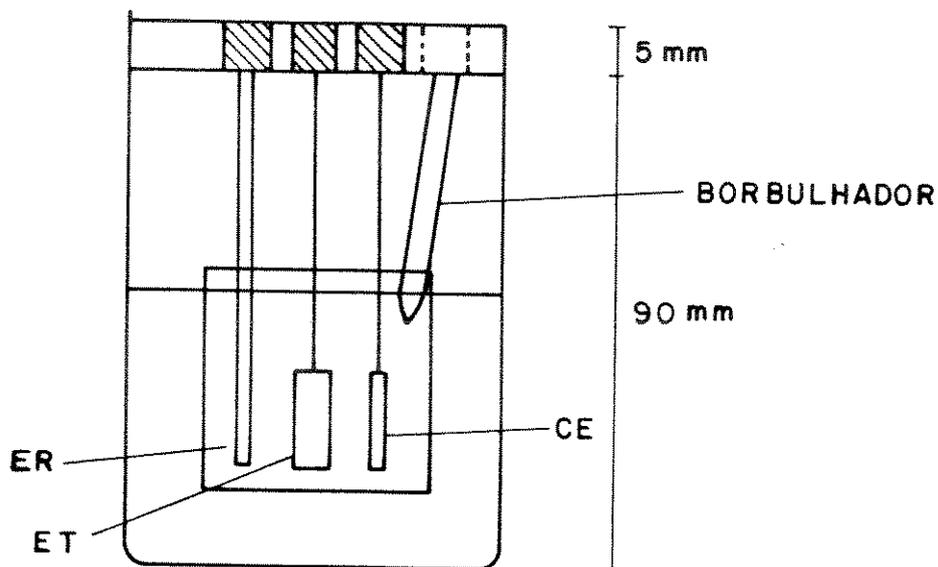


Figura II.4 Cela de acrílico com tampa de nylon para medidas espectroeletroquímicas em meio aquoso.

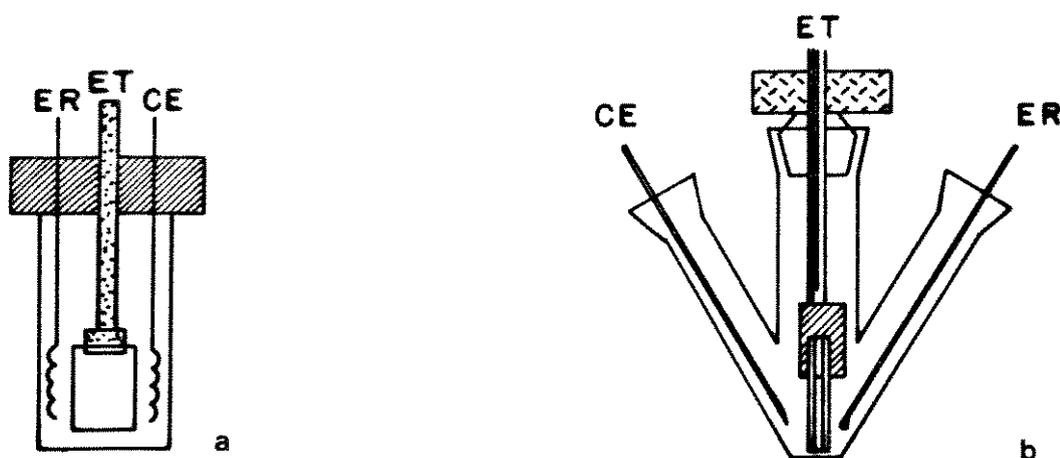


Figura II.5 - Cela de vidro para a caracterização (a)espectroeletroquímica e (b) eletroquímica, em meio orgânico.

II.2.3-SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIPIRROL DOPADO COM DODECILSULFATO DE SÓDIO.

O polipirrol dopado com dodecilsulfato de sódio foi sintetizado galvanostaticamente ($0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), sobre ITO, até atingir uma carga de $36\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, a partir de uma solução aquosa de pirrol e dodecilsulfato de sódio $0,05\text{M}$. O eletrodo foi lavado em água após a síntese, e seco sob vácuo em dessecador.

Para os experimentos do efeito da temperatura de síntese nas propriedades eletroativas, os filmes de pPyDS foram sintetizados (em triplicata) nas mesmas condições, utilizando-se uma cela termostaticada a 5, 10, 20, 30, 40 e 50°C . Após a secagem, os filmes foram recobertos com um filme de acetato de celulose (AC). Esse filme é obtido por evaporação de uma solução de acetato de celulose em ácido acético^[46]. A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica foi realizada em solução aquosa de KCl $0,5\text{M}$.

Os filmes para microscopia eletrônica de varredura foram sintetizados nas mesmas condições anteriores, porém com $240\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Foram destacados dos eletrodos, colados (cola de prata) sobre suportes de Cu e metalizados por *sputtering*, com ouro. Medidas feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL.

A espessura e rugosidade dos filmes de pPyDS foram controladas após a deposição através do perfilômetro Alpha-Step 200 (Tencor). As oscilações verticais de uma micro agulha (diâmetro da ponta opcional de $0,1$ a $12,5\mu\text{m}$) são amplificadas permitindo medir espessuras entre $0,2$ - $160\mu\text{m}$.

II.2.4 - MODIFICAÇÃO DO ITO POR ELETRODEPOSIÇÃO DE OURO.

Limpou-se o ITO mergulhado-o em álcool, em banho de ultrassom, por 20min, enxaguando-o em seguida, em água bidestilada e acetona. Após a secagem, realizou-se a deposição de um filme fino de uma liga Au/Co sobre o ITO. A eletrodeposição galvanostática foi realizada a $j=1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 8s, utilizando-se o banho comercial Auruna 539. Em seguida os eletrodos foram mantidos por 60min em água a 90°C , para refusão da liga.

II.2.5-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Utilizaram-se os seguintes sistemas para a caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica:

(a) Para as medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas em meio aquoso, utilizou-se: um espectrofotômetro de feixe simples (Micronal B-280) interfaceado a um computador compatível PC/AT e um potenciostato FAC 200 A interfaceado ao mesmo computador⁴⁷. Os espectros na região UV/visível foram obtidos em um espectrofotômetro Beckman DU-70^[46].

(b) Para as medidas eletroquímicas em meio orgânico utilizou-se um potenciostato/galvanostato EG & G P.A.R., modelo 273 interfaceado a um microcomputador mediante interface GPIB 488⁴⁸.

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

II.3.1-ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DO pPyDS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE KCl.

Utilizou-se $j=0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pois nesta condição obtém-se filmes com estrutura mais regular e maior estabilidade. O potencial durante o crescimento do pPyDS foi monitorado e manteve-se praticamente constante a $0,45\text{V}$ (ECS). A síntese galvanostática leva à formação de espécies eletroativas numa velocidade constante. Estas espécies podem diferir quimicamente se o potencial do eletrodo não for controlado e variar com o tempo e com a razão das concentrações das espécies oxidadas e reduzidas formadas na superfície do eletrodo.

Essas sínteses caracterizam-se pelo compromisso entre carga e a corrente. A imposição de uma alta densidade de corrente ou de uma baixa densidade de carga leva a materiais pouco eletroativos com pequena quantidade de polímero depositado. A situação inversa leva à obtenção de materiais com processos redox lentos e altos valores de corrente capacitiva.

Estudos realizados por De Paoli e cols.^[18] com o pPyDS em soluções aquosas de KCl, indicaram um aumento da eletroatividade com a diminuição da densidade de corrente, de $0,5$ a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A maior eletroatividade obtida para o filme sintetizado a $0,1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi atribuída ao alto grau de dopagem deste polímero, com maior concentração de sítios ativos. O coeficiente de difusão dos íons dentro da matriz polimérica também foi maior. Dados de MEV demonstraram que densidades de corrente menores produzem filmes mais compactos e uniformes. Dentro desta perspectiva, Bard e cols.⁴⁹ foram os primeiros a observar que o poli(pirrol) sintetizado em meio aquoso possui uma estrutura porosa e, portanto, o transporte de íons deve ocorrer através dos poros do material. Sendo assim, seria de estranhar que estruturas mais compactas fornecessem filmes mais eletroativos. Entretanto, é relevante lembrar que filmes poliméricos dopados com ânions anfífilos mantêm esses ânions imobilizados na cadeia polimérica. Peres⁵⁰ também demonstrou por difratogramas de raios-x que a baixas densidades de corrente esses filmes apresentam um ordenamento maior. O ordenamento poderia se estender por todo o filme, originando regiões uniformes nas quais os íons possam se difundir mais facilmente. A diminuição desse ordenamento deve provocar um maior entrelaçamento entre as cadeias, dificultando a difusão iônica no material.

Esses estudos prévios justificam a escolha da baixa densidade de corrente de síntese utilizada neste trabalho.

A figura II.6 mostra uma voltametria cíclica (1,1 a 0,6V vs ECS, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), VC, obtida em solução aquosa de KCl 0,5M. Observa-se que em KCl ocorrem duas ondas anódicas e duas catódicas correspondendo a inserção/deinserção do cátion e do ânion durante o processo redox. Os picos anódicos ocorrem a E_{pa} , -0,44 e 0,55V. O pico catódico a -0,63V e 0,53V. A carga anódica é $2,9\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a catódica $2,8\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

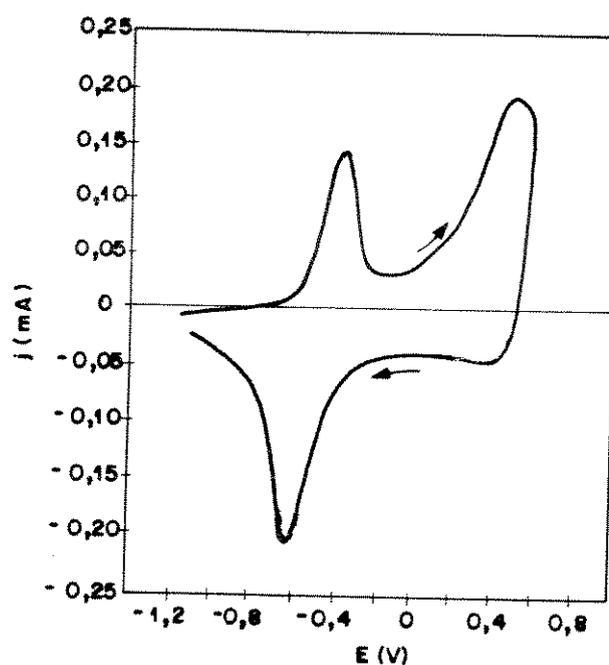


Figura II.6 - Voltamograma cíclico (-1,1 a 0,6V, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de um filme de ITO/pPyDS obtido em solução de KCl 0,5M.

A interpretação dos estados redox de polímeros condutores é dificultada devido às diversas formas que as VC podem assumir, mesmo quando os materiais são obtidos em condições similares⁵¹. Entretanto, utilizando-se condições de eletropolimerização moderadas, tais como baixos potenciais de formação, baixas densidades de corrente, frequentemente pode-se produzir materiais com respostas de VC similares^{52,53,54}.

Pernaut e cols.^[29] verificaram que a reversibilidade da reação redox (critério ΔE_p) também pode ser influenciada pelos cátions da solução eletrolítica, decrescendo para o pPyDS quando o cátion do eletrólito é trocado do K^+ para o Li^+ , o que é consistente com o caráter eletrofilico dos cátions.

Isto pode ser demonstrado pelo seu raio de hidratação: 0,340; 0,276 e 0,232nm para o Li^+ , Na^+ e K^+ , respectivamente⁵⁵.

Observa-se da VC, um forte efeito capacitivo na corrente da segunda onda anódica, embora a primeira onda a -0,44V apresente um pico bem definido. Esse efeito tem sido verificado no estudo de PICEs seja no poli(pirrol)⁵⁶, poli(anilina)⁵⁷ e poli(tiofeno)⁵⁸, aparecendo como um patamar de corrente depois do pico de oxidação. A corrente observada nas curvas $i \times E$ tem duas origens, a farádica e a capacitiva. A corrente capacitiva é encoberta na redução, tornando a interpretação difícil. Por essa razão, alguns autores têm tentado analisar o efeito da capacitância para separar as contribuições farádicas e capacitivas. Altos valores capacitivos são encontrados experimentalmente. Bulls e cols.⁵⁹ e Jacobs e cols.⁶⁰ atribuíram essa capacitância à formação da dupla camada desenvolvida em eletrodos porosos. Porém valores grandes de capacitância requerem superfícies porosas muito grandes que não são observadas nesses sistemas. Já, Tanguy e cols.⁶¹ atribuíram o surgimento desse efeito à dopagem dos PICEs, que envolveria dois processos: no primeiro, alguns íons profundamente aprisionados somente seriam liberados a potenciais muito baixos dando origem a histerese observada nos VC. No segundo processo, a maioria dos íons fracamente ligados a superfície polimérica, seriam responsáveis pela formação da dupla camada e pelo efeito da capacitância. Com o aumento do potencial um efeito de super dopagem toma lugar, muito maior que os 33% considerados para o poli(pirrol), provocando a formação de cargas em excesso. Isso confirma o interesse nesse polímero como eletrodo em aplicações de estocagem de energia.

A estabilidade eletroativa do material foi testada pela aplicação de repetidos ciclos de potencial. Na figura II.7 mostra-se o 1º e o 50º voltamograma ($50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para um filme de pPyDS em solução aquosa de KCl 0,5M. Nota-se um aumento de ΔE_p e uma diminuição de I_{pa} , embora o filme permaneça eletroativo. Essa perda de eletroatividade foi atribuída à perda de aderência do filme polimérico ao ITO, causada provavelmente por "stress" mecânico ou por degradação no meio aquoso³⁶. Utilizaram-se também soluções aquosas de NaOH, KOH e LiOH 0,5M. Nesses meios, o filme perde eletroatividade depois da aplicação de 10 varreduras de potencial, provavelmente, devido à degradação acelerada em meio básico.

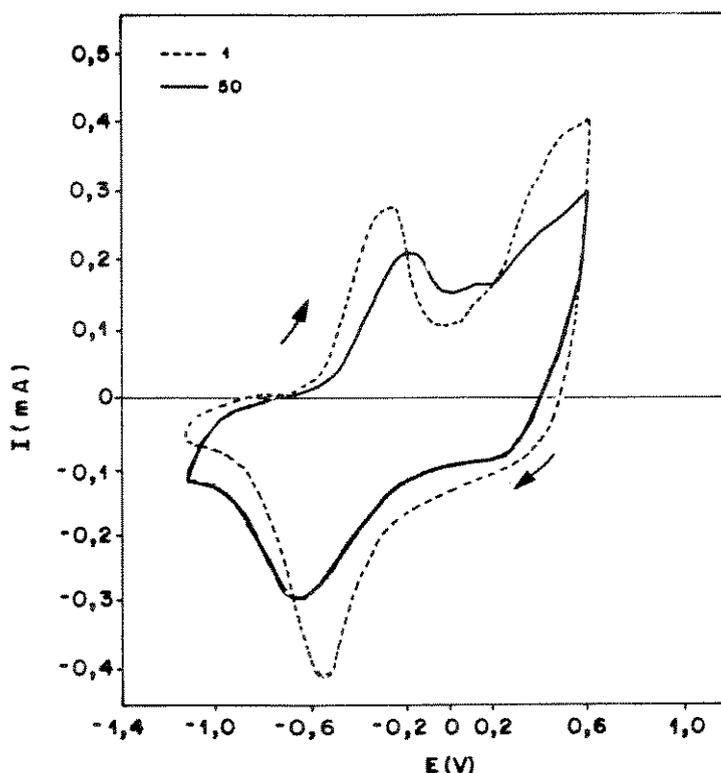


Figura II.7 - 1^o e 50^o VC (-1,1 a 0,6V, 50mV.s⁻¹) para um filme de ITO/pPyDS em solução aquosa de KCl 0,5M.

Com o objetivo de estimar as propriedades de transporte de matéria e o coeficiente de difusão dos íons na matriz polimérica (comparativamente aos dados encontrados na literatura), fez-se um estudo utilizando as técnicas de voltametria cíclica (item II.3.1) e cronoamperometria (item II.3.3).

Dois processos determinam a forma da curva $i \times E$ (VC), a transferência eletrônica e o transporte de matéria. No caso de um polímero eletroativo aderido a um eletrodo são consideradas duas interfaces: a interface eletrodo/polímero onde ocorre a transferência eletrônica e a interface polímero/solução onde contra-íons vêm compensar as cargas e são transferidos do seio da solução para os sítios ativos imobilizados dentro da matriz polimérica. De acordo com a literatura admite-se que a transferência eletrônica no eletrodo seja muito rápida e reversível, e que a cinética da reação de óxido-redução seja limitada pelo transporte de matéria⁶². De acordo com Vieil⁶³, o transporte de matéria pode ser classificado em:

(i) transporte por transiente não convectivo: A cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi-infinita) de modo que i_p versus $v^{1/2}$ seja constante, podendo ser representado pela equação II.2:

$$i_p = 0,45.(nF)^2 . C.A. \left(\frac{D}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} . v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

onde:

n = número de e^- trocados no processo redox.

F = constante de Faraday (C).

A = área geométrica do eletrodo de trabalho (cm^2).

D = coeficiente de difusão das espécies eletroativas ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

C = concentração das espécies eletroativas ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$).

R = constante dos gases.

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

v = velocidade de varredura ($\text{V}.\text{s}^{-1}$).

(ii) transporte temporal, onde o transporte de matéria é desprezível e caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo (difusão de camada fina), de modo que a variação de i_p *versus* v , seja linear, podendo ser representada pela equação (II.3):

$$i_p = (nF)^2 . C.l.A.(4RT)^{-1} . v \quad (\text{II.3})$$

onde:

l = espessura do filme eletroativo aderido à superfície do eletrodo de trabalho (cm).

No caso de polímeros condutores verifica-se que o transporte de matéria é um processo intermediário entre difusão de camada fina e difusão semi-infinita.

Supondo-se a ocorrência de um processo redox reversível, podemos ter a equação (II.4)⁶⁴:

$$i_p = 2,69.10^5 . n^{\frac{3}{2}} . A.D^{\frac{1}{2}} . v^{\frac{1}{2}} . C \quad (\text{II.4})$$

O tratamento dos dados obtidos a partir das curvas cronoamperométricas (item II.3.3) é feito assumindo-se as seguintes aproximações⁶⁵:

(i) a etapa determinante da cinética da reação de óxido redução é a difusão dos íons na matriz polimérica.

(ii) na estimativa dos respectivos coeficientes de difusão serão empregadas equações desenvolvidas na eletroquímica clássica. No caso do material em estudo, o material eletroativo encontra-se aderido à superfície do eletrodo, sendo que o coeficiente de difusão estimado será consequência do movimento dos íons na matriz polimérica, considerando-se que a difusão dos mesmos no eletrólito não interfere no processo redox.

(iii) a área do eletrodo será considerada como a área geométrica do mesmo.

A figura II.8 mostra os voltamogramas de um filme de pPyDS em solução de KCl 0,5M nas velocidades de 2 a 125mV.s⁻¹. Pode-se observar que a diferença de potencial, ΔE_p , entre o potencial de pico anódico, E_{pa} , e o potencial de pico catódico, E_{pc} , é muito pequena para as velocidades de 2 a 6mV.s⁻¹. Como o ΔE_p é menor que 0,090V, deve-se considerar o sistema reversível a baixas velocidades. E_p independe da velocidade quando esta é suficientemente baixa. A reação de óxido-redução é rápida o suficiente para manter as formas oxidadas e reduzidas em equilíbrio no eletrodo.

Com velocidades de varredura crescentes nota-se um deslocamento progressivo de E_{pa} e E_{pc} com um aumento de ΔE_p . Isso pode ser atribuído ao efeito da capacitância da dupla camada, C_d , e da resistência residual, R_u . A corrente capacitiva, j_c , que flui na varredura de potencial varia proporcionalmente à velocidade e à C_d . Já, a corrente farádica, j_p , varia com $v^{1/2}$. Portanto, j_{pc} torna-se mais importante à medida que se aumenta a velocidade. A altas velocidades e baixas concentrações das espécies no "bulk" várias distorções podem ocorrer nos voltamogramas. Além disso existe o efeito da resistência residual, R_u . O efeito prático de R_u é achatar a onda e deslocar o pico de redução em direção a potenciais catódicos. Desde que a corrente aumenta com $v^{1/2}$, quanto maior a velocidade de varredura mais E_p é deslocado⁶⁶. Dependendo de R_u , E_p torna-se uma função de v , movendo-se sistematicamente com o aumento de v , mesmo que o sistema seja reversível.

Na figura II.9 encontram-se o gráfico da corrente de pico anódico, j_{pa} , em função da velocidade de varredura, v , (a), e o gráfico de $j_{pa}/v^{1/2}$ em função de $v^{1/2}$, (b). Observa-se que em (a), j_p varia linearmente com v a baixas velocidades de varredura. Isto confirma o caráter reversível do sistema. O modo de transporte do sistema pode ser deduzido de (b). Essa figura permite a determinação da velocidade de varredura de transição, entre o modo de transporte por transiente não convectivo e temporal. A região I da curva, refere-se à relação linear da corrente de pico com a

velocidade de varredura que ocorre a baixas velocidades (difusão de camada fina). O processo é caracterizado por uma reação superficial com a difusão apenas na superfície do eletrodo. A região II mostra quando o processo alcança o transporte por difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo. Aqui $j_p/v^{1/2} \times v^{1/2}$ é constante.

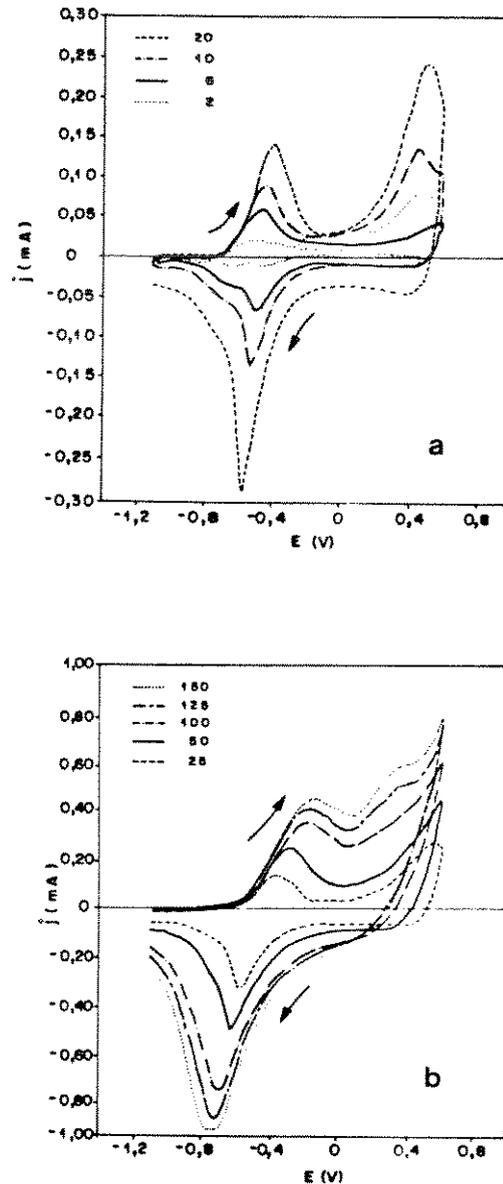


Figura II.8 - Voltamogramas cíclicos de um filme de ITO/pPyDS (- 1,1 a 0,6V) nas velocidades de (a) 2, 6, 10, 20 e (b) 25, 50, 70, 100 e 125 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. em solução de KCl 0,5M.

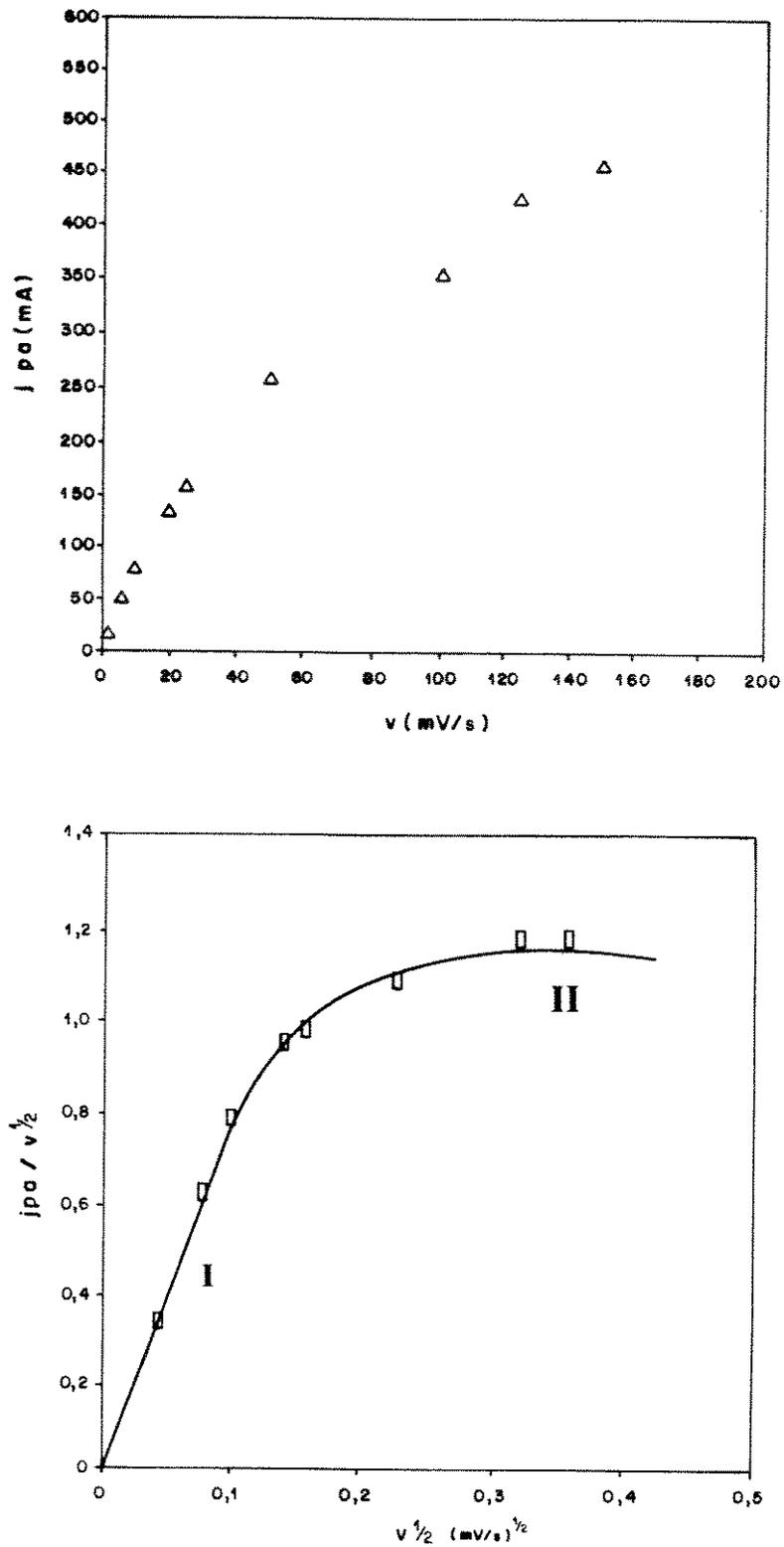


Figura II.9 - Gráfico da (a) corrente de pico anódico, j_{pa} , em função da velocidade de varredura, e (b) de $j_{pa}/v^{1/2}$ em função de $v^{1/2}$.

II.3.2-CRONOCOULOMETRIA DE FILMES DE pPyDS.

Na figura II.10 (a) a (d) encontram-se o primeiro e o centésimo primeiro cronocoulogramas, obtidos a partir de saltos duplos de potencial (-0,9 a 0,1V), nos quatro meios eletrólitos utilizados anteriormente. Observa-se que tanto a carga de oxidação quanto a carga de redução se mantêm semelhantes à inicial. A eficiência coulômbica (EC) mantém-se praticamente em 100% para filmes caracterizados nas soluções de NaOH, KOH e LiOH, contrariando dados obtidos por voltametria cíclica, nos quais a estabilidade nesses meios é menor. Isto ocorre, provavelmente, porque durante a voltametria os filmes são mantidos sob tensão por mais tempo, aumentando o "stress" mecânico, e a perda de aderência do filme polimérico ao ITO nesses meios eletrólitos.

Baseados nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos conclui-se que o filme de pPyDS é mais estável em solução aquosa de KCl. A caracterização espectroeletróquímica do pPyDS será realizada em solução aquosa de KCl.

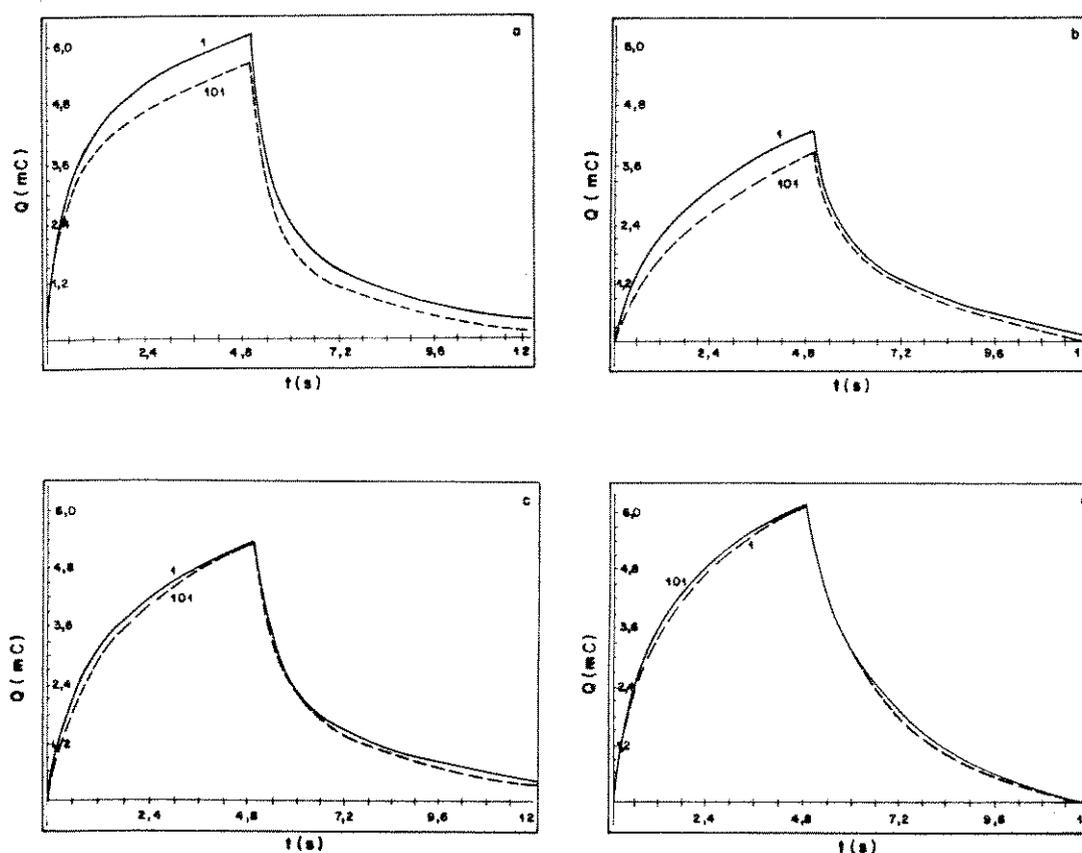


Figura II.10-1^o e 101^o cronocoulogramas, para filmes de ITO/pPyDS, em soluções aquosas de (a) KCl, (b) NaOH, (c) LiOH e (d) KOH, 0,5 M.

II.3.3-CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DOS ÍONS NA MATRIZ POLIMÉRICA.

Para estimar os coeficientes de difusão (D) dos íons no filme, durante a reação redox, utilizou-se a técnica de cronoamperometria^[67]. A integração da área sob os cronoamperogramas (curva i/t) fornece a relação carga/tempo, de acordo com a equação (II.5):

$$Q = 2.n.F.A.C.D^{\frac{1}{2}}.t^{\frac{1}{2}}.\pi^{\frac{1}{2}} \quad (II.5)$$

Assume-se as condições de uma difusão semi-infinita linear durante o intervalo de tempo do pulso em que a carga sofre um aumento linear e proporcional à raiz quadrada do tempo⁶⁷. Pela equação II.5 é possível estimar os coeficientes de difusão para os processos através da inclinação da reta de Q versus $t^{1/2}$. A inclinação, I , dessa última curva é tomada como $2.n.F.A.C.D^{1/2}/\pi^{1/2}$. A carga (q) é igual a $IFAC$, onde l é a espessura do filme. Portanto, D é obtido de acordo com a equação II.6:

$$D = \frac{(I.l.\pi^{\frac{1}{2}})^2}{2.n.q} \quad (II.6)$$

onde:

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

l = espessura do filme (cm).

n = número de elétrons trocados na reação.

q = carga máxima da curva de $Q \times t$.

O coeficiente de difusão no filme de pPyDS, durante a reação de oxidação, foi estimado em solução aquosa de KCl, KOH, NaOH e LiOH. Aplicou-se um salto duplo de potencial (-0,9V/7s

e 0,1V/5s, vs ECS) aos filmes, acompanhando-se a variação da carga com o tempo. Utilizou-se nos cálculos a espessura média de 0,4 μ m, obtida através de medidas de perfilometria, em filmes de pPyDS sintetizados a temperatura ambiente. Para o filme em solução aquosa de KCl, a inclinação da curva $Q \times t^{1/2}$, tomando-se valores de t onde Q é linear com $t^{1/2}$, foi $1,5 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{s}^{-1/2}$. A carga máxima foi $5,7 \times 10^{-3} \text{C}$ e o n° de e^- trocados, 2. Obteve-se $D = 2,16 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Os coeficientes de difusão encontrados para os filmes caracterizados em solução aquosa de KOH, NaOH, e LiOH foram da ordem de $10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, semelhantes ao valor obtido em KCl.

Genies e cols.^[67] encontraram valores de D da ordem de $10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para o poli(pirrol)/ ClO_4^- em solução de acetonitrila. Naoi e cols.^[68] determinaram coeficientes de difusão para filmes de poli(pirrol) obtidos em soluções de carbonato de propileno com LiPF_6 ou LiClO_4 , e ciclados nessas mesmas soluções, sem o monômero. Os autores utilizaram gráficos de Cottrell, ou seja, curvas de $i \times t^{1/2}$ obtidos a partir de experimentos de cronoamperometria. Os coeficientes assim obtidos, foram da ordem de $10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Para outros polímeros como o poli(tiofeno)^[69], são encontrados valores da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Para a poli(anilina), Rezende^[46] encontrou um coeficiente da ordem de 10^{-11} . Tassi^[70] encontrou para a PANI pura, coeficientes de difusão da ordem de 10^{-10} a $10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1~20 μ m). Para filmes do composto PANI/NBR (12-30 μ m) D é da ordem de 10^{-10} a $10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, também.

Os coeficientes de difusão estimados são resultantes dos processos de difusão e migração ocorridos no polímero. Portanto, são dependentes do gradiente de concentração iônico, e conseqüentemente, da morfologia superficial. A estimativa do coeficiente de difusão envolve aproximações, sendo uma das mais comprometedoras, a da área geométrica. Os polímeros condutores possuem superfície rugosa, e a morfologia superficial às vezes torna a área real até 55 vezes maior que a área geométrica, induzindo erros nos cálculos. São verificadas também, variações na espessura dos filmes durante a reação redox, as quais não são consideradas. Uma comparação real dos valores estimados de D , com os encontrados na literatura, exigiria as mesmas condições de síntese e caracterização dos polímeros, já que alterações na espessura dos filmes originais e alterações em parâmetros como por exemplo, o limite de potencial utilizado, podem originar coeficientes de difusão diferentes^[67]. Considerando-se que, no presente trabalho, os filmes de pPyDS foram sintetizados e caracterizados utilizando-se as mesmas condições, conclui-se que não existe uma diferença significativa entre os coeficientes de difusão obtidos nos meios eletrólitos utilizados.

II.3.4 - ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES ELETROATIVAS E MORFOLOGIA SUPERFICIAL DE FILMES DE PPyDS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE KCl.

As primeiras tentativas de caracterização eletroquímica dos filmes de pPyDS apresentaram dados pouco reprodutíveis. Testes de estabilidade elétrica revelaram perda da eletroatividade depois da aplicação de poucos pulsos de potencial, devido a perda de aderência do pPyDS ao ITO. Considerando-se que o trabalho visava a aplicação do pPyDS, foi de importância vital, obtê-lo com propriedades eletroativas reprodutíveis e estáveis a um número grande de ciclos redox. Como todas as condições de síntese foram mantidas constantes e apenas a temperatura não havia sido controlada, estudou-se sistematicamente o efeito da temperatura de síntese nas propriedades eletroativas e morfológicas do material.

Filmes de poli(pirrol) foram eletrodepositados sobre ITO, e posteriormente recobertos com um filme de acetato de celulose. As sínteses foram realizadas nas temperaturas de 5, 10, 20, 30, 40, e 50°C. As amostras foram preparadas em triplicata para a caracterização. A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e cronoamperometria, usando uma solução aquosa de KCl 0,5 M, como descrito no item II.2.3.

Para caracterizar cada um dos filmes obtidos a diferentes temperaturas, mediu-se um VC a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e subsequentemente estes foram submetidos a 500 saltos duplos de potencial (sdp) a $E = -0,9$ e $0,1\text{V}$ (7 e 5s, respectivamente). Depois disso, mediu-se novamente o VC para controlar a estabilidade redox do material e este foi submetido a mais 500 sdp com uma medida final de VC. Os VC são mostrados na figura II.11. Dessas curvas, obtem-se E_{pa} , E_{pc} , j_{pa} e j_{pc} . Na figura II.12 são mostradas as variações desses parâmetros como função da temperatura de síntese, junto com os desvios padrão (três filmes). O desvio padrão fornece uma estimativa da reprodutibilidade das medidas. Pode-se observar que as amostras obtidas a temperaturas menores que 30°C mostram apenas um leve deslocamento dos potenciais de pico, mesmo depois de duas séries de experimentos de 500 saltos duplos de potencial. Em particular, filmes preparados a 5°C mostram um deslocamento de 10% com um desvio padrão da mesma ordem. A reprodutibilidade dos parâmetros eletroquímicos para filmes preparados a temperaturas acima de 30°C é consideravelmente mais baixa, como observado pelo aumento do desvio padrão mostrado nas curvas.

O potencial padrão E° (característico para cada composto químico) permanece constante (-0,45V) depois da aplicação dos saltos duplos de potencial, somente para filmes preparados a 5 e 10°C. Em maiores temperaturas de síntese, o deslocamento do potencial padrão indica uma modificação química do material depois dos experimentos de sdP.

Para os PICEs a estabilidade prolongada ao uso é diretamente relacionada a eficiência coulômbica dos processos de dopagem e desdopagem, ou seja, está relacionada com a razão entre as cargas de redução e oxidação ($EC = Q_r/Q_o$) envolvidas no processo eletroquímico. Os valores da eficiência coulômbica em função da temperatura e do número de saltos duplos de potencial obtidos durante o experimento de estabilidade elétrica dos filmes de pPyDS, encontram-se na Tabela II.2. Cada valor é média da leitura em três filmes diferentes e vem acompanhado do desvio padrão da média.

Tabela II.2 - Valores de eficiência coulômbica acompanhados do desvio padrão da medida, em função da temperatura e do número de saltos duplos de potencial (subíndice).

T (°C)	($EC_1 \pm \sigma$)	($EC_{500} \pm \sigma$)	($EC_{1000} \pm \sigma$)
5	68,2 ± 0,8	68,5 ± 2,1	68,3 ± 2,5
10	90,4 ± 9,0	79,1 ± 4,6	71,5 ± 2,9
20	66,5 ± 4,5	53,0 ± 14,1	88,3 ± 27,8
30	84,7 ± 5,9	71,6 ± 9,6	53,6 ± 36,7
40	45,1 ± 22,9	56,8 ± 19,6	76,8 ± 13,9
50	77,8 ± 8,9	82,5 ± 2,5	61,9 ± 20,9

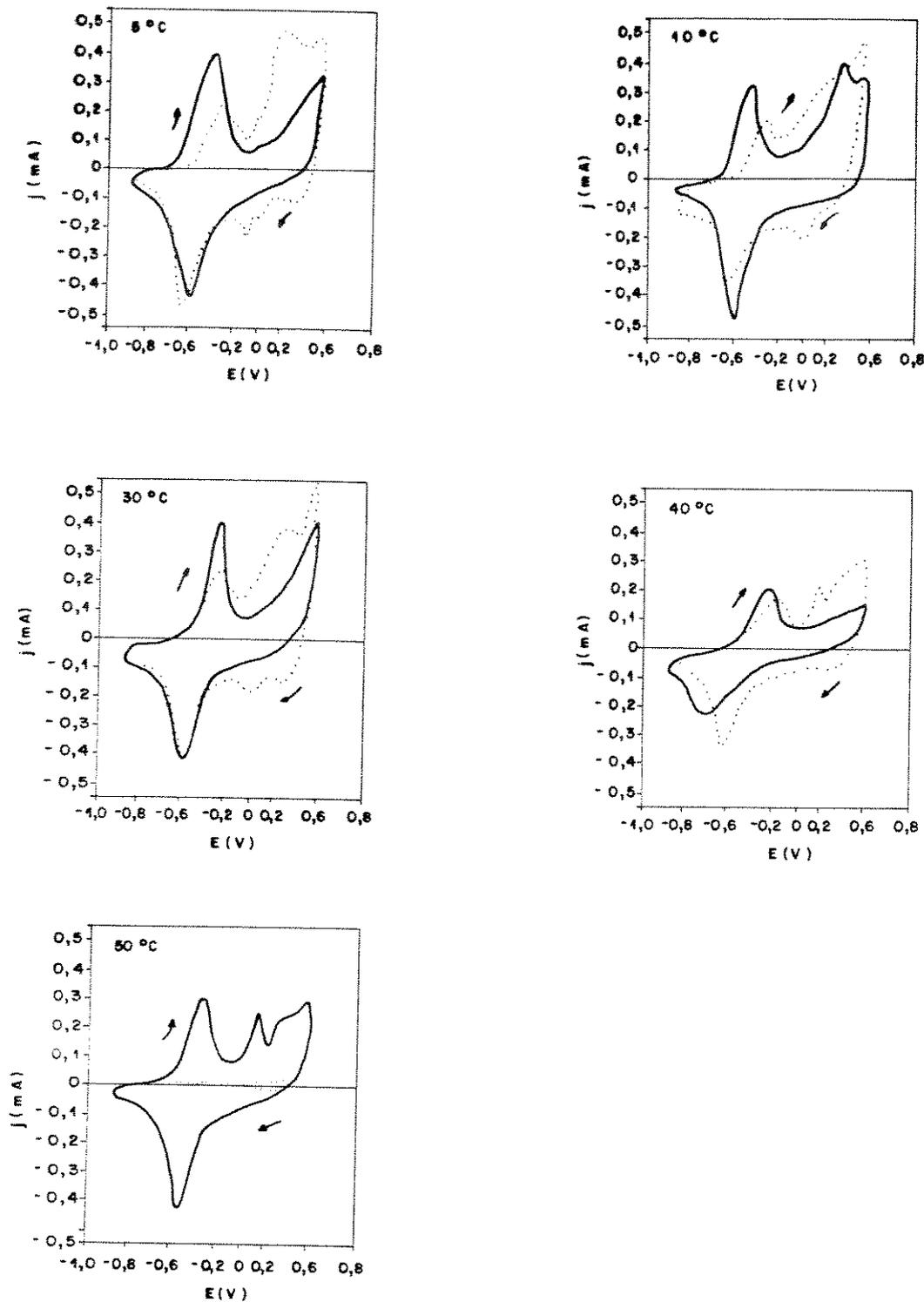


Figura II.11 - Voltamogramas cíclicos para filmes de ITO/pPyDS/AC obtidos antes (—) e depois (...) da aplicação de 1000 saltos duplos de potencial, em solução aquosa de KCl.

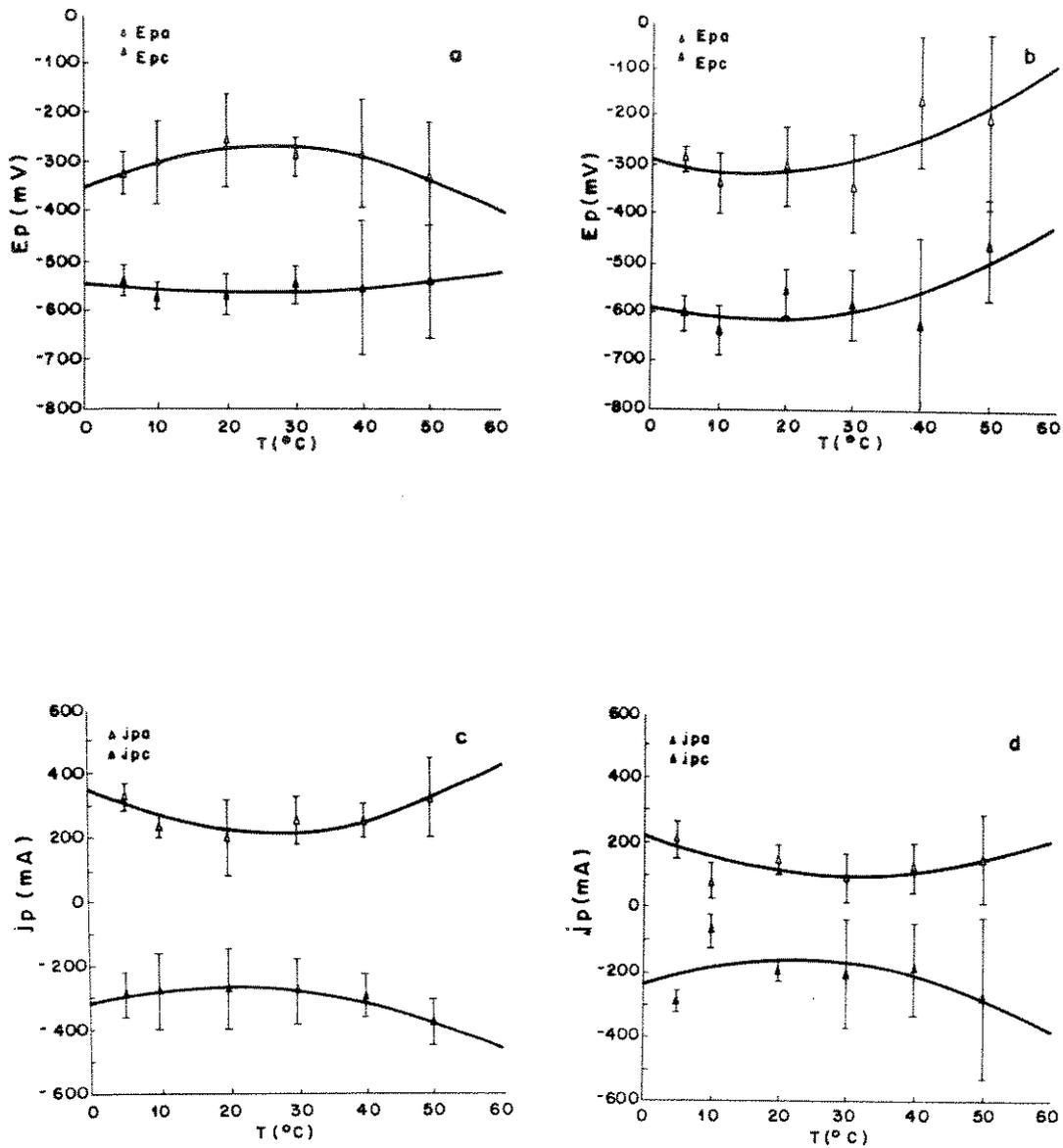


Figura II.12 - Curvas da variação de (a) e (b) E_{pa} , E_{pc} e (c) e (d) j_{pa} e j_{pc} em função da temperatura, antes e depois da aplicação dos saltos duplos de potencial, respectivamente. Cada ponto é média de 3 leituras.

Observa-se da tabela II.2 (pág. 35) que a EC inicial a 5°C é de 68%. Comparada com os valores das EC iniciais dos filmes obtidos em outras temperaturas, esse valor é baixo, entretanto, se mantém constante depois da aplicação de 500 e 1000 sdp. Os resultados apresentam também ótima reprodutibilidade. À medida que a temperatura aumenta verifica-se um decréscimo da EC com a aplicação dos sdp, acompanhado pelo aumento do desvio padrão, indicando uma perda da reprodutibilidade das medidas com a perda da estabilidade.

Na tabela II.3 encontram-se os valores médios da Capacidade Relativa (CR=Carga de oxidação depois de 1000 sdp/carga de oxidação inicial, Q_{of}/Q_{oi}) acompanhados dos desvios padrão da média (3 medidas), para esses mesmos filmes. Observa-se que a CR dos filmes sintetizados a 5 e 10°C é de aproximadamente 1, ou seja, os filmes mantêm sua capacidade de estocagem de carga depois de 1000 sdp, com ótima reprodutibilidade. Note-se um desequilíbrio aleatório das cargas com o aumento da temperatura de síntese, assim como o decréscimo da reprodutibilidade das medidas.

Tabela II.3 - Valores médios da CR em função da temperatura para filmes de pPyDS submetidos a 1000 sdp.

T (°C)	$Q_{of}/Q_{oi} \pm \sigma$
5	1,1 ± 0,2
10	1,0 ± 0,3
20	2,2 ± 0,3
30	0,8 ± 0,7
40	1,3 ± 1,1
50	0,7 ± 0,6

Foi observado também que a condutividade elétrica (medida pelo método de quatro pontas) dos filmes é constante até 20°C, decrescendo consideravelmente acima desse valor de temperatura, de acordo com os dados apresentados na tabela II.4. Esses resultados coincidem com os obtidos no estudo realizado por Maddison e col.⁷¹ Os autores verificaram o efeito da temperatura de síntese na condutividade elétrica de filmes de poli(pirrol) dopados com p-tolueno sulfonato, sintetizados em meio

aquoso. Foi observado que a condutividade elétrica do material é máxima para filmes sintetizados a 20° C decrescendo vertiginosamente acima dessa temperatura e levemente abaixo dela.

Tabela II.4- Valores de condutividade elétrica em função da temperatura de síntese, para filmes de pPyDS. Os valores foram obtidos em triplicata.

T (°C)	condutividade (S.cm ⁻¹)
5	15,0 ± 2,0
10	15,0 ± 2,0
20	16,0 ± 2,0
30	9,0 ± 1,0
40	7,0 ± 1,0
50	4,0 ± 1,0

Para estudar o efeito da temperatura de síntese nas características morfológicas do material foram obtidos perfis de rugosidade e microscopias eletrônicas de varredura. Os perfis de rugosidade encontram-se na figura II.13. Esses perfis foram obtidos da região da borda dos filmes para avaliar a variação da espessura. Um aumento pronunciado na rugosidade superficial e espessura dos filmes é observado com temperaturas de síntese crescentes. Em consequência os filmes são obtidos com maior área superficial. Esse aumento da rugosidade é também, possivelmente responsável pela irreprodutibilidade dos parâmetros eletroquímicos dos filmes preparados a temperaturas maiores que 30°C.

Na figura II.14 mostram-se as microscopias eletrônicas de varredura, MEV, em um mesmo grau de aumento, para os filmes de pPyDS. Estes apresentam modificações significativas da morfologia superficial em função da temperatura. Filmes preparados a 5 e 10°C mostram estruturas globulares. Os glóbulos são densa e uniformemente distribuídos, com diâmetro médio de 2,5µm, e sua forma se assemelha a de uma couve-flor. A superfície dos glóbulos é constituída por glóbulos ainda menores, os quais também apresentam a forma de couve-flor em uma fração fractal. Essa morfologia pode ainda ser observada nas MEV de filmes preparados a 20°C. Embora, para filmes preparados a temperaturas

acima de 20°C os glóbulos possam ser observados, a superfície dos filmes é coberta por formações semelhantes a escamas. Os filmes preparados a 40 e 50°C mostram microfissuras na superfície, provando a ocorrência da passivação do filme concomitante ao seu crescimento. Resultados semelhantes foram obtidos por Maddison^[71] que verificou que a morfologia superficial dos filmes é alterada com o aumento da temperatura de síntese. A passivação pode ocorrer devido a presença dos grupos OH⁻ provenientes do meio aquoso, os quais poderiam também ser os responsáveis pelo ataque nucleofílico às cadeias oxidadas do pPyDS. Esse ataque leva, provavelmente, a uma estrutura onde o sistema de elétrons- π do polímero é parcialmente interrompido^[36], acelerando a degradação da cadeia. O aumento da temperatura também pode provocar diminuição do potencial de decomposição da água (0,9V vs ECS), produzindo oxigênio que reage diretamente com a cadeia do polímero em crescimento, causando degradação.

Outros estudos relacionando a temperatura de eletrossíntese à eletroatividade do poli(pirrol) foram realizados por Otero e col.⁷² que obtiveram o poli(pirrol) por síntese potencioestática, modificando alguns parâmetros de síntese, entre eles a temperatura. Encontraram que à temperaturas crescentes, mais polímero é obtido a cada tempo de polarização. Cronoamperogramas mostraram aumento das densidades de corrente fluindo através do eletrodo com o aumento da temperatura. Nas temperaturas mais baixas há um aumento contínuo da densidade de corrente com o tempo (depois de um mínimo de nucleação) e maiores densidades de corrente foram obtidas com temperaturas crescentes. Ocorre queda de corrente depois de um máximo (a 40°C) o qual move-se em direção às menores densidades de corrente obtidas a 60°C para tempos de polarização maiores que 15s. Esse efeito foi atribuído a presença de processos controlados por difusão e à presença de reações competitivas no eletrodo, promovendo uma passivação progressiva no filme.

Liang e cols.⁷³ investigaram filmes de pPy/ClO₄, sintetizados quimicamente, por análise elementar, FT-IR, XPS e medidas de condutividade. A correlação dos resultados revelou que o nível de dopagem do polímero e o comprimento da conjugação da cadeia é maior quando a síntese é realizada a temperaturas mais baixas. Os defeitos estruturais são menores, a frequência de *hopping* dos portadores de carga e a condutividade são maiores no material obtido a temperaturas mais baixas.

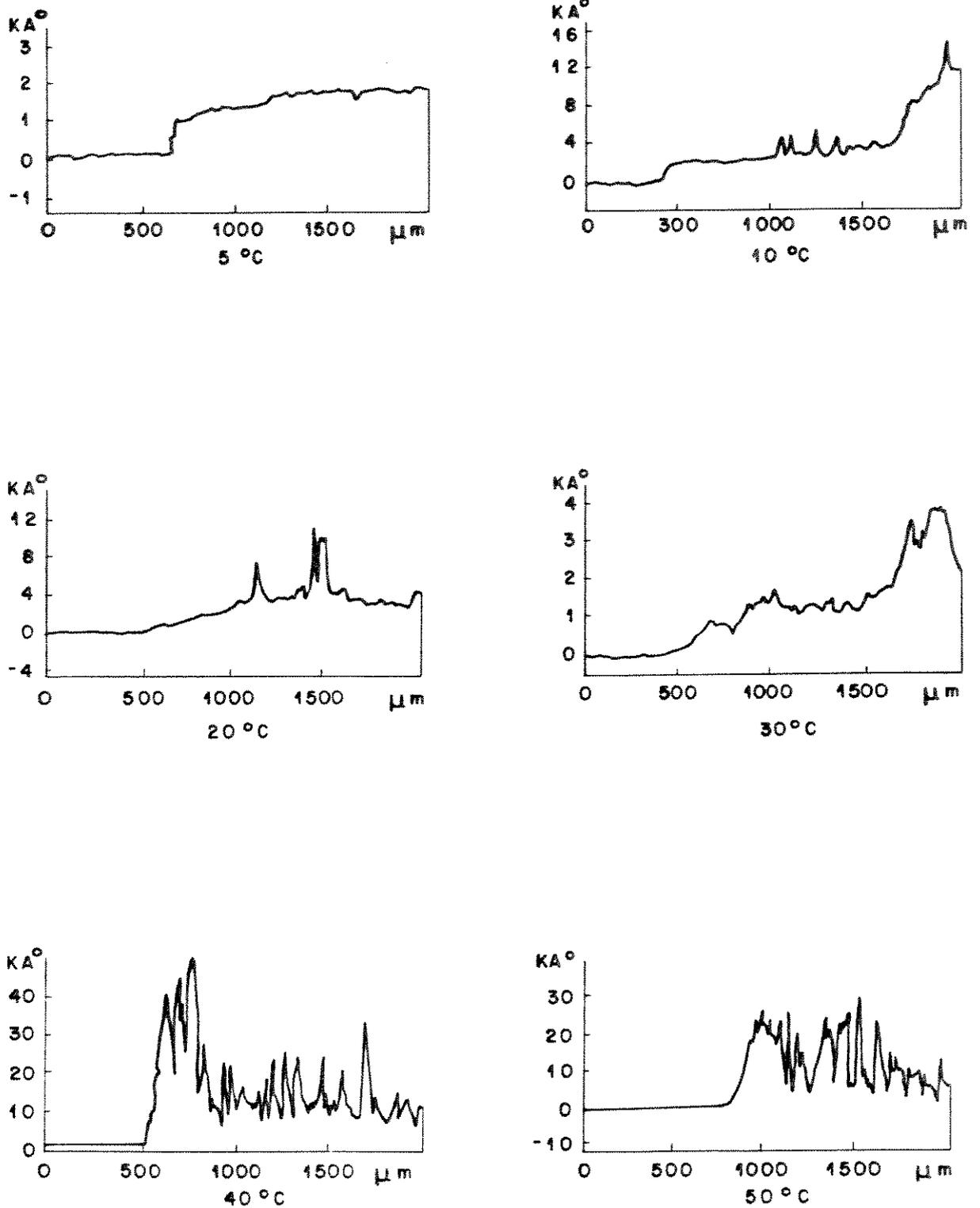


Figura II.13-Perfis de rugosidade para filmes de ITO/pPyDS sintetizados a 5, 10, 20, 30, 40 e 50°C.

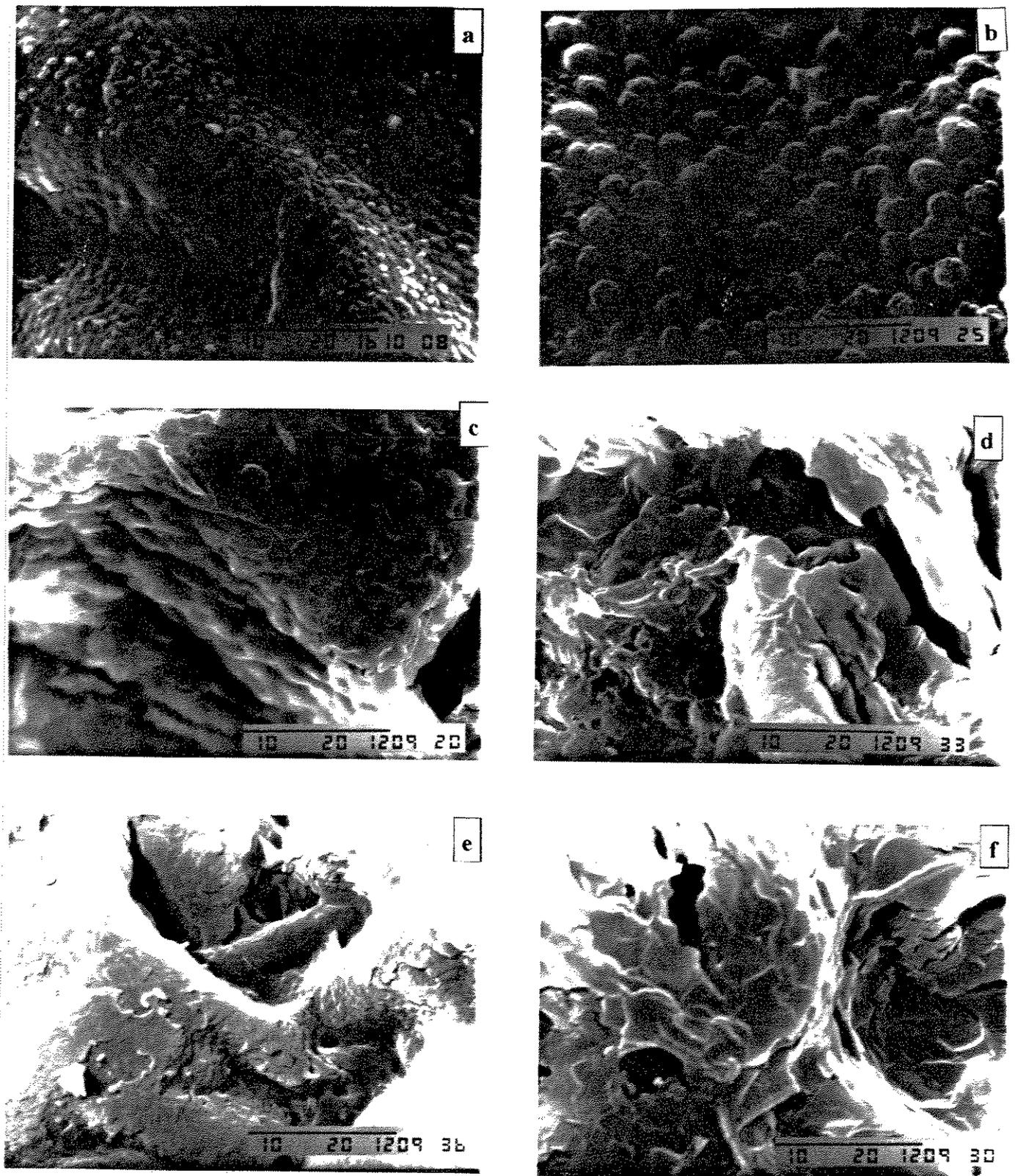


Figura II.14-Microscopias eletrônicas de varredura de filmes de ITO/pPyDS sintetizados a (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, e (f) 50°C.

Concluindo-se, o estudo da alteração da morfologia superficial realizado no presente trabalho, indica que filmes de pPyDS com morfologia regular, podem ser obtidos somente a temperaturas menores e/ou iguais a 10°C. Isso é confirmado pela reprodutibilidade dos parâmetros eletroquímicos obtidos para filmes diferentes preparados a essas temperaturas. Aumentando-se a temperatura de síntese deve ocorrer passivação e formação do filme concomitantemente, o que é indicado pelas microfissuras observadas. Deve haver também alteração da velocidade de crescimento das cadeias poliméricas e conseqüentemente uma mudança nas etapas de nucleação e crescimento do filme. As superfícies menos rugosas dos filmes preparados a menores temperaturas sugerem um crescimento bidimensional paralelo à superfície do eletrodo. A temperaturas crescentes, com o aumento da velocidade da reação o crescimento do filme parece ser tridimensional com nucleação e crescimento paralelos, produzindo uma perda da morfologia globular inicial e um aumento da rugosidade.

II.3.5-MODIFICAÇÃO DE UM ELETRODO DE ITO POR DEPOSIÇÃO DE UM FILME DE OURO.

Até o momento, para evitar o desprendimento dos filmes de pPyDS do eletrodo de ITO, recobriu-se o pPyDS com um filme fino de acetato de celulose. Verificou-se que o polímero condutor se destaca e sua eletroatividade decresce quando ele não é recoberto. Devendo-se utilizar a poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), PEP, como eletrólito sólido na construção do dispositivo, resolveu-se substituir a camada fina de acetato de celulose por uma camada de PEP, para prosseguir com a caracterização do material em estudo. Foram depositados filmes de aproximadamente 2,7 μ m de PEP sobre filmes de pPyDS sintetizados sobre eletrodos de platina e ITO.

Os filmes depositados sobre Pt foram caracterizados em solução aquosa de KCl 0,5M por cronoamperometria e voltametria cíclica. Depois da aplicação de 10³ sdp (-0,9 a 0,1V vs ECS) não houve alteração na VC. Já, os filmes sintetizados sobre ITO foram caracterizados pela aplicação de 100 sdp (-0,9 a 0,1V) observando-se concomitantemente a variação da transmitância de luz. Foram medidos também dois VC, um antes e um depois da aplicação dos sdp. Pelos VC observou-se a perda da eletroatividade do filme após a aplicação dos sdp. A corrente na cronoamperometria decresceu de aproximadamente 50% e a diferença de transmitância (ΔT a 700nm) entre a forma reduzida (amarela) e a forma oxidada (azul), inicialmente de 34% decaiu acentuadamente. Comparando-se os resultados para os materiais sintetizados sobre os dois eletrodos, observou-se que os filmes sintetizados sobre Pt apresentam boa resposta eletroativa. Isso significa que o PEP é encharcado com a solução e permite a difusão dos íons presentes na solução eletrolítica. Já, o filme sintetizado sobre ITO, não apresentou a mesma resposta. Embora o PEP permita a difusão dos íons, não exerce a mesma função protetora que o acetato de celulose, no que diz respeito a manter o filme de pPyDS aderido ao ITO. Para realizar a caracterização espectroeletroquímica dos filmes de pPyDS recobertos com PEP e obter uma maior estabilidade a ciclagem, resolveu-se modificar a superfície do ITO pela deposição de um filme fino de ouro, na tentativa de aumentar a adesão do pPyDS ao eletrodo (ITO). Os depósitos foram realizados a partir de um banho de ouro comercial, AURUNA 539, como já descrito no item II.2.4.

Encontraram-se as condições de eletrossíntese depois de diversas tentativas visando obter uma porcentagem de transmitância de aproximadamente 99%, na região do visível, e boa estabilidade dos filmes de pPyDS depositados sobre o eletrodo modificado. Os filmes de ouro foram depositados

e os filmes de pPyDS sintetizados sobre o eletrodo foram testados pela aplicação de sdp (-0,9 a 0,1V, vs ECS). Nas condições escolhidas foi possível a aplicação de um número maior de sdp.

II.3.6 - ESTABILIDADE ELÉTRICA DO PPYDS SINTETIZADO SOBRE O ELETRODO DE ITO/Au, EM MEIO AQUOSO.

Filmes de pPyDS foram sintetizados nas condições usuais, sobre eletrodos de ITO recobertos por um filme fino da liga Au/Co, e caracterizados em solução aquosa de KCl 0,5M por um VC inicial (Figura II.15), e repetidos saltos duplos de potencial (-0,9V, 10s e 0,1V, 10s).

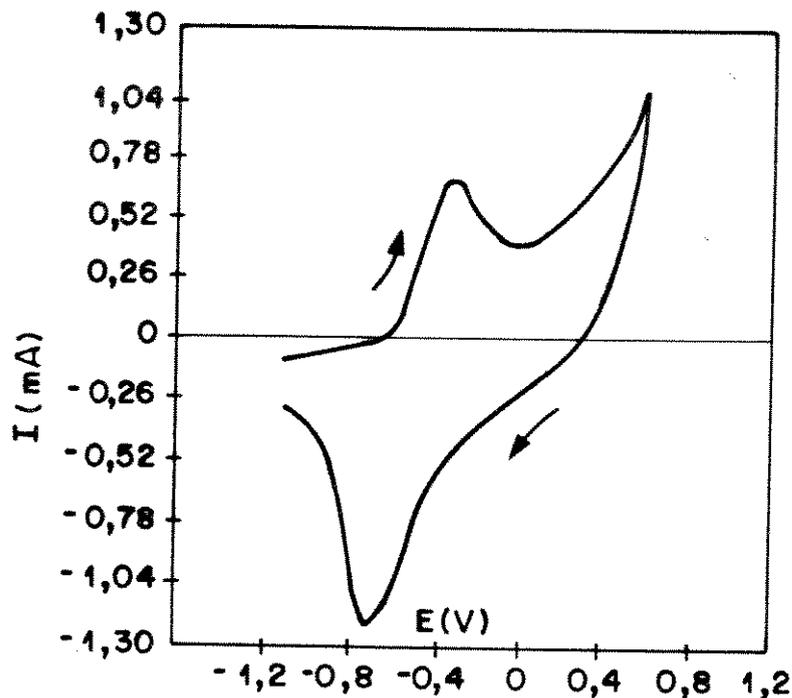


Figura II.15 - VC (-0,9 a 0,6V, vs ECS, $v=10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) inicial.

A eletrossíntese do pPyDS sobre a liga Au/Co causa o desaparecimento de um sistema redox. Sínteses eletroquímicas podem resultar em filmes estruturalmente diferentes dependendo das condições empregadas e do substrato (eletrodo) utilizado. Nesse sentido Predja e cols.⁷⁴ acompanharam a formação de pPy sobre alguns filmes metálicos como Pt, Pd, Ti, Au, Ni, Cr, In, etc. Os autores verificaram que obtem-se diferentes valores numéricos dos parâmetros eletroquímicos. Esse fato pode ser observado da figura II.15, onde o Epa da primeira onda anódica do pPyDS é deslocado para potenciais mais positivos (-0,36V) e o Epc a potenciais mais negativos (-0,66V vs

ECS). Assim o E_p do segundo sistema redox, provavelmente encontra-se deslocado a $E_p > 0,6V$ não podendo ser visualizado no limite de potencial utilizado. Na tabela II.5 encontram-se os valores das cargas do processo de oxidação e de redução juntamente com os valores das EC correspondentes, obtidos periodicamente durante a aplicação de 2×10^3 sdp. Há um decréscimo de aproximadamente 15% nas Q_o e Q_r , e a EC decresce de 100 para 93%. Em comparação a resultados anteriores, conclui-se que a deposição da liga Au/Co sobre o ITO aumenta a adesão do polímero sobre o mesmo, prolongando a estabilidade elétrica do pPyDS. Desse ponto em diante passou-se a trabalhar com filmes de pPyDS depositados sobre ITO recoberto com um filme fino de Au/Co (por simplificação: ITO/Au).

Tabela II.5- Valores das cargas de oxidação (Q_o), de redução (Q_r) e eficiência coulômbica (EC) para filmes de pPyDS submetidos a 2×10^3 sdp, em solução aquosa de KCl 0,5M.

número de sdp	Q_o (mC.cm ⁻²)	Q_r (mC.cm ⁻²)	EC (%)
250	4,1	4,1	100
500	3,9	4,1	95
750	3,8	4	95
1250	3,8	4,1	93
2000	3,5	3,9	90

II.3.7-CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE FILMES DE pPyDS (ITO/Au/pPyDS/PEP).

O eletrocromismo de filmes de pPy dopados com dodecilsulfato de sódio e dodecilbenzenosulfonato de sódio já foi estudado anteriormente em soluções aquosas de KCl e KOH. Em ambos os eletrólitos, as propriedades foram consideradas promissoras para a utilização do material em dispositivos electrocrômicos, porém a estabilidade electrocrômica em soluções aquosas de

KCl não é satisfatória, sendo o fato atribuído, como já comentado anteriormente, à degradação do material com a ciclagem e/ou perda de aderência do filme ao eletrodo por "stress mecânico". Tendo-se aumentado a aderência do filme ao ITO pela deposição prévia de Au/Co sobre o eletrodo, procedeu-se à caracterização espectroeletroquímica do pPyDS, recoberto com um filme de PEP (2,7 μ m), depositado por evaporação. Pretendeu-se verificar a resposta espectroeletroquímica do pPyDS quando recoberto pelo polímero a ser utilizado na preparação do eletrólito sólido.

Para encontrar o comprimento de onda (λ) de maior contraste óptico entre a forma oxidada e a forma reduzida, e os potenciais entre os quais o contraste é mais acentuado, obtiveram-se espectros de absorção de filmes de ITO/Au/pPyDS/PEP no estado estacionário, utilizando-se diversas polarizações (diversos graus de dopagem) em solução aquosa de KCl 0,5M. Essas polarizações foram aplicadas em duas etapas, partindo-se do filme na forma oxidada, 0,6V, e em intervalos de 0,2V, até a forma reduzida, -0,8V. Nesse ponto, realizou-se o experimento no sentido contrário para verificar a existência de efeitos de histerese.

Os espectros de absorção no visível, a esses diferentes potenciais, são encontrados na figura II.16 (a) e (b) e são melhor explicados pelo modelo *polaron* e *bipolaron*^[2]. O filme oxidado (coloração azul escuro) não apresenta bandas de absorção intensas no espectro visível. Verifica-se uma banda de pequena intensidade de 375 a 500nm, e o crescimento da absorção acima de 650nm. Nota-se apenas a cauda da banda associada a formação de níveis *bipolarons* ($\approx 959\text{nm}$, 2,7eV)^[2]. À medida que os potenciais tornam-se mais catódicos ocorre uma diminuição da absorção a $\lambda > 600\text{nm}$, sendo que a 0,2V o sistema encontra-se oxidado sem banda de absorção significativa na faixa do espectro visível. Com o início da redução a potenciais menores que 0V, o filme torna-se amarelo com aumento da absorção a comprimentos $\lambda < 500\text{nm}$, culminando com uma banda a 400nm (gap 3,2V) sob polarização de -0,8V. Nesse ponto ocorre a transição da banda de valência à banda de condução. Nota-se ainda a esse potencial e a -0,6 V, uma banda de absorção pouco intensa na região de 550 a 620nm, aproximadamente. Nessa região, segundo Bredas^[2], ocorre uma absorção quando o material encontra-se a baixo grau de oxidação, com a formação de um *polaron*. Como no caso em estudo o polímero encontra-se reduzido, conclui-se que alguns sítios foram irreversivelmente oxidados, provavelmente devido a presença de O₂ no meio reacional, embora tenha-se deaerado a solução.

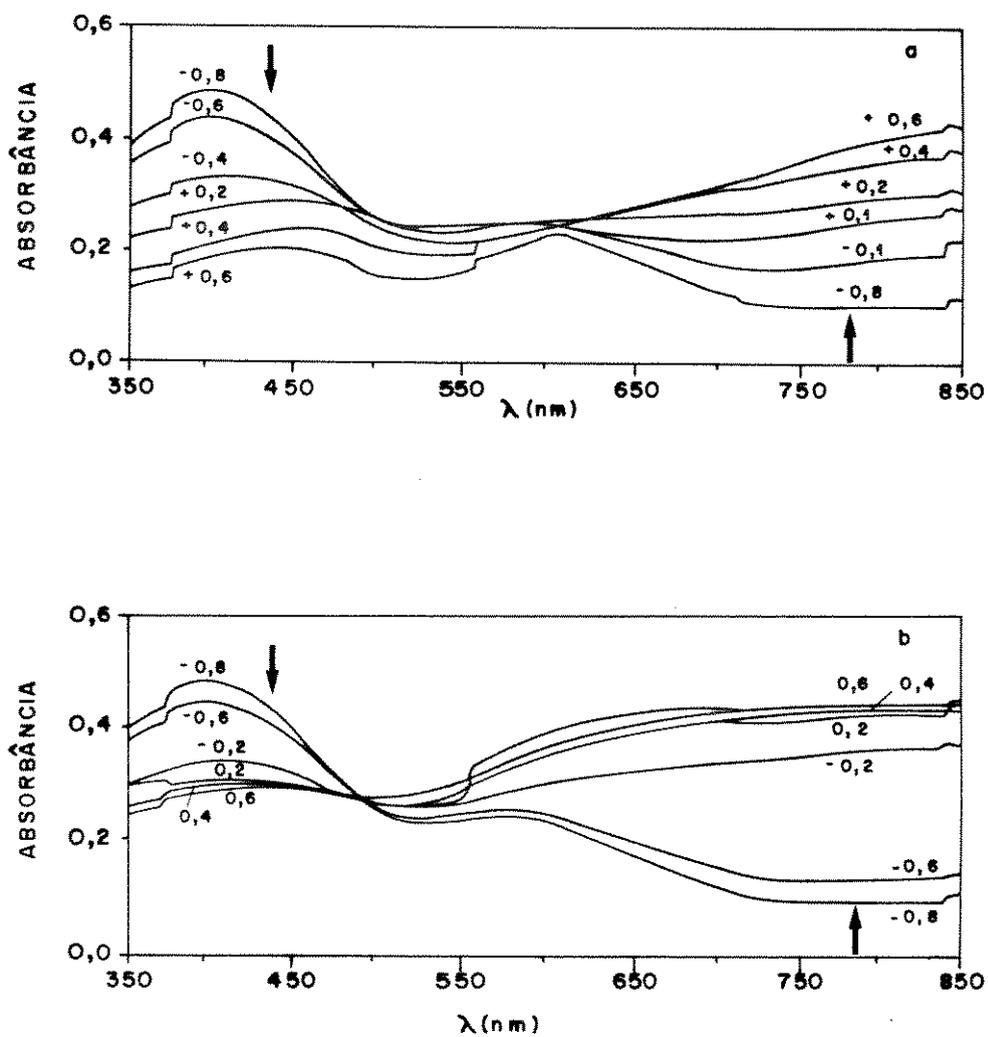


Figura II.16 - Espectros de absorção de filmes de pPyDS sintetizados sobre ITO/Au e polarizados a potenciais diferentes (assinalados ao lado das curvas): (a) de -0.8 a 0,6V e (b) de 0,6 a -0,8V, direção catódica e direção anódica.

Genies e cols^[42] sintetizaram o pPy em acetonitrila observando um espectro semelhante nessa região, porém Kuwabata⁷⁵ trabalhando com o pPy sintetizado em acetonitrila/LiClO₄ e caracterizado eletroquimicamente em solução aquosa de KCl, não observou sinais de oxidação a esses potenciais.

O ponto isobéstico desses espectros ocorre a 610nm. Na figura II.16 (b) observam-se as mesmas bandas de absorção, porém o ponto isobéstico é deslocado a 490nm. Segundo Viel^[66] a histerese verificada nas curvas pode ser atribuída a alguns fatores como, alterações estruturais e/ou mecânicas na cadeia ocasionadas pela reação redox; desativação de alguns sítios irreversivelmente oxidados e/ou alteração da direção em que ocorre a condução iônica. Podem ser vistas duas regiões de contraste óptico significativo entre os espectros obtidos a -0,8 e 0,6V: a 750 e a 400nm. Porém a 750nm a janela parece ser constante. Esse λ foi o escolhido para o monitoramento das propriedades ópticas do material.

Uma VC e a curva de variação de transmitância (750nm) correspondente, para um eletrodo de ITO/Au/pPyDS/PEP, são mostrados na figura II.17. O VC difere daqueles obtidos de filmes sintetizados sobre ITO/Au e não recobertos por PEP (Figura II.3). Existe apenas a indicação de um sistema redox. O Epa e Epc encontram-se deslocados na direção anódica e catódica, respectivamente. A velocidade de varredura utilizada foi 10mV.s⁻¹, cinco vezes menor que a utilizada para os filmes sintetizados sobre ITO e recobertos com acetato de celulose, e para os filmes sintetizados sobre ITO/Au. Provavelmente o filme de PEP é muito espesso, aumentando a resistência ôhmica residual (Ωu). O efeito prático da Ωu é achatar a onda e deslocar o potencial de redução em direção catódica. A difusão dos íons pela matriz polimérica é também mais lenta. Ao trabalhar-se com o dispositivo sólido, a espessura do filme pode ser diminuída, diminuindo esses efeitos de distorção. Deve ser lembrado que será utilizado um eletrólito sólido com condutividade da ordem de 10⁻⁵Ω.cm⁻¹, a temperatura ambiente.

Da figura II.17 (b) observa-se que a variação da transmitância (ΔT a 750nm) durante a VC é de aproximadamente 65% entre -0,8 e 0,1V. Note-se a histerese da curva da transmitância em função do potencial. Os dados mostram que a 750nm os estados bipolarônicos envolvem processos de deformação de cadeia que diferem entre si quando o polímero é oxidado ou reduzido. Trabalhos anteriores^[45] revelam que a histerese observada a λ menores (filmes sintetizados com densidades de corrente baixas) é maior, sendo que os processos de formação dos estados polarônicos envolvem processos de relaxação diferentes durante a ciclagem do material. Observa-se pela sobreposição das curvas (a) e (b), que a %T é máxima a potenciais mais catódicos do que -0,75V, onde ocorre o pico

de redução.

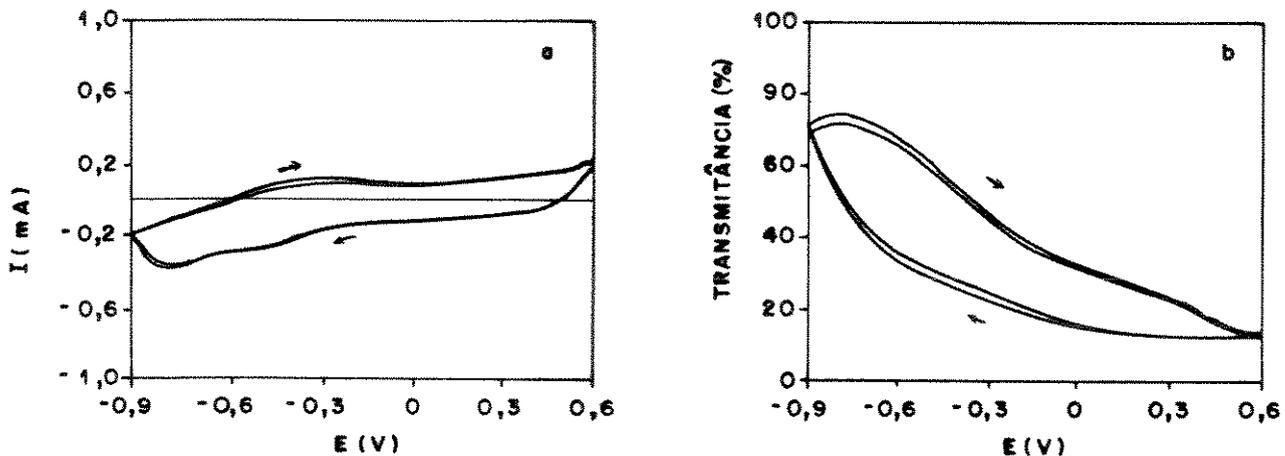


Figura II.17 - (a) VC (-0,9 a 0,6V, vs ECS, $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e (b) Variação da curva de transmitância em função do potencial, obtidos concomitantemente à VC.

A estabilidade eletrocromica foi estudada pela aplicação de repetidos saltos duplos de potencial com acompanhamento da variação da transmitância, figura II.18. Os potenciais a serem aplicados nos pulsos foram escolhidos observando-se o intervalo de potencial necessário para a ocorrência do processo redox e alteração de cor na figura II.17.

Dos CA observa-se que a resposta da corrente em função do tempo para os pulsos 100, 500, 1000, tem decaimento exponencial nos processos anódico e catódico, indicando que a reação redox é rápida. Na redução observa-se um ombro na resposta da corrente, o que sugere a ocorrência de alguma reação paralela. Para 1500 e 2000 sdp a resposta da corrente durante o processo de redução, encontra-se bastante alterada, e o ombro bem definido. O tempo de resposta para o eletrodo ITO/Au/pPyDS/PEP é maior do que para o ITO/Au/pPyDS, por motivo já comentado.

Após a aplicação de 2000 sdp (tabela II.6) o ΔT (700nm) é 21%. Observa-se que a transmitância inicial mantém-se em torno de 36% e a final decresce de 70 para 57%, indicando um escurecimento progressivo do filme no processo de redução. Isto deve-se, provavelmente, à

oxidação irreversível do polímero em meio aquoso.

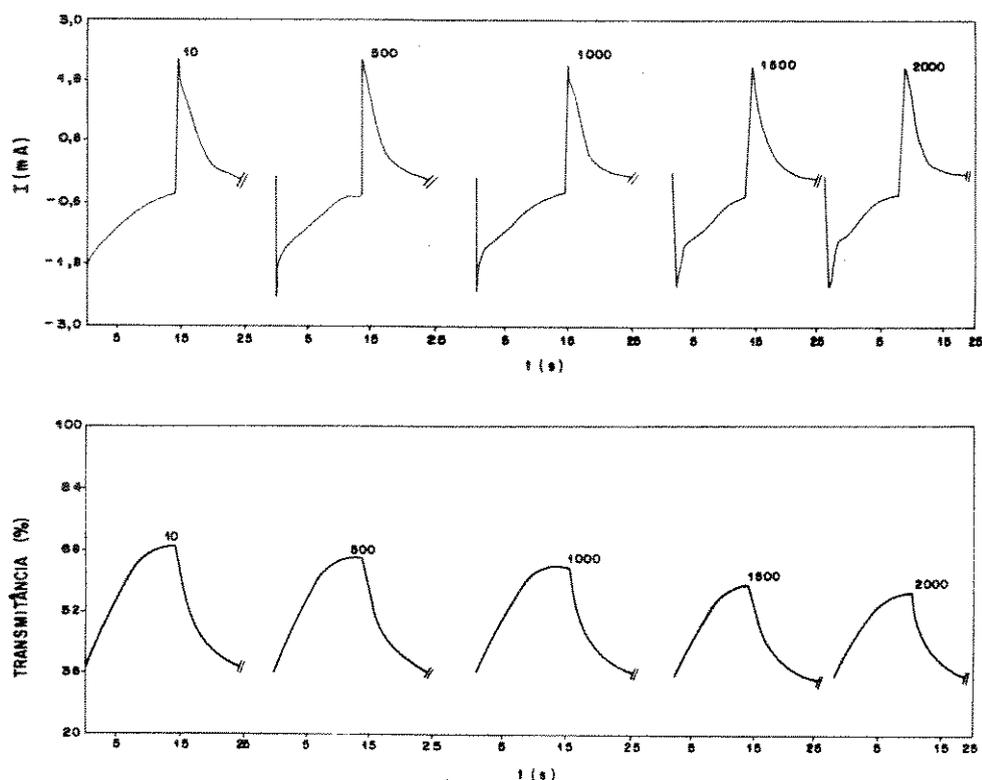


Figura II.18- (a) 1^o, 500^o, 1000^o, 1500^o e 2000^o cronoamperograma (-0,9V/15s a 0,1V/10s vs ECS), (b) variação da transmitância durante o 1^o, 500^o, 1000^o, 1500^o e 2000^o cronoamperograma.

Tabela II.6- Valores de T_i , T_f e ΔT , obtidos durante a aplicação de saltos duplos de potencial, em eletrodos de ITO/Au/pPyDS/PEP em solução de KCl.

número do pulso	T_i (%)	T_f (%)	ΔT
10	37	70	33
500	37	66	29
1000	37	64	27
1500	37	64	27
2000	36	57	21

II.3.8- MEMÓRIA ÓPTICA DE UM FILME DE ITO/Au/pPyDS/PEP.

A memória óptica das formas oxidada e reduzida do pPyDS, ou a variação do espectro de transmitância com o tempo, foi observada aplicando-se o potencial desejado à cela e, em circuito aberto, medindo-se o espectro UV/vis em intervalos de tempo definidos. Essas curvas são mostradas na figura II.19, onde em (a) para o estado reduzido (amarelo claro) nota-se que o filme escurece em 15 min, carregando-se rapidamente. Esse comportamento para o pPy é esperado porque o polímero possui potencial de oxidação baixo, e sendo caracterizado em meio aquoso, apesar da deaeração da cela, traços de oxigênio podem acelerar a sua degradação. Na figura II.19 (b) observa-se que a forma oxidada (escura) do pPyDS sofre um ligeiro decréscimo na absorbância até 2,5h. Após esse tempo mantém-se constante.

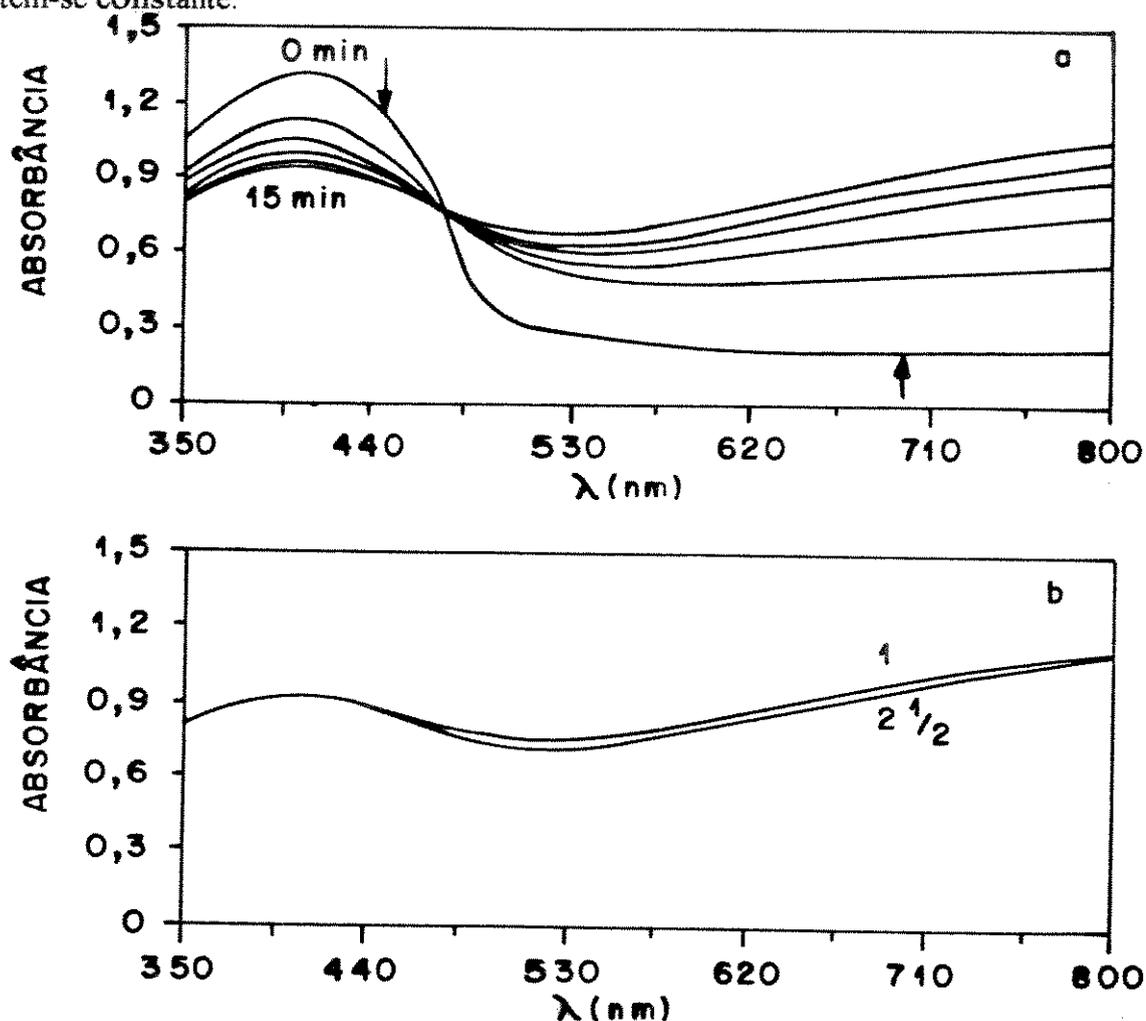


Figura II.19 - Variação do espectro de transmitância com o tempo, em circuito aberto (memória óptica), para a forma (a) oxidada (0,6V, vs ECS), e (b) reduzida (-0,8V, vs ECS) do pPyDS.

II.3.9-EFICIÊNCIA ELETROCRÔMICA DO FILME ITO/Au/pPyDS/PEP.

Um dos requisitos operacionais na montagem de dispositivos eletrocromicos, é uma alta eficiência eletrocromica (η), ou seja, a quantidade de carga injetada para provocar o processo de mudança de coloração a um determinado λ deve ser a menor possível. Para obter esse valor, a carga total em função da unidade de área, e a mudança na densidade óptica devem ser conhecidas, de acordo com a equação II.7⁶:

$$n(\lambda) = \frac{\log\left[\frac{T_f(\lambda)}{T_i(\lambda)}\right]}{Q} \quad (\text{II.7})$$

onde:

T_f =trânsmitância do estado claro em λ .

T_i =trânsmitância do estado escuro em λ .

A figura II.20 mostra a variação da eficiência eletrocromica (700nm) em função do potencial nos processos de oxidação (η_{ox}) e redução (η_{re}), para filmes de ITO/Au/pPyDS/PEP. Foram aplicados pulsos de potencial no sentido anódico, em intervalos de 0,1V, partindo-se da forma reduzida (-0,9V) até a oxidada (0,1V), e observando-se os mesmos limites de potencial, os pulsos foram aplicados no sentido catódico. Observou-se que a η_{ox} chega a valores de $100.\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ no intervalo de -0,7 a -0,6V. Tais valores podem ser considerados bons, comparando-se com o eletrodo de WO_3 que pode apresentar $\eta=140\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$ (600nm), considerada alta. A η_{re} foi de $40\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$, nessa mesma faixa de potencial, o que demonstra um efeito de histerese entre os processos considerados. O material recoberto com a PEP continua a apresentar uma boa eficiência eletrocromica em solução aquosa de KCl.

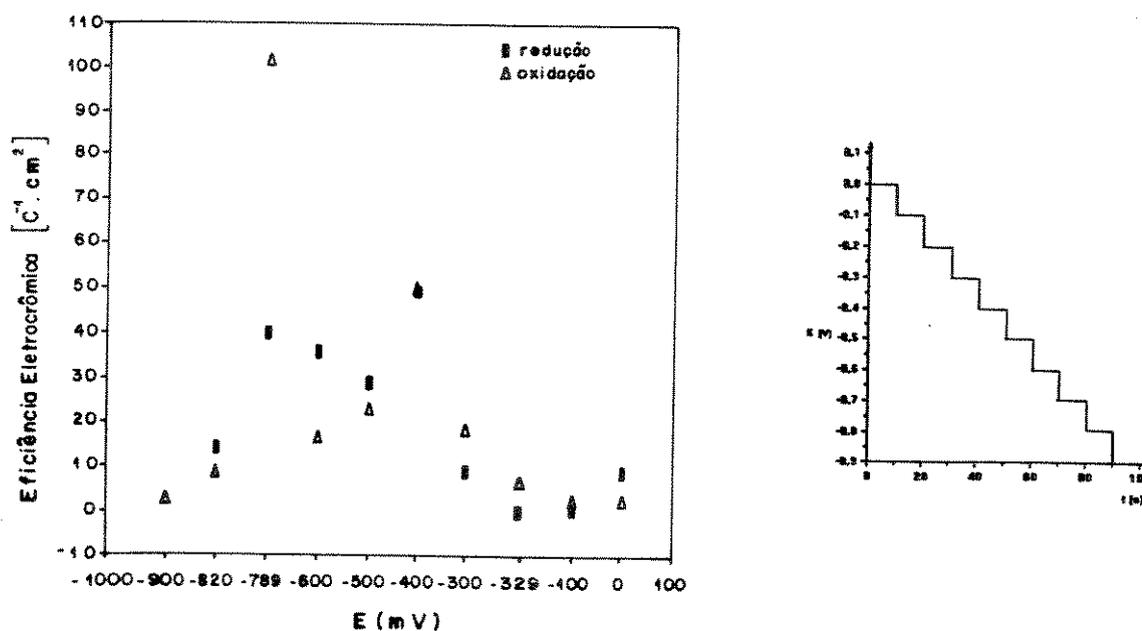


Figura II.20 - Eficiência electrocrômica parcial (700nm) em função do potencial, nos processos de oxidação e redução, para filmes de ITO/Au/pPyDS/PEP.

II.3.10 - CONCLUSÕES DO ESTUDO DO PPyDS EM MEIO AQUOSO.

O estudo das melhores condições de síntese para o pPy/DS revelou que este deve ser sintetizado a temperaturas inferiores a 10°C, sendo possível obter filmes homogêneos e com propriedades eletroativas reprodutíveis.

O coeficiente de difusão iônica nos processos de oxidação e redução para os filmes de pPyDS (0,4µm) em soluções aquosas de KCl, NaOH, KOH e LiOH foram da ordem de 10⁻¹¹cm².s⁻¹.

Aumentou-se a aderência do pPyDS ao ITO pela deposição prévia de ouro sobre este. Os filmes de pPyDS sintetizados sobre esses eletrodos apresentaram boa estabilidade elétrica e óptica.

Filmes de ITO/Au/pPyDS/PEP apresentaram variação de transmitância de 60% na VC e 30% na CA, e uma queda da eficiência coulômbica de 100 para 93% em 2 x 10³ saltos duplos de potencial. A memória óptica dos filmes oxidados é constante, apresentando apenas um ligeiro clareamento nas primeiras horas e a da forma reduzida é de apenas alguns minutos. A η é de 100C.cm⁻² a 750nm.

II.3.11-CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE UM FILME DE ITO/Au/pPyDS EM CARBONATO DE PROPILENO-LiClO₄.

O contra eletrodo (óxido de tungstênio) a ser utilizado na montagem do dispositivo, sofre danos em meio aquoso, devendo ser manipulado em meio orgânico. Sendo preciso estudar o dispositivo em configuração líquida, antes da montagem com o eletrólito sólido, torna-se necessário conhecer o comportamento espectroeletroquímico dos filmes de pPyDS no mesmo meio. Utilizou-se uma solução 1,0M de LiClO₄ em carbonato de propileno (PC/LiClO₄).

A figura II.21 apresenta os voltamogramas cíclicos para os filmes de pPyDS, obtidos antes e depois da aplicação de 10³ sdp (2,0V/10s e 3,6V/10s vs Li) em PC/LiClO₄. O experimento foi realizado em câmara seca a 4ppm de umidade. Nota-se do primeiro VC a boa definição do pico anódico a 2,7V e a do pico catódico a 2,6V, mostrando o caráter eletroquímico reversível do sistema. A contribuição da corrente capacitiva também pode ser notada logo após o pico anódico. Da queda da corrente a 3,2V observa-se a capacidade de estocagem de carga do filme também nesse meio. A eficiência coulômbica decresce de 100 para 94% depois da ciclagem redox do material. A figura II.22 apresenta a sobreposição do 1º e 1000º CA. Pode-se notar que o CA praticamente não sofreu alteração, apresentando uma EC inicial de 91% e final de 87%.

Mediu-se também, a memória elétrica de um filme de pPyDS, ou seja, acompanhou-se a variação do potencial de equilíbrio em circuito aberto, por 15h, depois de polarizar o filme a 3,2V e 2,1V (vs Li). Na figura II.23, observa-se que o filme polarizado a 3,2V (azul escuro) sofre um ligeiro decréscimo no potencial nos primeiros minutos, mantendo-se depois constante. A carga inicial foi de 3,5mC. Depois do tempo de repouso o filme foi descarregado com -3,1mC, e uma EC=88%. O filme foi reduzido a 2,1V, amarelo, com uma carga de -4,9mC e depois de 15h a carga para levá-lo a forma oxidada foi de apenas 2,1mC, com uma eficiência de 43%. Na primeira meia hora, o potencial altera-se de 2,1V a 2,6V, atingindo 2,8V (onde ocorre o pico anódico na VC, azul escuro) em 8 h. O filme é pouco estável no estado reduzido, em circuito aberto.

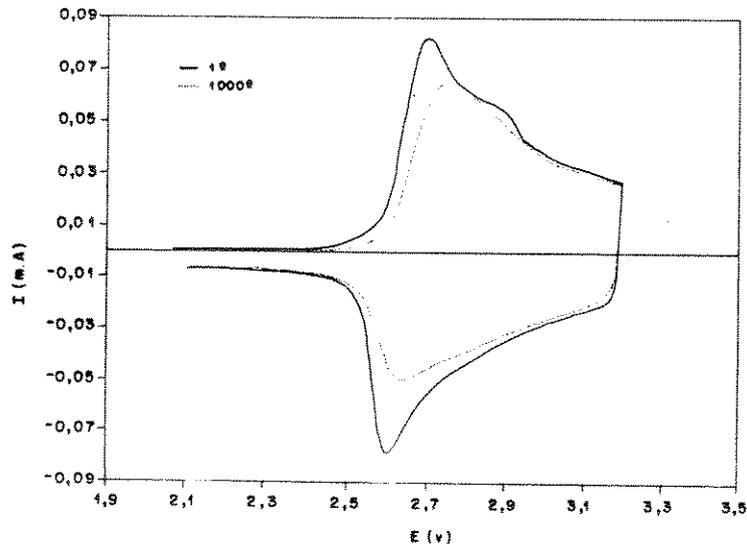


Figura II.21- Voltamogramas cíclicos (2,1 a 3,2V, vs Li, $v=10\text{mV/s}$) de filmes de pPyDS em PC-LiClO₄ 1,0M, obtidos antes e depois da aplicação de 10^3 saltos duplos de potencial (mesmos potenciais, $t=10\text{s}$).

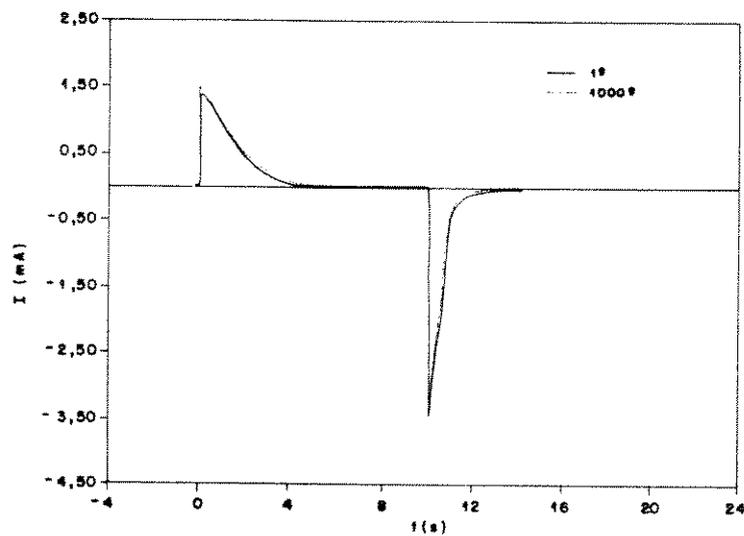


Figura II.22- 1^o e 1000^o cronoamperogramas (2,1V/10s e 3,2V/10s, vs Li), para um filme de pPyDS em PC-LiClO₄ 1,0M.

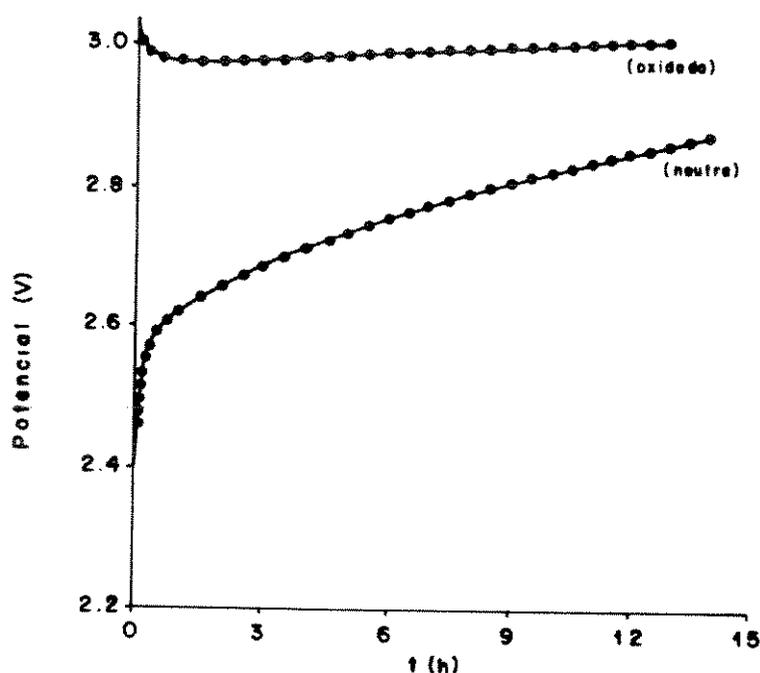


Figura II.23-Variação do potencial em função do tempo (em circuito aberto) para filmes de pPyDS polarizados a (a) 3,2V (vs Li) e (b) 2,1V (vs Li).

A figura II.24 (a) e (b) apresenta os espectros de transmitância em função do tempo, para a forma reduzida (amarela) e oxidada (azul), respectivamente. A forma reduzida apresenta uma absorção a aproximadamente 400nm, e uma entre 550 e 600nm, indicando a presença de polarons, ou um baixo grau de oxidação da cadeia polimérica. Confirmando os dados de variação do potencial e da carga, a transmitância do material varia muito nos primeiros 10min, e o filme escurece depois de 2h. A forma oxidada (b) sofre um ligeiro clareamento nas primeiras duas horas, mantendo-se constante posteriormente.

Na figura II.25 encontra-se a sobreposição dos espectros de transmitância para as formas reduzida e oxidada do filme de pPyDS podendo-se notar que existem três faixas de comprimento de onda onde a janela de transmitância (diferença entre as curvas) é significativa, a 700nm (33%), 550nm (30%) e 410nm (23%).

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o pPyDS em meio orgânico possui boa

estabilidade a ciclagem, boa memória óptica da forma escura, e diferenças de transmitância apropriadas entre os estados redox, que possibilitam a montagem do dispositivo em configuração líquida.

Estudos anteriores^[45], como já comentado, mostraram que filmes de pPyDBS não apresentam tempo de vida prolongado em meio orgânico, apesar de possuírem boas propriedades electrocrômicas. No presente trabalho, testes preliminares de caracterização do filme polimérico em meio orgânico, fora da câmara seca (em cela deaerada) revelaram resultados similares. Atribui-se o maior tempo de vida do pPyDS obtido na câmara seca, provavelmente, à ausência de umidade (<4ppm) e oxigênio, os quais são reconhecidamente⁷⁷ fatores que afetam o tempo de vida do poli(pirrol), degradando-o prematuramente.

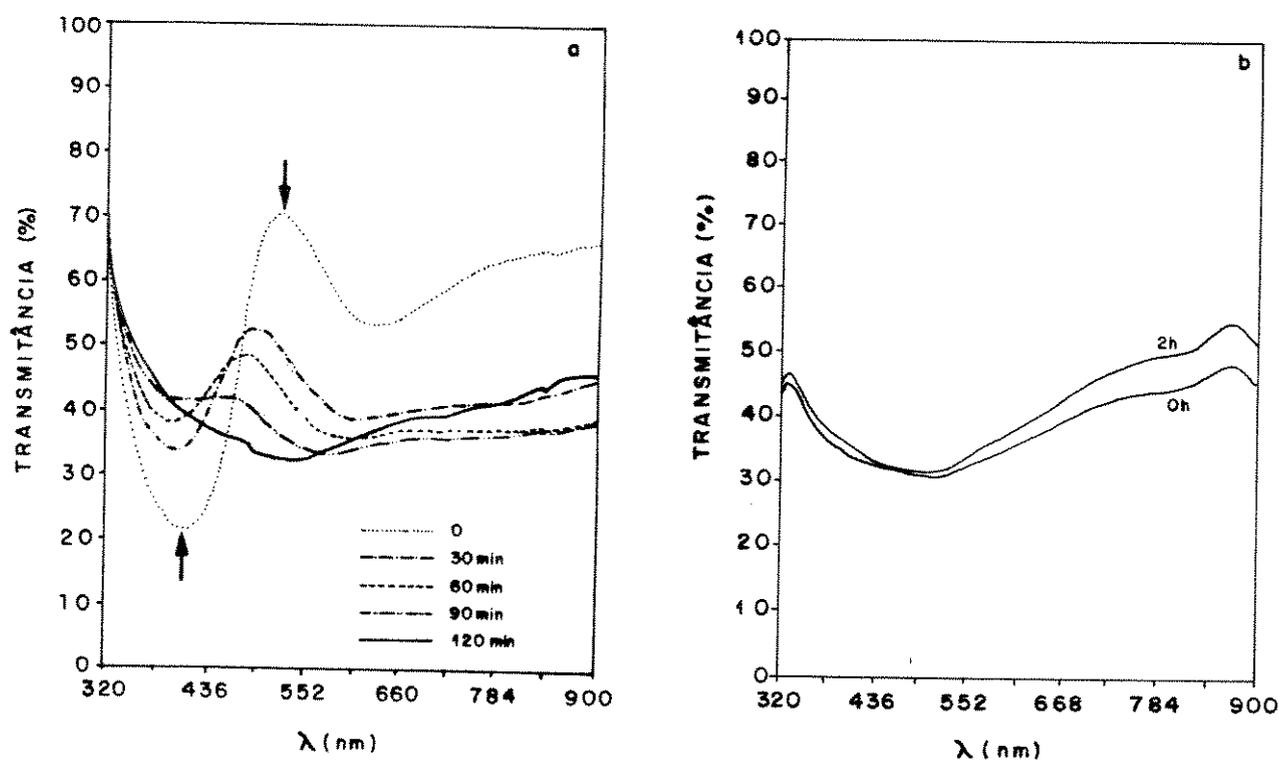


Figura II.24-Espectro de transmitância obtido periodicamente, em circuito aberto (memória óptica), de filmes de pPyDS em PC-LiClO₄ 1,0M nos estados (a)reduzido (-0,7V vs Ag) e (b)oxidado (0,5V vs Ag).

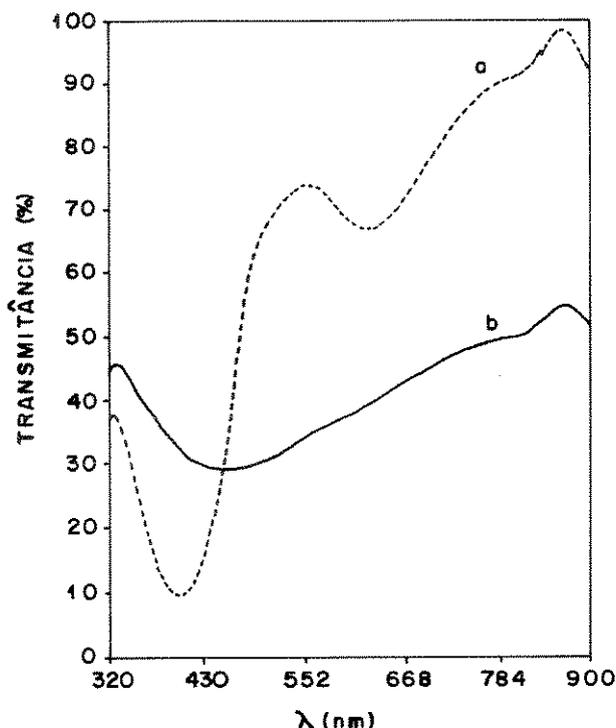


Figura II.25-Espectro de transmittância para filmes de pPyDS, para os estados (a) reduzido(-0,7V vs Ag), e (b) oxidado (0,5V, vs Ag).

II.3.11-CONCLUSÕES DO ESTUDO DO POLIPIRROL EM PC-LiClO₄

O pPyDS apresentou boa estabilidade elétrica em PC-LiClO₄, quando caracterizado em câmara seca (H₂O<4ppm).

Os filmes do polímero apresentaram bom contraste óptico entre as formas reduzidas e oxidadas (30% a 700nm). Quando oxidados, os filmes apresentam boa memória óptica, e quando reduzidos apresentam memória de poucos minutos.

A estabilidade óptica e elétrica observadas para os filmes de pPyDS em PC-LiClO₄, indicam que os mesmos podem ser utilizados na montagem do dispositivo em configuração líquida, utilizando como eletrólito líquido essa solução.

1. J.H. Heinze, *Synth. Met.*, **41** (1991) 2805.
2. J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi e G.B. Street, *Phys. Rev.*, **30** (1984) 1023.
3. M. Mastragostino, "Electrochromic devices" em: Applications of Electroactive Polymers (ed. B. Scrosati), Chapman & Hall, London, 1993, pág. 227.
4. A.O. Patil, A.J. Heeger e F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 183.
5. R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli, *Química Nova*, **16** (1993) 560.
6. J.F. Fauvarque, *J. Chim. Phys. - Chim. Biol.*, **86** (1988) 5.
7. F. Croce, S. Panero, P. Prospero e B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 895.
8. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2774.
9. S. Panero, P. Prospero e B. Scrosati *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 1461.
10. C. Arbizzani, M. Mastragostino, S. Panero, P. Prospero e B. Scrosati, *Synth. Met.*, **28** (1989) C663.
11. R.M. Neill, D.E. Weiss e D. Willist, *Aust. J. Chem.*, **18** (1965) 477.
12. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Dacarra, V. Blochi e C.R. Helb, *Seances Acad. Scr. Ser.*, (1968) C 267, 433.
13. A. F. Diaz, K. Kanazawa e G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1979) 635.
14. N.C. Billigam e P. D. Calvert em "Advances in Polymer Science", **90**, Springer - Verlag Berlin Heidelberg (1989), pág. 19.
15. W. Wernet, M. Monkenbusch e G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **18** (1985) 193.
16. G. Wegner, *Makromol. Chem.; Makromol. Symp.* **1** (1986), 151.
17. W. Wernet, M. Monkenbusch e G. Wegner, *Makromol. Chem.; Rapid Commun.* **5** (1984), 157.
18. M.-A. De Paoli, R.C.D. Peres, S. Panero e B. Scrosati, *Eletrochimica Acta* **37** (1992) 1173.
19. R. J. Waltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 1459.
20. A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan e W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129** (1982) 115.
21. C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot e J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2439.
22. J.O. Howell e R.M. Wightman, *Anal. Chem.* **56** (1984) 524.
23. J.O. Howell, J. Gonçalves, C. Amatore, L. Klasin, J. Kochi e R.M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3968.

24. D.O. Wipf e R.M. Wightman, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 4286.
25. T. Inoue e T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (1983) 985.
26. S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena e D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 229.
27. J. Heinze, *Synth. Met.*, **41** (1991) 2805.
28. W. Wernet, M. Monkenbusch e J. Heinze, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5** (1984) 1574.
29. J.M. Pernaut, R.C.D. Peres, V.F. Juliano e M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.*, **274** (1989), 225.
30. R.C.D. Peres, J.M. Pernaut e M.-A. De Paoli, *Polymer Chemistry*, **29** (1991) 225.
31. F. Beck, P. Braun e M. Oberst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 967.
32. J.M. Ko, H.W. Rhee, S.-M. Park e C.Y. Klim, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 905.
33. G. Mengoli, M.M. Musiani, M. Fleischmann e D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, **14** (1984) 285.
34. P. Novák, B. Rasch e W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3300.
35. P. Novák, *Electrochimica Acta*, **37** (1991) 1227.
36. G. Wegner, W. Wernert, D.T. Glatzhofer, J. Ulanski, Ch. Kröhnde e M. Mohammadi, *Synth. Met.*, **18** (1987) 1.
37. P.A. Christensen e A. Hamnett, *Electrochimica Acta*, **36** (1991) 1263.
38. G. Hailen, G. Qi, E.T. Kang e K. G. Neoh, *Polymer*, **35** (1994) 504.
39. M. Wan, *Synth. Met.*, **31** (1989) 51.
40. R.C.D. Peres, M.-A. De Paoli e R. Torresi, *Synth. Met.*, **48** (1992) 259.
41. E.M. Genies, G. Bidan e A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **149** (1983) 101.
42. M. Gazard, J.C. Dubois, M. Champagne, F. Garnier e G. Tourillon, *J. Phys. (França)*, **44** (1983) C3-537.
43. M. Gazard in "Handbook of Conducting Polymers", Vol I, T.A. Skotheim-Ed., Marcel Decker, New York 1986, pág. .
44. M.-A. De Paoli, S. Panero, S. Paserini, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **2** (1990) 479.
45. R.C.D. Peres, V.F. Juliano, M.A. De Paoli, S. Panero e B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 869.
46. E.A.R. Duek, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1993).

47. V.F. Juliano, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1992).
48. A. Zanelli, Tese de Laurea, Università di Bologna, Bologna, Itália, (1992).
49. R.A. Bull, F.-R.F. Fan e A. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1009.
50. R.C.D. Peres, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas (1991).
51. J. Heinze, *Synth. Met.*, **41** (1991) 2805.
52. G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 173
53. A. F. Diaz e J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980) 11.
54. A.F. Diaz, J. I. Castillo, J.A. Logan e W.X. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129** (1981) 115.
55. F.A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley, New York, (1972) pág. 198.
56. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, em: "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 3, J. Miller Editor, Plenum Press, New York (1982) pág. 147.
57. T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 281.
58. R. J. Waltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 1459.
59. R.A. Bulls, F.F. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1009.
60. R.C.M. Jakobs, L.J.J. Jansen e E. Barendrecht, *Chem. Recl. Soc., J. R. Netherlands*, **103** (1984).
61. J. Tanguy, N. Mermilliod e M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 795.
62. C. Tsintavis, *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1984).
63. E. Viel, Comunicação Pessoal.
64. J. Bard and L.R. Faulker, "Electrochemical Methods: *Fundamentals and Application*", John Wiley & Sons, Inc. Nova York, 1980, pág. .
65. E.M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195** (1985) 109.
66. A.J. Bard, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 1980.
67. E.M. Genies e G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.*, **149** (1983) 101.
68. K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano e T. Osaka, *J. Power Sources*, **20** (1987) 237.
69. J. Roncalli e F. Garnier, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1988) 834.
70. E.L. Tassi, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1992).

71. D.S. Maddison e J. Unsworth, *Synth. Met.*, **30** (1989) 47.
72. T.F. Otero e C. Santa Maria, *Electrochimica Acta*, **37** (1992) 297.
73. W. Liang, J. Lei e C.R. Martin, *Synth. Met.*, **52** (1992) 227.
74. J. Pradja, I. Lundstron e T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1685.
75. S. Kuwabata, H. Yoneyama e H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57** (1984) 2247.
76. K. Bange e T. Gambke, *Adv. Mat.*, **2** (1990) 10.
77. W.A. Gazotti Jr., V.F. Juliano e M.A. De Paoli, *Polym. Degrad. & Stab.*, **42** (1993) 317.

CAPÍTULO III

ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: DEPOSIÇÃO DE FILMES E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA.

III.1- INTRODUÇÃO

Dentre os materiais electrocrômicos (ME) mais estudados, situam-se os polímeros intrinsecamente condutores e os compostos inorgânicos de inserção de íons, assim denominados por serem condutores iônicos e eletrônicos. Nestes últimos os íons podem ser rápida e reversivelmente inseridos. A inserção de um íon, por exemplo um cátion monovalente M^+ , deve ser acompanhada pela injeção de um elétron para assegurar a eletroneutralidade (Eq. III.1). A inserção de um ânion monovalente A^- , deve ser acompanhada pela perda de um elétron (Eq. III.2). O processo de inserção de íons produz mudanças na distribuição eletrônica do ME hospedeiro e, conseqüentemente, nas suas propriedades ópticas.



De acordo com o tipo de processo, os ME de inserção inorgânicos podem ser subdivididos em ME catódicos ou anódicos, onde a classificação refere-se a materiais que mudam de propriedade óptica depois de um processo de redução do tipo (III.1) ou depois de um processo de oxidação do tipo (III.2).

O electrocromismo tem sido observado em óxidos de tungstênio, molibdênio, níquel, cobalto, manganês ou cobre. Dentre eles, o mais estudado é o óxido de tungstênio que serve como modelo apropriado para elucidar as propriedades de toda essa classe de materiais. O artigo de Granqvist descreve com detalhes as propriedades electrocrômicas de filmes de óxido de tungstênio e discute os outros óxidos¹. Filmes finos inorgânicos condutores de íons podem ser utilizados em dispositivos electrocrômicos multicamada, feitos por deposições consecutivas. Esses processos são apropriados para fazer pequenos dispositivos², tais como elementos para "displays" de informação, espelhos retrovisores para automóveis^{II-76} e janelas electrocrômicas³. A utilização de eletrólitos sólidos concomitante à tecnologia de laminação, é apropriada para a manufatura de dispositivos electrocrômicos de grande área, tais como janelas electrocrômicas em construções, para aproveitamento energético. Um exemplo de um desses protótipos é o dispositivo montado por Meisel e Braun⁴ utilizando polianilina, um eletrólito polimérico e WO_3 , com área ativa de $0,3m^2$. Alguns eletrólitos

sólidos possuem condutividade adequada para H^+ , Li^+ , ou K^+ que possibilita operação com dinâmica adequada a temperatura ambiente, sendo também aderentes ao óxido de tungstênio e, portanto, servindo como materiais de laminação.

Os cristais de óxido de W são construídos pelo compartilhamento dos vértices do octaedro WO_6 . O óxido tem a tendência de formar fases *shear* contendo octaedros unidos pelos lados. Os espaços entre os octaedros WO_6 são suficientemente largos para acomodar íons, ou seja, o retículo serve como excelente hospedeiro para intercalação/deintercalação de íons. Íons pequenos podem ser acomodados na estrutura cúbica, íons K^+ podem ser incorporados na estrutura tetragonal, enquanto que íons como o Rb^+ , Cs^+ , and NH_4^+ podem ser incluídos na fase hexagonal. A equação III.3 representa a intercalação/deintercalação, onde M^+ é a espécie iônica. A alteração da energia do *gap* do WO_3 é responsável pela mudança de energia da luz absorvida ou refletida.



Cristais de WO_3 são transparentes e os M_xWO_3 mostram cores diferentes dependendo da magnitude do x . Segue-se que a reação (III.3) descreve não só o transporte de carga, mas também os efeitos ópticos.

Os filmes finos de óxidos podem ser produzidos por evaporação, por técnicas químicas e eletroquímicas ou por sputtering. O método da evaporação é muito utilizado para a produção de filmes de W eletrocromicos, tendo sido introduzido no trabalho pioneiro por Deb². A velocidade de deposição depende da distância entre a fonte de vapor e o substrato. Em muitos estudos tem-se usado $3\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Há uma ampla evidência que as espécies evaporadas são do tipo molecular, com a preponderância de W_3O_9 ⁵. Esses agregados permanecem depositados nos filmes, cujo caráter poderia ser tomado mais como monocristalino do que amorfo. A densidade relativa de empacotamento depende fortemente das condições de deposição, como a influência do vácuo (ou a pressão de N_2 ou O_2 na câmara de vácuo), da temperatura do substrato durante, e a de recosimento, depois da deposição.

Um segundo método de preparação é a "deposição por vapor químico" (CVD), envolvendo pirólise do $W(CO)_6$ em substratos a 400°C , seguido por um pós tratamento a 500 e 600°C ^{6,7}. Uma variação dessa técnica é a "pirólise spray", na qual uma solução é pulverizada contra uma superfície quente sob condições tais que as gotas evaporem antes de atingir a superfície. Essa técnica tem sido utilizada recentemente com soluções de WO_3 em solventes orgânicos^{8,9}.

Uma técnica bastante recente é a deposição química por vapor melhorada por plasma (PECVD), que resulta em velocidades de deposição altas sob superfícies que podem ser mantidas a baixas temperaturas. Essa técnica foi desenvolvida fazendo-se um filme de óxido de tungstênio por decomposição de WF_6 com O_2 em uma descarga a pressão <1 torr¹⁰.

Anodização sob condições potencioestáticas, potenciodinâmicas ou galvanostáticas são bastante utilizadas. A anodização potencioestática em H_2SO_4 tem sido estudada em detalhes¹¹. Podem ser obtidos filmes cristalinos ou amorfos¹² dependendo do potencial de anodização.

Filmes derivados de processos sol-gel podem ser feitos a partir de soluções coloidais por imersão (dipping)¹³, *spin-coating*¹⁴, ou vaporização. O óxido coloidal pode ser obtido através de um processo de policondensação, por acidificação de um sal aquoso ou por hidrólise de um composto organometálico¹⁵.

A técnica de deposição por *sputtering* é bastante conhecida^{16,17}. A figura II.1 mostra esquematicamente uma câmara de *sputtering* DC, com um conjunto de dois eletrodos circulares paralelos, chamados de *sistema diodo*. O eletrodo superior é o catodo ou alvo e o eletrodo inferior é o anodo ou porta substrato.

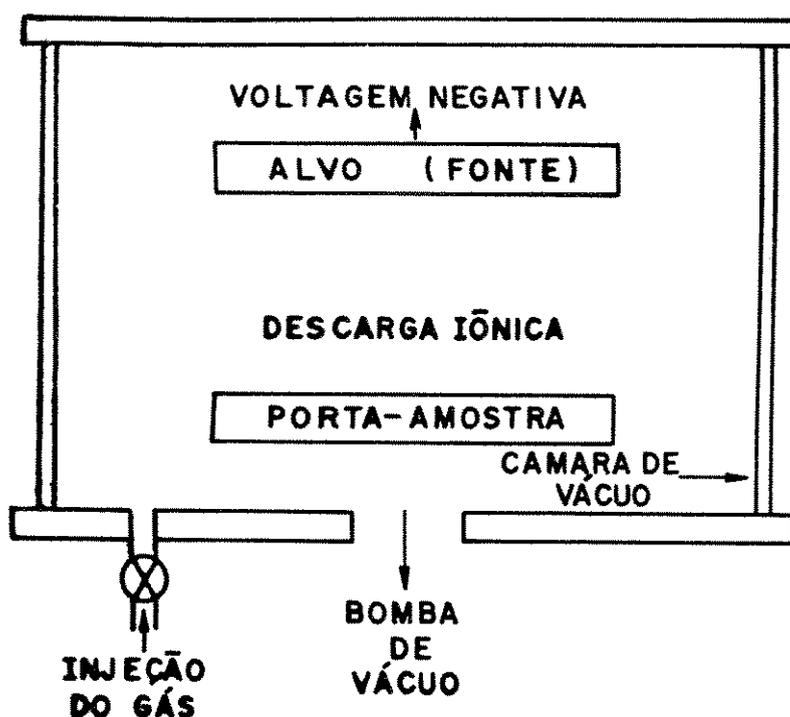


Figura III.3- Esquema de uma câmara de deposição por *sputtering* DC.

O alvo é polarizado negativamente através de uma fonte de alta tensão de corrente contínua (2-5kV) e o porta substrato, juntamente com a câmara metálica, é ligado ao terra. Argônio é continuamente introduzido na câmara e, através de um balanço adequado entre a introdução do gás e o bombeamento da câmara é mantida uma pressão de equilíbrio de Ar entre 30 e 70 mTorr. A alta tensão entre os eletrodos ioniza o argônio de tal forma que, estes íons (positivos) são acelerados em direção ao alvo colidindo com os átomos deste. Assim, um fluxo contínuo de átomos é ejetado do alvo vindo a se depositar no eletrodo oposto formando um filme. A figura III.3 ilustra o processo de interação íon-superfície do alvo.

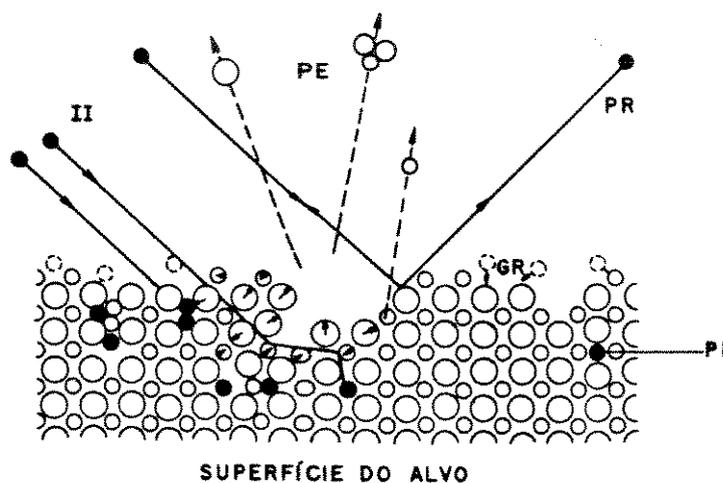


Figura III.3-Processo de interação íon-superfície do alvo: **II**-íons incidentes, **PE**-partículas ejetadas, **PR**-partículas, refletidas (ionizadas ou neutras), **GR**-gás residual, **PI**-partícula implantada.

No caso da deposição de filmes por *sputtering* RF, ou descarga assistida por Rádio-frequência, os eletrodos são ligados a um gerador de frequência variável. A alta frequência é aplicada entre os eletrodos. Para que haja melhor eficiência na deposição do filme, é preciso que o alvo seja predominantemente negativo, isto é, tenha em cada ciclo, um valor médio negativo. Para isso, emprega-se um sistema de capacitores de bloqueio onde como resultado, o potencial do alvo, que oscila com a frequência do gerador terá um valor médio fortemente negativo. Com isso, além de se obter taxas de deposições mais elevadas, é possível a deposição de materiais isolantes, pois o

bombardeamento alternado de íons e elétrons transfere para o alvo durante um ciclo RF uma carga total nula. Normalmente, os sistemas de *sputtering* RF podem operar no intervalo entre 5 e 40 MHz, que está dentro da faixa alocada para frequências de uso industrial, de modo a não interferir nas telecomunicações. Uma frequência muito usada é a de 13,56 MHz.

A técnica chamada *sputtering* reativo possibilita a formação de filmes de materiais compostos. Um dos materiais do filme é o material do alvo enquanto outro é proveniente de um gás ou vapor presente na atmosfera da câmara durante o processo. A deposição por *sputtering* RF reativo é bastante reprodutiva e operacional.

O substrato mais comum usado na deposição de elétrons-condutores transparentes é o vidro, devido à sua superfície lisa e principalmente à sua transparência tanto na região do visível como no infravermelho próximo.

A eficiência eletrocromica dos filmes de WO_3 está intimamente ligada a preparação das amostras, ao método utilizado e a morfologia¹⁸. A eficiência deve variar de 140 a $5\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ e o tempo de resposta ou tempo de varredura de coloração-descoloração varia de milsegundos a poucos segundos para a inserção de H^+ . O tempo de vida (números de ciclos de coloração-descoloração) depende do eletrólito usado e pode alcançar 10^6 ciclos¹⁹.

III.2-EXPERIMENTAL

III.2.1-REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS.

- Lâminas de vidro para microscopia (Glass Técnica) de 1,0mm x 26mm x 76mm.
- Liga metálica In/Sn, 90/10.
- Tungstênio metálico.
- Carbonato de prolileno (Carlo Erba, pa.) purificado por destilação sob vácuo dinâmico a 0,5mbar e mantido por 12 h em contato com peneira molecular ativada.
- Perclorato de lítio (Fluka, pa), seco sob vácuo dinâmico (0,5mbar) a 140°C por 2 h.
- Acetona (Merk pa).
- Tricloroetano (Merk pa).
- Álcool etílico (Merk pa).

III.1.2-PREPARAÇÃO DE ITO.

Foram crescidos filmes de óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), ITO, sobre vidro, utilizando-se a técnica de *sputtering* reativo a partir de uma liga metálica contendo 90% de índio e 10% de estanho²⁰.

As lâminas de vidro foram submetidas a limpeza prévia por:

- lavagem com detergente e enxague.
- secagem com acetona quente sob ultrassom (3 vezes)
- tricloroetano quente sob ultrassom (3 vezes).
- acetona quente sob ultrassom (3 vezes).
- álcool etílico quente sob ultrassom (3 vezes).

III.2.3-PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.

Filmes finos de WO_3 foram crescidos sobre ITO utilizando-se a técnica de *sputtering* RF reativo, com alvo de tungstênio metálico. Utilizou-se atmosfera de deposição de $\text{Ar}+\text{O}_2$ variando-se o fluxo de O_2 durante os depósitos. As condições utilizadas durante os depósitos são mostradas

na tabela III.1.

Tabela III.1-Condições de depósito dos filmes de WO_3 . Fluxo de oxigênio (θ_{O_2}), pressão de trabalho (P_t), tempo de depósito (t_d), atmosfera de deposição (A.D.), potência (Pot.) e temperatura de depósito (T).

θ_{O_2} ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	P_t (mbar)	t_d (min)	A.D.	Pot. (W)	T (°C)
3,00	$7,0 \times 10^{-3}$	10	Ar+O ₂	100	25
3,50	"	"	"	"	"
3,75	"	"	"	"	"
4,00	"	"	"	"	"
5,00	"	"	"	"	"

Os filmes assim obtidos foram analisados comparativamente através de seus espectros de transmitância na região UV-VIS e de testes de estabilidade elétrica e óptica (700nm) pela aplicação de sucessivos saltos duplos de potencial (-0,8 a 0,2V, vs Ag/AgCl). Utilizou-se para cada amostra, o tempo de pulso necessário para observar o processo de coloração/descoloração. O melhor filme foi escolhido pelo critério de maior estabilidade e contraste óptico, e menor tempo de resposta.

III.2.4-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Para deposição do óxido de tungstênio utilizou-se o sistema BAE 250 Balzers, que é um equipamento de porte pequeno e bastante versátil, com uma câmara de deposição de 250mm de diâmetro por 400mm de altura e posição do alvo excêntrico.

O sistema comporta alvos de 2 polegadas de diâmetro com espessuras adaptáveis até 1/4 de polegada. O porta substrato é fixado a um aquecedor elétrico com possibilidade de variação na temperatura da amostra, da ambiente a 400°C. No centro e na altura do porta-substrato encontra-se o monitor de cristal de quartzo para controle da taxa de crescimento e da espessura dos filmes durante a deposição. O sistema também possui uma unidade de controle automático de pressão de trabalho (RVG40 Balzers) que injeta controladamente o gás de sputtering na câmara. O fluxo de oxigênio é medido através de um controlador de fluxo de massa (modelo 825 Edwards). A pressão de trabalho

resulta da introdução controlada destes dois gases na câmara de deposição.

A figura III.4 mostra um desenho esquemático da câmara de deposição.

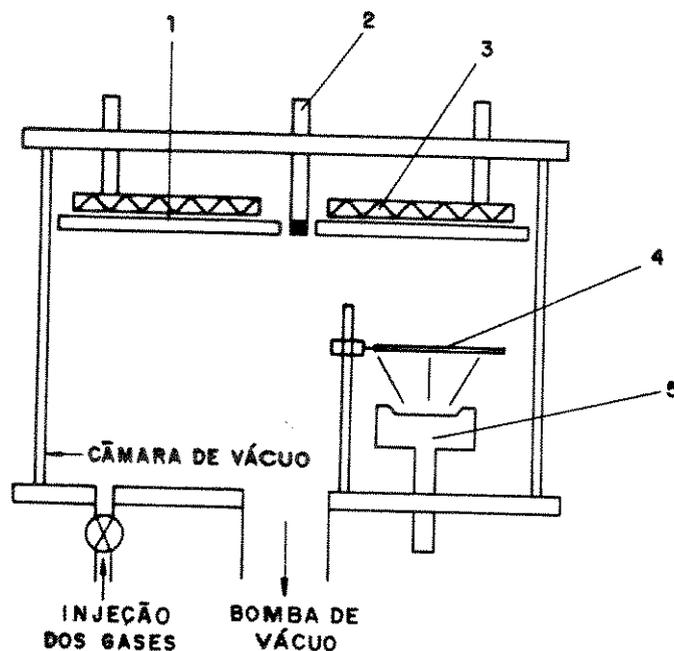


Figura III.4- Esquema da câmara de deposição: (1) Porta-substrato; (2) Monitor de espessura; (3) Resistência elétrica; (4) Anteparo; (5) Alvo.

A caracterização espectroeletroquímica dos eletrodos de WO_3 foi realizada em solução 1,0M de LiClO_4 em carbonato de propileno, utilizando-se uma cela de vidro idêntica a da figura II.3, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt . Os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio. Utilizou-se um espectrofotômetro de feixe simples (Micronal B-280) interfaceado a um microcomputador compatível PC/AT para os testes de estabilidade óptica. Usou-se um potenciostato FAC 200 A interfaceado ao mesmo computador do item II.2.7. Os espectros na região UV/VIS foram obtidos em um espectrofotômetro Beckman DU-70.

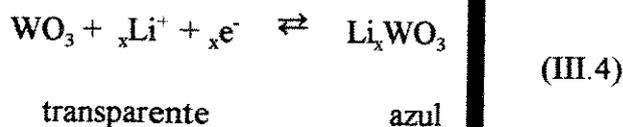
III.3-RESULTADOS E DISCUSSÃO.

III.3.1-CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.

Os eletrodos de ITO utilizados como substrato para o depósito dos filmes de WO_3 apresentaram resistência de folha de $4,2\Omega.\square$, resistividade elétrica de $1,23 \times 10^{-4}\Omega.\text{cm}^{-1}$, com transmitância no visível melhor que 87% ($0,55\mu\text{m}$).

Foje do objetivo central deste trabalho, o estudo das propriedades estruturais e morfológicas do WO_3 . Para a obtenção dos eletrodos de WO_3 com propriedades electrocromicas adequadas utilizaram-se parâmetros de depósito já estabelecidos na literatura, variando-se apenas o fluxo de oxigênio. Os melhores filmes foram escolhidos com base em testes de estabilidade elétrica e óptica, tendo sido obtidos com $\theta_{\text{O}_2}=4,0\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$. Esses filmes possuem espessura de aproximadamente 2500\AA . Estudos realizados em filmes depositados por *sputtering* a partir de um alvo de tungstênio metálico, indicam um decréscimo na velocidade de deposição quando o conteúdo de oxigênio excede 2%^{21,22}, o que é atribuído a oxidação do alvo. Variando-se o fluxo de oxigênio, foram obtidos materiais com resistividade elétrica próxima a do W metálico (fluxo de Ar puro), e apresentando propriedades dielétricas ($>3\% \text{O}_2$). Somente conteúdos de O_2 entre 3 e 6% levaram a uma composição nominal WO_{3-z} . Esses filmes apresentaram pronunciado electrocromismo. Variações do fluxo de oxigênio acarretam, portanto, mudanças nas propriedades estruturais e na estequiometria dos filmes, que estão correlacionadas com o desempenho electrocromico do material, como observado também para outros materiais como o óxido de níquel²³.

Na figura III.5 mostra-se a variação da absorbância em função do comprimento de onda e do tempo, durante uma voltametria cíclica ($10\text{mV}.\text{s}^{-1}$) entre os potenciais $-0,8$ a $0,2\text{V}$ (vs Ag/AgCl) para um filme obtido com $\theta_{\text{O}_2}=4,0\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$. A $0,2\text{V}$ o filme encontra-se oxidado, transparente, e a $-0,8\text{V}$ encontra-se reduzido (inserção de íons Li^+), azul, de acordo com a equação III.4.



Observa-se uma boa variação da absorbância em toda a faixa de comprimento de onda varrida (espectro visível e parte do infravermelho próximo).

Os espectros de transmitância a diversas polarizações encontram-se na figura III.6. A cela foi montada ao ambiente e deaerada antes e durante os experimentos. Em alguns comprimentos de onda na região do visível os ΔT entre os estados claro (0,3V, 1,9mC.cm⁻²) e escuro (-0,7V, -17,6mC.cm⁻²) são significativos, a 430nm (56%), 460nm (76%), 570nm (87%) e 700nm (84,5%). A caracterização espectroeletróquímica do material será realizada a 700nm, mesmo comprimento de onda utilizado na caracterização dos eletrodos de pPyDS.

A figura III.7 mostra a variação da transmitância de um filme (700nm) durante uma voltametria cíclica (20mV.s⁻¹). Montou-se a cela ao ambiente e manteve-se um fluxo constante de argônio durante as medidas. Na varredura catódica a corrente flui para o eletrodo de WO₃ com a formação do Li_xWO₃, azul. A transmitância óptica diminui até atingir um mínimo no pico anódico. Revertendo a varredura removemos os íons Li⁺ com a restauração da coloração rósea transparente, e a transmitância aumenta até atingir $\approx 96\%$. O processo é rapidamente reversível e pode ser repetido um grande número de vezes pela aplicação de pulsos anódicos e catódicos em sequência alternada. Percebe-se uma diferença entre os primeiros ciclos e os subsequentes (como pode ser visto na figura V.9-a), o que sugere que o desenvolvimento do efeito electrocrômico requer uma série de processos preliminares de "ativação". Tal processo é comumente encontrado em compostos de inserção de íons^[17] e deve ser descrito como uma inicial e permanente inserção de íons M⁺, os quais abrem a rota para a posterior reação de inserção/deinserção mais rápida (como poderá ser verificado para os eletrodos de WO₃ utilizados na montagem dos dispositivos no capítulo V).

Esse fato pode ser melhor exemplificado durante os testes de estabilidade elétrica e óptica, observando-se a evolução das curvas de transmitância com o tempo (figura III.8), obtidas durante a aplicação de saltos duplos de potencial de duração de 30s (-0,5 a 0,5V, vs Ag). O sistema foi montado em câmara seca e selado para as medidas no espectrofotômetro, durante as quais manteve-se um fluxo de argônio dentro da cela. Nota-se que o material é "ativado" com o uso, pela diminuição do tempo necessário para o processo de inserção dos íons (coloração) e deinserção (descoloração). Os valores das cargas relativas aos processos de oxidação e redução, dos valores da transmitância correspondentes e das η , encontram-se na tabela III.2.

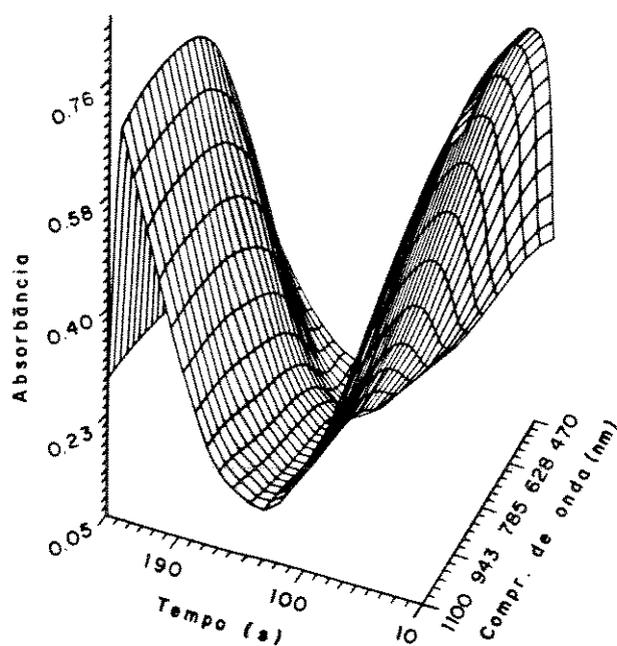


Figura III.5-Variação da absorbância em função do comprimento de onda e do tempo, durante uma voltametria cíclica ($10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) entre os potenciais $-0,8$ a $0,2\text{V}$ (vs Ag/AgCl).

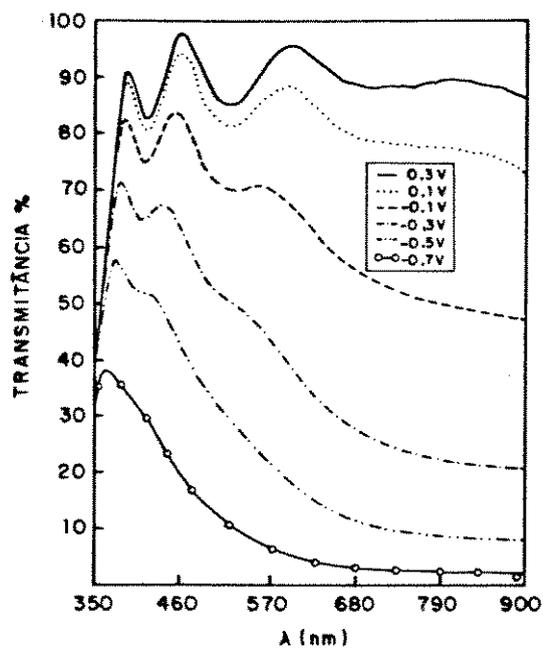


Figura III.6-Espectros de transmitância a diversas polarizações, para um eletrodo de WO_3 .

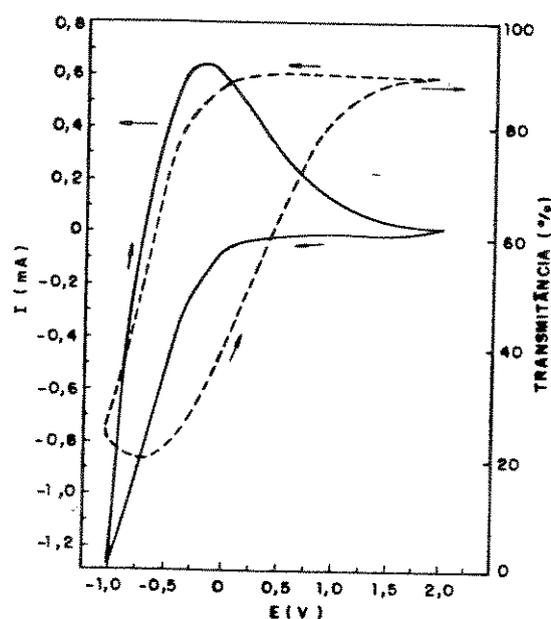


Figura III.7-Variação da transmitância (700nm) de um eletrodo de WO_3 durante uma voltametria cíclica ($20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), de 2 a 1V (vs Ag/AgCl).

Tabela III.2-Valores periódicos da Q_o , Q_r , T_f , T_i , ΔT (700nm) e η , obtidos durante a aplicação de saltos duplos de potencial.

n° de sdp	Q_o ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_r ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	T_f (%)	T_i (%)	ΔT	η ($\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)
1	3,7	3,8	89	52	37	64
100	4,0	4,4	84	48	36	58
300	4,4	4,2	82	48	35	57
500	4,4	4,2	84	45	39	65

Da tabela observa-se que as cargas relativas ao processo de oxidação e redução aumentam nos primeiros 100 pulsos, mantendo-se praticamente estáveis posteriormente, o que também indica "ativação" do filme. A eficiência electrocrômica (η) a 700nm é de $\approx 65\%$. Valores semelhantes foram observados para a inserção de H^+ em filmes de WO_3 obtidos por *sputtering* d.c. ($76\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ a 550nm) e por *sputtering* RF ($42\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ a 650nm)¹⁷. Os valores obtidos neste trabalho encontram-se dentro do esperado. Calculou-se também a eficiência electrocrômica parcial depois da "ativação" de um filme.

Aplicaram-se pulsos de potencial em intervalos de 0,1V, de 0,3 a -1,0 V (vs Ag/AgCl). As eficiências parciais para o processo de oxidação e redução do material encontram-se na figura III.9. Na etapa de redução obtém-se os maiores valores. Estes valores estão dentro do esperado, entretanto, em ambos os processos, a $\sim -0,5V$, encontrou-se um valor extremamente alto de $700C^{-1}.cm^2$. Pode-se atribuir o fato, a ocorrência brusca de alteração de cor a esse potencial, consumindo uma quantidade de carga pequena. Não encontraram-se valores similares na literatura.

A variação da transmitância com o tempo, em circuito aberto (memória óptica) da forma oxidada e reduzida são mostradas na figura III.10. A forma clara (oxidada) possui excelente memória óptica (depois de 24h apresenta a mesma carga inicial). A forma escura (reduzida) apresenta boa memória óptica tendo perdido apenas 7% da carga em 72h).

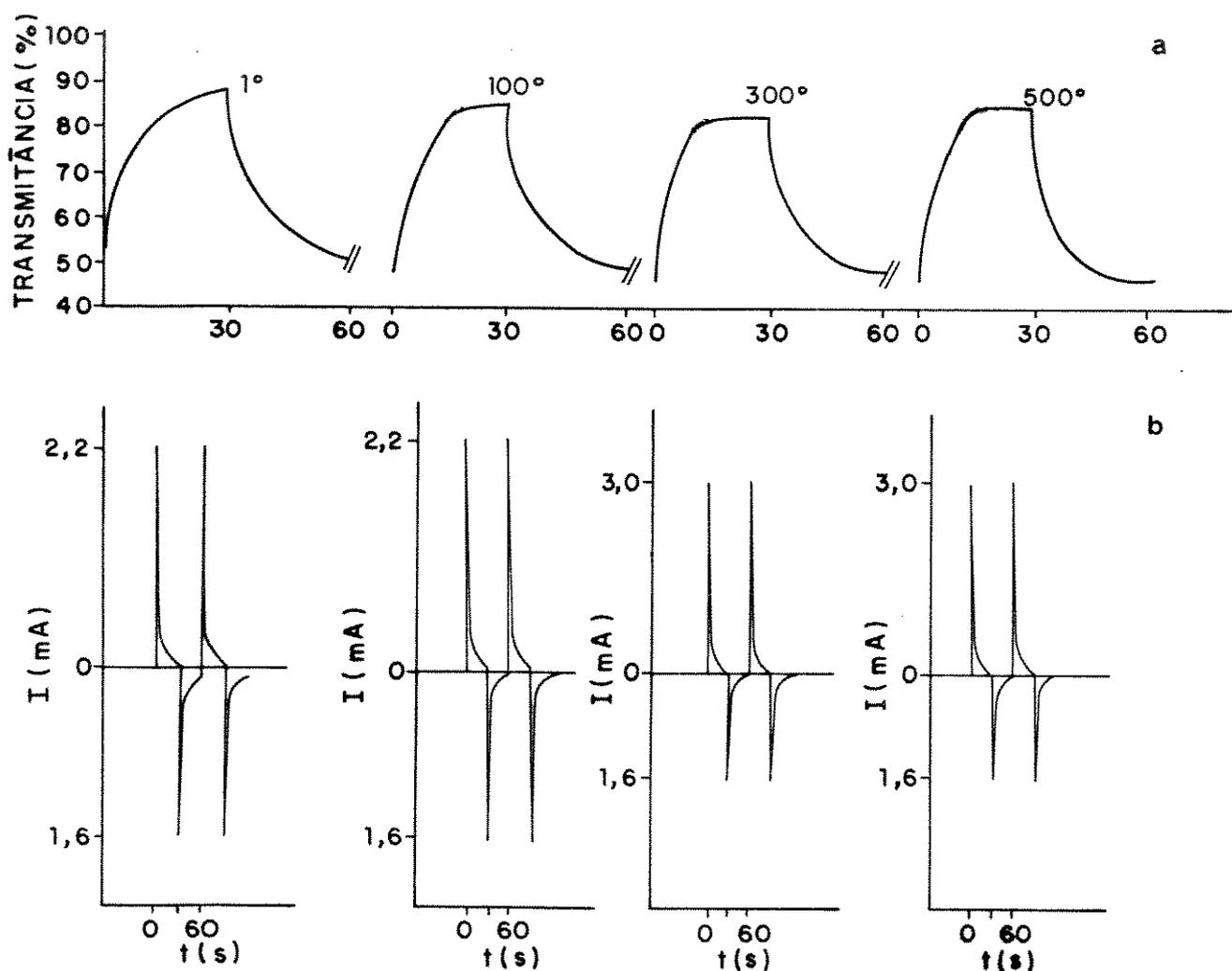


Figura III.8- Variação: (a) da transmitância com o tempo obtida durante a aplicação de saltos duplos de potencial nos eletrodos de WO_3 ($-0,5V/30s$ a $0,5V/30s$, vs Ag), e (b) da resposta elétrica com o tempo durante os saltos duplos de potencial.

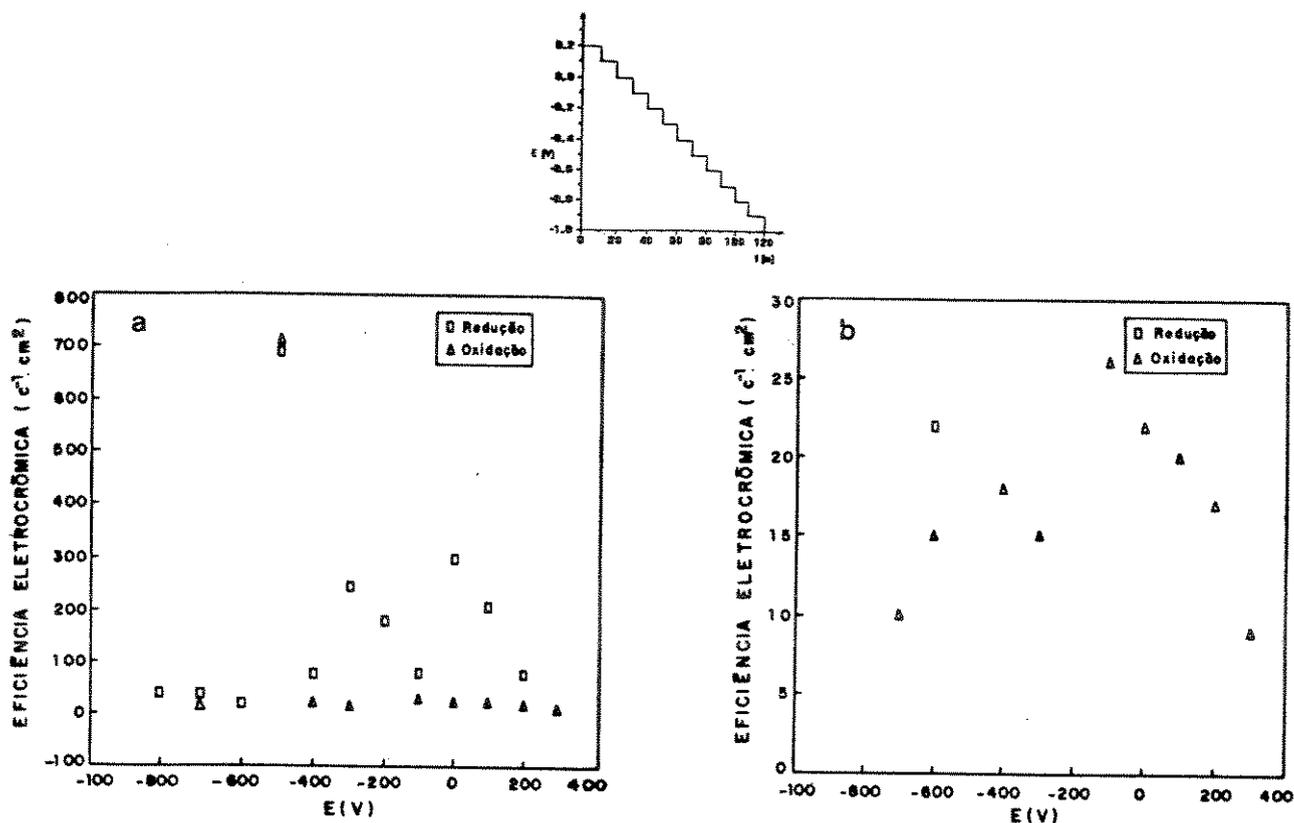


Figura III.9-(a)Eficiências electrocrômicas parciais (intervalos de potencial de 0,1V) para o processo de oxidação (η_{ox}) e redução (η_{re}) de um eletrodo de WO_3 e (b) ampliação de (a) na faixa de 0-30 $C^{-1}.cm^2$.

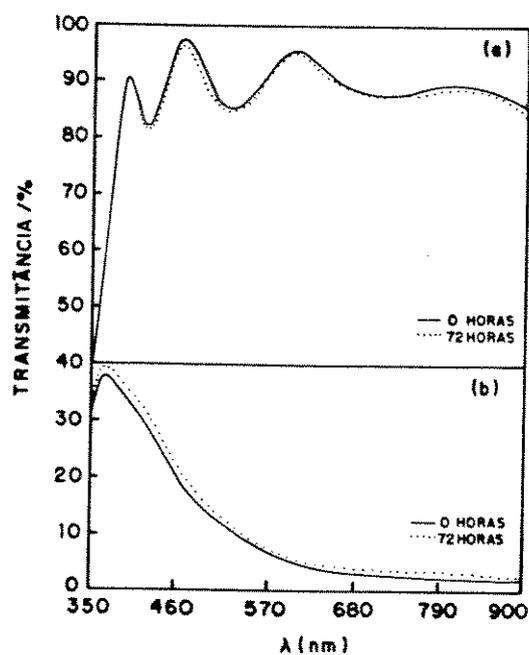


Figura III.10-Variação da transmitância com o tempo em circuito aberto (memória óptica), da forma (a)oxidada e (b)reduzida de um eletrodo de WO_3 .

III.4-CONCLUSÕES.

Obtiveram-se reprodutivelmente filmes finos de WO_3 sobre ITO, utilizando-se a técnica de *sputtering* reativo assistido por rádio frequência. Os filmes apresentaram boas características electrocrômicas, tais como memória óptica da forma clara e escura prolongada, boa eficiência electrocrômica, bom contraste cromático na região do espectro visível e infravermelho próximo e boa estabilidade elétrica e óptica.

O processo electrocrômico nos eletrodos de WO_3 ocorre na mesma faixa de potencial que o processo equivalente no pPyDS. Essa característica do material associada ao processo redox inverso ao do pPyDS, o habilita a ser utilizado como eletrodo complementar na montagem de um dispositivo electrocrômico com o referido polímero condutor. As características do eletrodo de WO_3 podem possibilitar a alteração da cor do dispositivo com uma variação de potencial pequena.

- 1.C.G. Granqvist, *Phys. Thin Films*, **17** (1993) 301.
- 2.S.K. Deb, *Appl. Opt. Suppl.*, **3** (1969) 192.
- 3.P. Baudry, M.A. Aegerter, D. Deroo e B. Valla, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 460.
- 4.T. Meisel e R. Braun, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1992**, 1728.
- 5.J. Berkowitz, W.A. Chupka e M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 85.
- 6.D. Davazoglou, A. Donnadiou, R. Foucarde, A. Hugot-LeGoff, P. Delichere e A. Perez, *Rev. Phys. Appl.*, **23** (1968) 265.
- 7.D. Davazoglou, G. Leveque e A. Donnadiou, *Solar Energy Mater.*, **17** (1988) 379.
- 8.D. Craigen, A. Mackintosh, J. Hickman e Dk. Colbow, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 1529.
- 9.J. Zhang e K. Colbow, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1013.
- 10.Referência 1, pág.315.
- 11.P. Delichere, P. Falaras, M. Froment, A. Hugot-LeGoff e B. Agius, *Thin Solid Films*, **161** (1988) 35.
- 12.T. Ohtsuka, N.Goto e N. Sato, *J. Electroanal. Chem.*, **287** (1990) 249.
- 13.H. Unuma, K. Tonooka, Y. Suzuki, T. Furusaki, K. Kodaira e T. Matsushita, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986) 1248.
- 14.M.A. Habib, S.P. Maheswari e M.K. Carpenter, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 203.
- 15.T. Nanba, Y. Nishiyama e I. Yasui, *J. Mater. Res.*, **6** (1991) 1324.
- 16.J.L. Vossen e W. Kern (eds.), "Thin Film Process II", Academic Press, San Diego (1991), pág.177.
- 17.C.G. Granqvist e G.A. Niklasson, apost. "Thin Film Technology", Phys. Dept./Chalmers Univ. of Techn. Goteberg (1992), pág. 34.
- 18.K. Bange e T. Gamble, *Adv. Mater.*, **3** (1990) 10.
- 19."Applications of Electroactive Polymers", B. Scrosati (Ed), Chapman & Hall, Great Britain, 1993, pág. 254.
- 20.A. Lourenço, Tese de Mestrado, "Óxido de índio-estanho (ITO), preparação e caracterização", Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1993, pág. 16.
- 21.H. Kaneko, F. Nagao e K. Miyake, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 510.
- 22.H. Akram, M. Kitao e S. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 4364.
- 23.M.C.A. Fantini e A. Gorenstein, Livro de Resumos do XVII E.N. de Física da Matéria Condensada, Caxambú, Brasil, 1994.

CAPÍTULO IV

ELETRÓLITO SÓLIDO

IV.1-INTRODUÇÃO.

Uma característica indispensável para a utilização dos dispositivos eletrocromicos é a possibilidade de montá-los em configuração sólida e em camadas finas. Nesse contexto está subentendido o estudo dos eletrólitos sólidos. A resposta a essa necessidade é dada pelos polímeros condutores iônicos, que são conhecidos a 20 anos e têm sido intensamente estudados.

Esse tipo de material foi primeiramente estudado por Wright e cols.¹, entretanto o reconhecimento de seu potencial na aplicação prática em sistemas eletroquímicos e, muito do seu desenvolvimento inicial, devem-se a Armand e cols.² Os eletrólitos poliméricos são complexos de sais metálicos e polímeros de alto peso molecular que contêm heteroátomos solvatantes (O,N,S). Para atuar como bom hospedeiro, um polímero (ou a parte ativa de um copolímero) deve apresentar no mínimo três características: (i)átomos ou grupos doadores de elétrons para formar ligações coordenadas com cátions; (ii)barreiras de energia baixas de rotação de ligação; e (iii)distância adequada entre os centros de coordenação, pois a formação de ligações iônicas intrapolímero parece ser importante. Para ser de interesse tecnológico um eletrólito deve possuir condutividade na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} S.cm⁻¹, à temperatura ambiente. Um exemplo clássico de eletrólito polimérico é o formado pela dissolução de um sal metálico alcalino no poli(óxido de etileno), PEO. Nesse caso, o cátion se liga ao heteroátomo (oxigênio) por uma ligação do tipo eletrostática, estabilizando o sistema PEO-MX².

Os eletrólitos poliméricos são semi cristalinos, com diversos graus de cristalinidade dependendo do polímero, sal e condições de preparação. Originalmente a condutividade iônica foi considerada como se estivesse ocorrendo em retículos cristalinos regulares. Atualmente é conhecido que tais fases atuam como isolantes elétricos e que o transporte de íons ocorre principalmente nas regiões amorfas³. A mobilidade iônica do eletrólito polimérico é interpretada como um mecanismo de "salto" de cátion entre os sítios de coordenação. Portanto, o movimento do cátion M⁺ no eletrólito polimérico ocorre em função do fenômeno de relaxação estrutural e flexibilidade da cadeia polimérica⁴.

Geralmente, o sistema PEO-MX apresenta natureza polifásica, constituído de uma fase cristalina rica no sal MX e uma fase amorfa contendo o sal MX dissolvido. Na fase cristalina a cadeia polimérica é rígida e os íons permanecem bloqueados em sua posição de equilíbrio. Somente acima da temperatura de transição (Tg), a cadeia polimérica adquire flexibilidade suficiente para permitir o salto iônico entre os sítios de coordenação, indispensável para assegurar a condutividade elevada⁵.

A condutividade iônica cresce de várias ordens de grandeza acima de 60°C para o complexo

PEO-LiClO₄. Acima dessa temperatura o componente polimérico comporta-se como um solvente não aquoso dissolvendo o componente salino. O sólido mantém as suas características mecânicas, devido a ligações inter e intra-cadeia e elevada viscosidade⁶.

Ao lado da temperatura, concentração do sal, do tipo de cátion e de ânion, outro fator que afeta drástica e incontrolavelmente a condutividade desses sistemas é a presença de água. Chandra e cols.⁷ registraram um aumento maior que três ordens de magnitude na condutividade iônica do sistema NH₄ClO₄-PEO a ~30°C como uma função da umidade. Muitos dos sais utilizados são higroscópicos, sendo necessário eliminar completamente a água presente para evitar a destruição do anodo em aplicações como baterias de lítio. Entretanto, em aplicações como janelas electrocrômicas, onde o Li está ausente, a presença de água não representaria problema. Também, para a produção em grande escala em planta piloto, a baixos custos, processos para a remoção de água não seriam convenientes.

Janelas electrocrômicas e visores devem ser produzidos em configurações especiais, tais como em filmes finos ou estruturas miniaturizadas, nas quais as celas devem possuir não mais que 20-100µm. Problemas associados com o escape de líquidos inflamáveis, corrosivos e tóxicos devem ser evitados. Os eletrólitos poliméricos são também adequados para essas aplicações por formarem bons contatos interfaciais com eletrodos e serem capazes de relaxar elasticamente quando sob tensão. A essas características soma-se a facilidade de processá-los e manufaturá-los utilizando planta de produção contínua.

Um eletrólito que preenche esses requisitos foi empregado recentemente na construção de um protótipo de janela electrocrômica, baseada na poli(anilina) e azul da prússia⁸. O sistema eletrólito foi composto de LiClO₄ e do elastômero poli(epicloridrina-co óxido de etileno), PEP, comercializado com o nome de Hydrin-C. Estudos realizados com o eletrólito mostraram que um máximo de condutividade (10^{-5} S.cm⁻¹) é alcançado a uma fração molar do sal de 0,06, tendendo a estabilização a frações maiores. Neste trabalho utilizou-se o mesmo sistema. Realizaram-se apenas medidas de condutividade em função da temperatura, e verificou-se a influência da presença de água na condutividade do material. Tais estudos foram realizados por medidas de impedância electroquímica, técnica que permite determinar a condutividade do polímero e os parâmetros envolvidos na transferência eletrônica.

A espectroscopia de impedância consiste em determinar a impedância de um sistema várias frequências de excitação. A impedância é uma grandeza vetorial e, pode ser representada por um número complexo. Sobre a cela em medida é imposta uma diferença de potencial que varia senoidalmente no tempo, medindo-se a corrente instantânea gerada. A relação entre a diferença de

potencial e a intensidade de corrente fornece o módulo da impedância, enquanto a fase da impedância é dada pela defasagem entre as duas ondas⁹. Se a diferença de potencial é suficientemente pequena, é possível representar qualquer um dos fenômenos que ocorrem por elementos de circuitos elétricos discretos.

Aos processos de migração no seio do polímero é associada uma resistência R_b , ao acúmulo de carga da dupla camada na superfície do polímero é associado um capacitor C_{dl} , e aos fenômenos de transferência de carga na interfase, uma resistência R_{ct} . Um elemento de Warburg W , considera os fenômenos difusivos, e à capacitância farádica do eletrodo é associada a um capacitor C_L .

A representação gráfica dos espectros de impedância registrados nesta tese é a de Nyquist, onde o negativo da componente imaginária da impedância é apresentado em função da componente real, para cada frequência de excitação.

IV.2-EXPERIMENTAL.

IV.2.1-REAGENTES UTILIZADOS.

-poli(epicloridrina-co óxido de etileno), Hydrin-C (Zeon chemicals, Inc.), dissolvido em clorofórmio e precipitado com álcool etílico, três vezes.

-tetrahydrofurano (Carlo Erba, pa), mantido durante uma semana com LiAlH_4 . Depois da remoção do LiAlH_4 destilou-se o solvente sob fluxo de Ar, na presença de Li. Conserva-se o solvente com tiras de Li (4cm x 2 cm), no escuro e em câmara seca.

-perclorato de lítio (Fluka), seco por quatro horas em estufa sob vácuo dinâmico, a 0,5mbar e a 140°C . Armazena-se o reagente na câmara seca.

IV.2.2-EQUIPAMENTOS E CELA UTILIZADOS NAS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.

Utilizou-se para as medidas de impedância eletroquímica, um potenciostato/galvanostato EG & P.A.R. mod 273 e um analisador de resposta em frequência Schlumberger modelo Solartron 1255 HF, interfaciados a um computador mediante placa GPIB 488. Um esquema do equipamento encontra-se na figura IV.1.

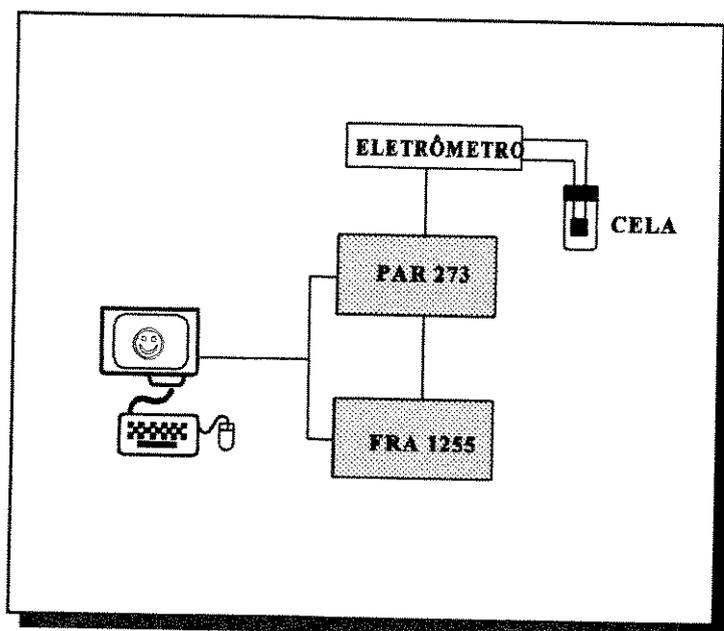


Figura IV.1- Esquema da aparelhagem utilizada nas medidas de impedância^[48].

Para as medidas de condutividade do eletrólito polimérico utilizaram-se celas de latão e Teflon com eletrodos bloqueantes de aço inox (nos quais não ocorre reação eletroquímica), de acordo com a figura IV.2.

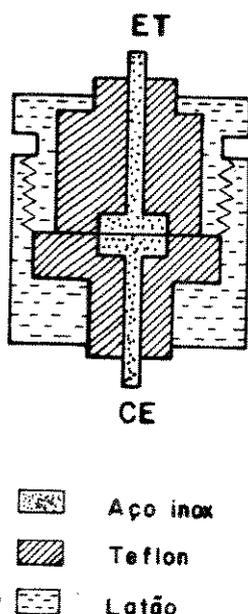


Figura IV.2- Cella a dois eletrodos para as medidas elétricas com eletrólito sólido. CE=contra eletrodo; ET=eletrodo de trabalho.

IV.2.3-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CARACTERIZAÇÃO.

Prepararam-se, em câmara seca, soluções da PEP (0,2g/10ml) e perclorato de lítio (fração molar=0,06) em THF. Escolheu-se a fração molar de lítio com base em estudos anteriores com esse material⁸, de modo que $n=[O]/[Li^+]=15,4$. Preparou-se a mesma solução ao ambiente, com reagentes mantidos ao ambiente e $LiClO_4$ não tratado.

Filmes finos do eletrólito (cerca de $30\mu m$) foram depositados por *casting* entre os eletrodos de aço inox ($A=0,785cm^2$). Essas celas foram vedadas sob atmosfera de argônio ($H_2O < 40ppm$) em um recipiente de vidro, na câmara seca. Antes das medidas de impedância, as celas foram termostatizadas por uma hora para permitir o equilíbrio térmico nas temperaturas em estudo. Prepararam-se amostras fora da câmara seca, com o eletrólito assim também preparado. Quando necessário realizou-se a adição de água bidestilada ao eletrólito (sob agitação) com uma microseringa.

Utilizou-se nas medidas de impedância, o campo de frequência 1,0 a $10^5 Hz$. Os espectros foram tratados com um programa de tratamento de dados para obter as características do circuito equivalente correlacionado.

Para obtenção do espectro de transmitância depositou-se por *casting* um filme da amostra (cerca de 30 μ m) sobre ITO. Utilizou-se o espectrofotômetro HP 8452.

Obtiveram-se espectros infravermelhos sobre ITO, de filmes preparados ao ambiente e secos em dessecador, sob vácuo. Utilizou-se o espectrofotômetro iv Perkin Elmer 1600.

IV.3.1-RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os espectros de impedância obtidos a várias temperaturas são mostrados na figura IV.3 (a), e são associados, nas temperaturas mais baixas, a um elemento de circuito típico de uma cela com eletrodos bloqueantes $(R_b C_b) C_d$, (b). Os fenômenos associados a cela são um ramo $R_b C_b$ em paralelo, devido ao transporte iônico no interior do material (R_b) contemporâneo à polarização do próprio material (C_b), em série com uma capacitância associada à interface entre eletrodo e eletrólito (C_d).

Quando a R_b é muito grande (material muito resistivo), segundo a relação $W_{\max} R_b C_b = 1$, pode-se observar um semi-círculo definido. Este semi-círculo está presente nos espectros de impedância do PEP/LiClO₄ a 25°C. Quando a temperatura da cela é aumentada sistematicamente, o W_{\max} desloca-se gradualmente para fora do campo de frequência analisado, e os dados passam a ser tratados com um semi-círculo $R_b C_d$. Para considerar-se o desvio da idealidade, as capacidades foram substituídas por elementos de fase constante Q, com $Z_Q(\omega) = [Y_0(j\omega)^n]^{-1}$. A 25°C a R_b é $3,17 \times 10^5$ e a 80°C é $2,34 \times 10^2 \Omega$.

O gráfico de condutividade em função da temperatura do inverso da temperatura para os filmes preparados em condições anidras é mostrado na figura IV.4. Observa-se que a condutividade alcança valores da ordem de 10^{-6}S.cm^{-1} somente a temperaturas de 80°C. Resultados similares foram obtidos por S. Yamashita e cols.¹⁰, no estudo de copolímeros de epícloridrina e óxido de etileno (48mol%), porém com relação [Li]/[-O-]=3,0. Tais valores são também semelhantes aos obtidos para o PEO.

O sistema PEP-LiClO₄ preparado ao ambiente, apresenta condutividade específica, $\sigma_e \sim 5 \times 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$ ^[8]. Os espectros de impedância do eletrólito preparado ao ambiente, a 25°C e 70°C, são mostrados na figura IV.5. As R_b são $4,7 \times 10^2$ e $1,5 \times 10^1 \Omega$, e as $\sigma_e = 7,3 \times 10^{-6}$ e $2,2 \times 10^{-4} \text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. Todas as soluções preparadas nessas condições, a temperatura ambiente apresentaram σ_e da ordem de 10^{-6}S.cm^{-1} .

Processos de hidratação de eletrólitos poliméricos são conhecidos e estudados, uma vez que alguns dos sais mais utilizados são higroscópicos. Huq e cols.¹¹ observaram um aumento de quatro ordens de grandeza na condutividade para PbCl₂ dissolvido em PEO ($3,4 \times 10^{-10}$ para $5,0 \times 10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$, a 22°C) com a exposição ao ar por 10h, com a condutividade retornando ao seu valor original depois da secagem. Outro processo de hidratação/desidratação reversível foi observado para CoBr₂ dissolvido em PEO, onde a condutividade aumenta por várias ordens de grandeza na hidratação¹². Estudos de NiBr₂ em PEO mostraram que dois tipos de água estão presentes: mais fortemente ligadas,

correspondendo a água no complexo Ni(II).6H₂O, e a água mais fracamente ligada^{12,13}. No total, uma dessas amostras hidratada pode incorporar cerca de 30 moléculas de água por cátion. A condutividade nesse sistema aumenta de até dez ordens de grandeza. Estudos de infravermelho e difração de raios-x do processo de hidratação no sistema do eletrólito polimérico M(CF₃SO₃)₂PEO_n, com M=Pb, Zn e Ni, puderam levar a identificação de vários fatores, cada um dos quais poderia causar um aumento de condutividade com a hidratação: (i) produzem-se íons livres, aumentando o número de portadores de carga, (ii) o cátion hidratado possui uma interação mais fraca com o PEO, resultando em maior mobilidade, (iii) o cátion hidratado possui efeito plastificante; a interação entre os cátions e os oxigênios do éter no PEO é enfraquecida, causando maior mobilidade da cadeia, e (iv) a água destrói qualquer componente cristalino (baixa condutividade) presente, aumentando a quantidade de componentes amorfos, que são as regiões condutoras¹⁴.

Diante dessas evidências, atribui-se a maior condutividade, a temperatura ambiente, apresentada pelo sistema PEP-LiClO₄ preparado fora da câmara seca, à presença de água no sal. Obteve-se espectros infravermelho para um filme de PEP e um filme de PEP-LiClO₄ preparados ao ambiente da maneira já descrita. Como mostrado na figura IV.6 pela sobreposição dos espectros das duas amostras, a amostra contendo o sal apresenta a banda de absorção do estiramento -OH a 3524 cm⁻¹, mais pronunciada, indicando a presença de água.

Realizou-se ainda uma tentativa de reproduzir a σ_e do sistema preparado ao ambiente (sem a secagem prévia do sal), partindo de uma solução do eletrólito preparado em câmara seca, e adicionando sistematicamente água. Foram analisadas amostras em duplicata, (a) e (b). Os resultados obtidos são mostrados na tabela IV.1. Como pode ser observado, a adição de até 21 μ l de H₂O/10ml de THF ao sistema, aumenta a σ_e de pelo menos uma ordem de grandeza, entretanto, as σ_e não são reproduzíveis.

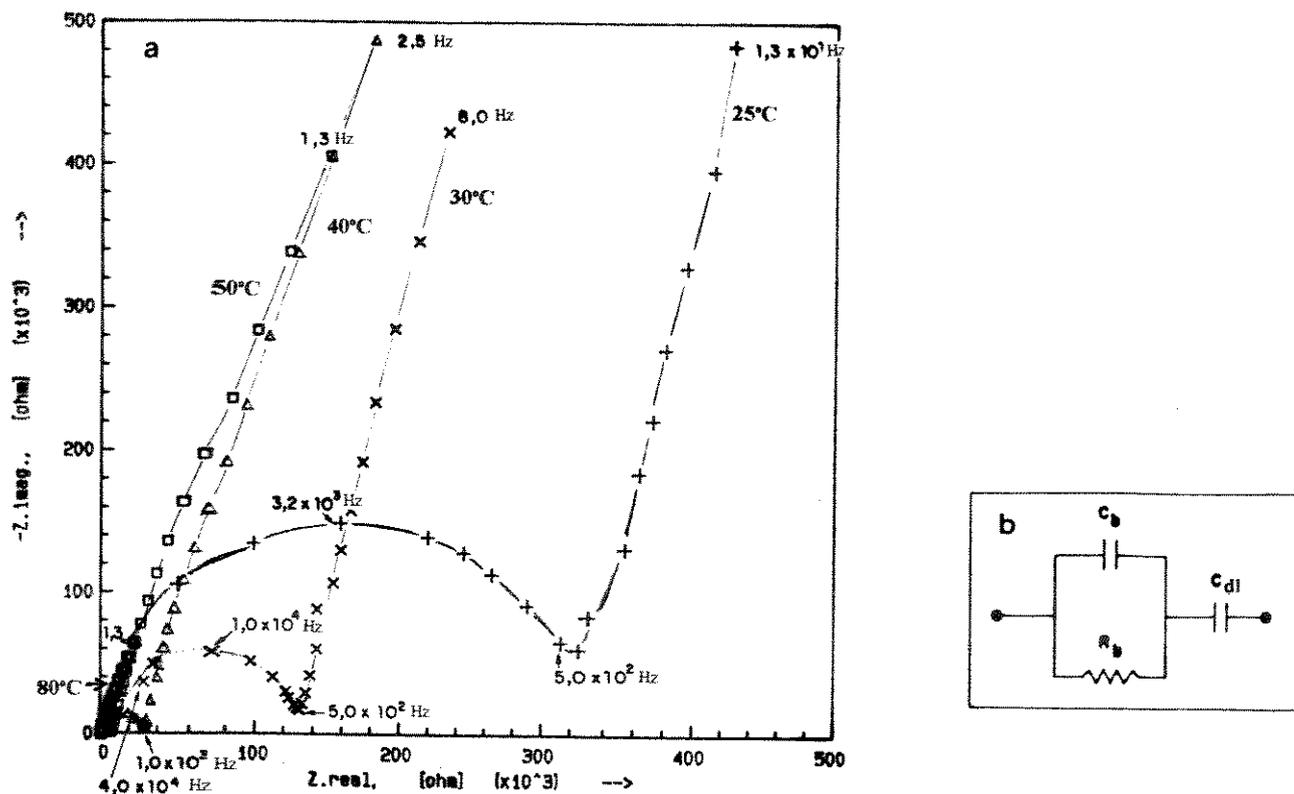


Figura IV.3-(a) Espectros de impedância em função da temperatura, para filmes de PEP-LiClO₄ depositados entre eletrodos bloqueantes; (b) circuito equivalente associado aos espectros obtidos a baixas temperaturas.

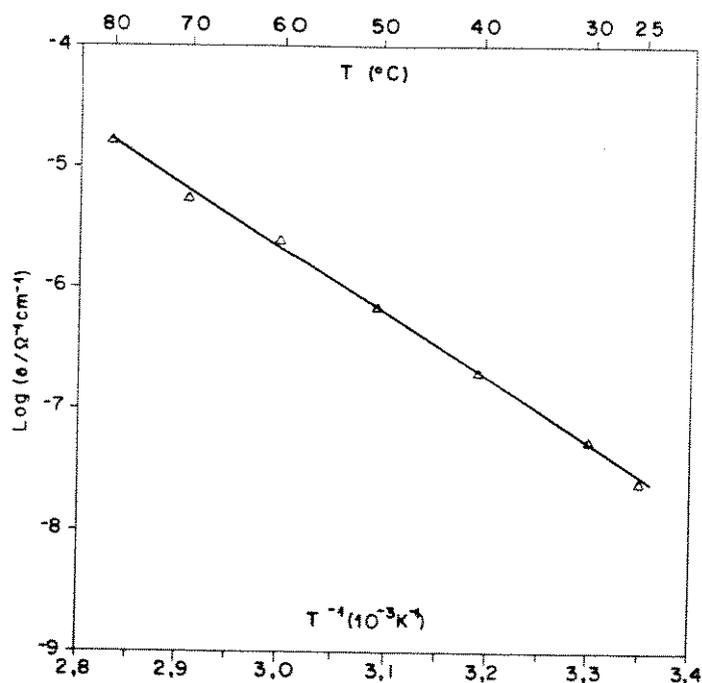


Figura IV.4-Gráfico da condutividade específica em função da temperatura, para filmes de PEP-LiClO₄ preparados em condições anidras.

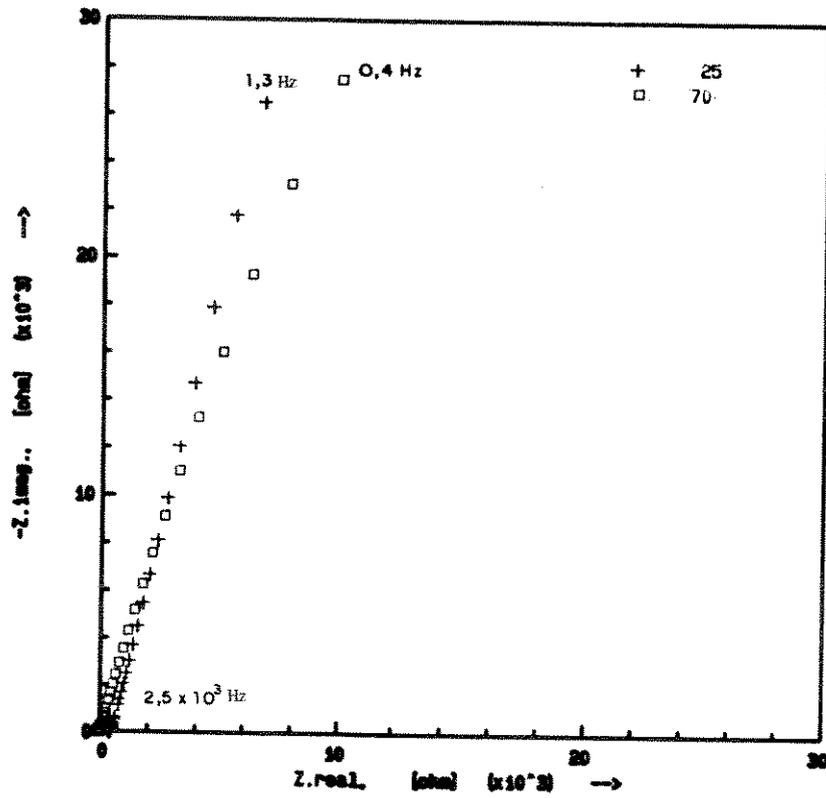


Figura IV5-Espectros de impedância de filmes de PEP-LiClO₄ preparados ao ambiente a 25°C e 70°C.

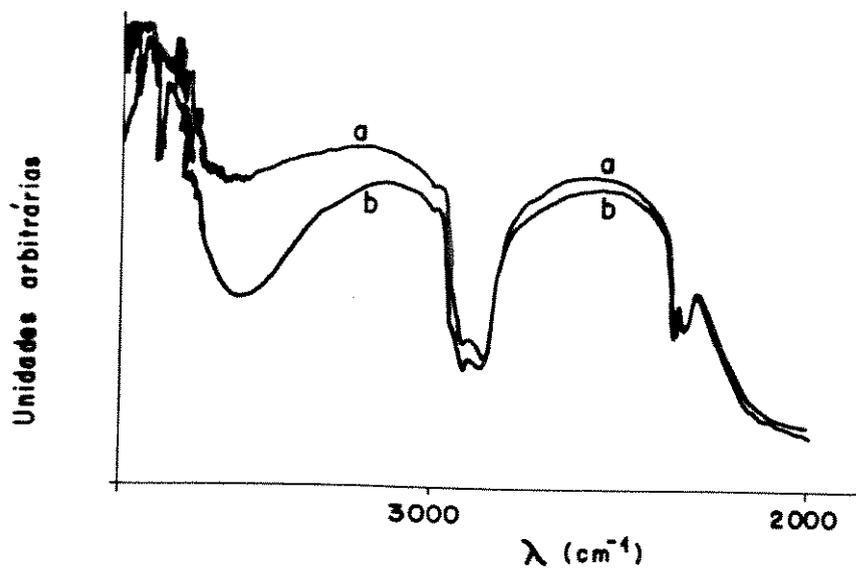


Figura IV.6-Espectros infravermelho de filmes de: (a) PEP e (b) PEP-LiClO₄.

Tabela VI- Conteúdo de água adicionado à solução do eletrólito, em função da σ_e , para as amostras (a) e (b).

conteúdo de água (μl de $\text{H}_2\text{O}/10\text{ml}$ de THF)	$\sigma_{e(a)}$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{e(b)}$ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
0	$6,6 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-8}$
7,5	$6,2 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$
14	$6,9 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-7}$
21	$5,6 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$
28	$3,0 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-8}$

Filmes ($\sim 30\mu\text{m}$) de PEP- LiClO_4 depositados sobre ITO apresentam transparência de $\sim 100\%$ tanto na região do espectro visível, quanto na região analisada do infravermelho próximo.

IV.4-CONCLUSÕES.

O eletrólito sólido PEP- LiClO_4 preparado em câmara seca apresenta a 25°C condutividade da ordem de $10^{-8}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, a qual é dependente da temperatura. Quando preparado ao ambiente, sem secagem prévia do sal, obtem-se reprodutivelmente condutividades da ordem de $10^{-6}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, sendo esse aumento de condutividade atribuído à presença de água no sistema, provavelmente proveniente do sal ($\text{LiClO}_4.3\text{H}_2\text{O}$). O eletrólito apresenta transmitância de 100% no espectro visível.

Como no presente trabalho, pretende-se utilizar o eletrólito na montagem de um dispositivo electrocrômico, a presença de traços de água não deve afetar, a princípio, a estabilidade do sistema. No caso de utilização em baterias de Li, a presença de água deve ser eliminada. Estudos que preveem essa possibilidade estão sendo realizados com o polímero.

Devido a suas características ópticas e elétricas, o eletrólito sólido é adequado para a utilização em dispositivos electrocrômicos.

- 1.D.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer*, **14** (1973) 589.
- 2.P.G. Bruce e C.A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 3187.
- 3.C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11** (1983) 91.
- 4.J.M.G. Cowie e S.H. Cree, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **40** (1989) 85.
- 5.B. Scrosati e M. Mastragostino, Publicação Interna.
- 6.M.A. Ratner e D.F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 109.
- 7.S. Chandra, S.A. Hashmi e G. Prasad, *Solid Stat Ionics*, **40/41** (1990) 651.
- 8.E.A.R. Duek e M-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **4** (1994) 287.
- 9.P.G.Bruce, Electrical Measurements on Polymer Electrolytes, in: J.R. MacCallum e C.A. Vincent(eds), "Polymer Electrolyte Reviews-1", Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Inglaterra, 1987, pág. 237.
- 10.S. Kohjiya, T. Horiuchi e S. Yamashita, *Electrochimica Acta*, **37** (1992) 1721.
- 11.R. Huq, G. Chiodeli, P. Ferloni e A. Magistris, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 364.
- 12.R. Huq, M.A. Saltzberg e G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1260.
- 13.R. Huq e G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 524.
- 14.A. Wendsjo, O. John e J. Lindgren, *Polymer*, **34** (1993) 2249.

CAPÍTULO V

MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS EM CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA E SÓLIDA.

V.1-INTRODUÇÃO

Normalmente, o tempo necessário para passar de uma invenção ou descoberta a sua comercialização é longo. Para o laser, fita magnética e cópias xerox foi de aproximadamente 20 anos, enquanto que para a fusão nuclear prevê-se 100 anos. Dentro dessa perspectiva, um novo polímero necessita de cerca de 10 anos para a sua comercialização.

Os polímeros intrinsecamente condutores têm sido estudados desde 1967, sendo que na última década a ênfase desses estudos foi voltada a suas potenciais aplicações tecnológicas, em especial em baterias^{1,2,3}, dispositivos semi-condutores (junções p-n)⁴, sensores⁵, catálise⁶, usos medicinais⁷, músculos e nervos artificiais⁸. Em 1992 alguns desses polímeros já eram utilizados em escala industrial, na fabricação de capacitores, proteção eletromagnética, controle anti-estático, membranas de separação de gases, óptica não linear, baterias recarregáveis, sensores e dispositivos eletrocromáticos⁹. Como dispositivos eletrocromáticos, são produzidos, por exemplo, espelhos retrovisores para automóveis, cujo princípio de funcionamento é a reflexão da luz. Entretanto, ainda não foram comercializadas janelas eletrocromáticas. Uma janela eletrocromática, como já comentado, é um dispositivo que permite a modulação eletroquímica direcionada da transmissão de luz, sendo que o sistema inteiro deve ser transparente na região do visível. Essas janelas mudam de cor com a aplicação de uma voltagem e devem ser controladas automaticamente pelo uso de um sensor de temperatura dentro do edifício, e um sensor de luz do lado de fora.

O estudo de janelas eletrocromáticas pode ser enquadrado no campo amplo da pesquisa de novos materiais para economia energética, seja para o controle da luminosidade do ambiente ou para a redução da dispersão térmica do recinto. Na figura V.1(a) é mostrada a densidade de energia solar irradiada que atinge a superfície terrestre, em função do comprimento de onda. Os mínimos presentes no infravermelho próximo devem-se aos gases da atmosfera terrestre e o máximo da densidade de energia permanece na região do visível. Em (b) apresenta-se o histograma que mostra a subdivisão da densidade de energia solar que atinge a superfície terrestre nas diversas regiões espectrais (320-400nm-ultravioleta, 400-700nm-visível e 700-2500nm-infravermelho próximo). Dessa figura, nota-se que, embora restrita a uma faixa de comprimentos de onda menor, a porcentagem de energia transmitida no visível é similar àquela transmitida no infravermelho próximo. Baseado nessa observação, torna-se desejável que uma janela eletrocromática transmita luz tanto no visível (para controle térmico e luminoso) quanto no infravermelho próximo (controle térmico).

As características específicas de qualquer dispositivo devem ser projetadas segundo a região geográfica na qual a janela deve ser instalada. Nos climas tropicais é importante poder controlar a região visível do espectro solar, mantendo baixa a transmissão da radiação infravermelha que é a parte do espectro responsável pelo aquecimento. Nos climas temperados, o aquecimento dos ambientes no inverno pode ser favorecido deixando-se passar todo o espectro, enquanto que no verão um bom controle sobre toda a radiação solar pode reduzir o uso de condicionadores de ar.

Os climas frios são caracterizados por baixa irradiação solar e a radiação infravermelha deve ser sempre bem aproveitada para o controle do aquecimento do ambiente, enquanto que o controle dinâmico pode ser limitado a radiação visível. Nesse clima, surge a necessidade de fazer funcionar o dispositivo também a temperaturas baixas, sendo necessária a utilização de eletrólitos poliméricos com elevada condutividade a tais temperaturas.

Em termos de espectro visível, o processo de mudança de cor deve ser reversível e manter-se inalterado durante o maior tempo possível. O tempo de vida e de resposta óptica de um dispositivo pode variar de acordo com a aplicação. Uma janela eletrocromica, por exemplo, deve ser estável a 10^4 pulsos de potencial com resposta óptica compreendida entre 0,5 a 10 s. Já, dispositivos de visualização devem ser estáveis por 10^5 pulsos de potencial, com resposta compreendida entre 10^{-1} e 1s.

Alguns protótipos de janelas eletrocromicas foram idealizados^{10,11,12}. De Paoli e cols. construíram dispositivos utilizando materiais eletrocromicos complementares de um copolímero de polianilina e borracha nitrílica com WO_3 ⁽¹³⁾ e polianilina com azul da prússia¹⁴, ambos em configuração líquida. O último dispositivo também foi montado na configuração sólida, utilizando-se um eletrólito sólido polimérico, que é condutor a temperatura ambiente¹⁵. O dispositivo sólido apresentou boas propriedades elétricas e ópticas durante 10^3 saltos duplos de potencial. Vários desses protótipos utilizam a polianilina e outros polímeros, sendo encontradas poucas aplicações com o poli(pirrol)¹⁶, embora este seja um dos PICEs mais estudados.

A utilização de eletrólitos poliméricos concomitante a tecnologia de laminação, é apropriada para a manufatura de dispositivos eletrocromicos de grande área. Alguns desses polímeros são aderentes a filmes finos de óxidos metálicos, servindo como materiais de laminação. Neste trabalho foram montados dispositivos mistos, utilizando o polímero condutor, pPyDS, e um filme fino de WO_3 . Estes foram caracterizados nas configurações (a) líquida, utilizando como eletrólito uma solução de PC-LiClO₄ 1,0M e (b) sólida, utilizando um eletrólito sólido polimérico, a

poli(epicloridrina co-óxido de etileno) com LiClO_4 dissolvido na fase polimérica.

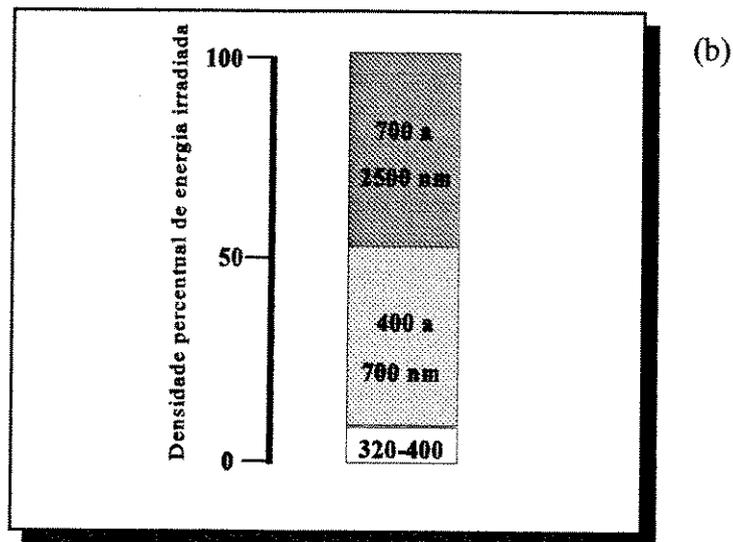
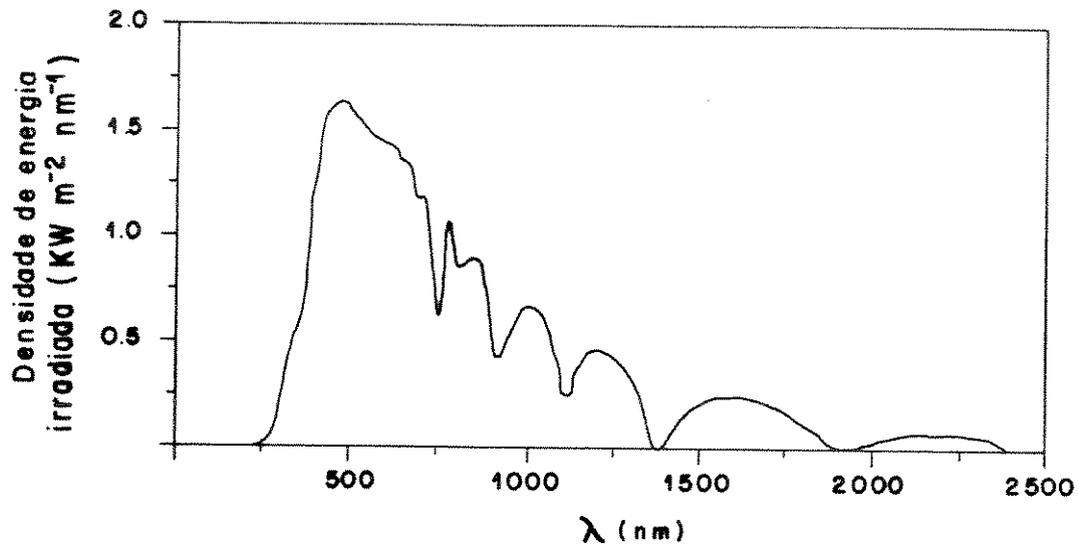


Figura V.1- (a) Densidade de energia solar que atinge a superfície terrestre em função do comprimento de onda, e (b) histograma que mostra a subdivisão da densidade de energia solar que atinge a superfície terrestre nas diversas regiões espectrais.

V.2-EXPERIMENTAL.

V.2.1-REAGENTES.

- pirrol (Merk pa) destilado sob vácuo (30 mmHg) a 30 °C.
- dodecilsulfato de sódio (Aldrich).
- perclorato de lítio (Fluka).
- tetrahidrofurano (Carlo Erba).
- carbonato de propileno (Carlo Erba pa).
- Hydrin-C (Zeon Chemicals, Inc).

V.2.2-MÉTODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Utilizaram-se os equipamentos apresentados nos capítulos anteriores.

Para as medidas espectroeletroquímicas, montaram-se os dispositivos em configuração líquida, na câmara seca, utilizando-se uma cela de vidro com caminho óptico de 20mm. Os eletrodos de pPyDS e WO_3 foram presos em um suporte, permanecendo separados por uma distância fixa de 2mm. Realizaram-se os experimentos no espectrofotômetro, com fluxo de argônio na cela previamente vedada na câmara seca.

Para a construção dos dispositivos na configuração sólida (DI), os eletrodos de pPyDS e WO_3 foram inicialmente caracterizados em PC- $LiClO_4$ 1,0M, lavados em acetonitrila e, posteriormente secos (dentro de uma câmara seca). Após a secagem, um filme de PEP- $LiClO_4$ foi depositado por evaporação sobre o eletrodo de WO_3 . O eletrodo de pPyDS foi colocado sobre a camada de eletrólito. Os DI não foram vedados.

Para as caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas dos dispositivos nas duas configurações, o pPyDS foi utilizado como eletrodo de trabalho e o WO_3 como contra-eletrodo.

V.3-RESULTADOS E DISCUSSÃO.

V.3.1-DISPOSITIVO DE CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA, DL1.

Até o momento, tentativas de construção de dispositivos sólidos com um eletrodo de referência não obtiveram sucesso. O dispositivo em configuração sólida (DI) é montado com um filme do eletrólito sólido entre os dois eletrodos eletrocromicos. Este deve ser condutor iônico e suficientemente fino para propiciar a rápida difusão dos íons, diminuindo o tempo de resposta do dispositivo. Isso impede a utilização de um eletrodo de referência, normalmente mais espesso que a camada do eletrólito. Desta forma, antes da construção do dispositivo sólido, fez-se um estudo do dispositivo em configuração líquida (DL), utilizando como eletrólito uma solução 1,0M de LiClO_4 em carbonato de propileno (PC- LiClO_4). Observou-se inicialmente o comportamento eletroquímico isolado de cada um dos eletrodos, por voltametria cíclica em PC- LiClO_4 1,0M (figura V.3-(b)), usando-se tiras de Li como eletrodo de referência e contra eletrodo. O pPyDS apresentou durante uma voltametria cíclica uma $Q_o=Q_r=3,0 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ e o WO_3 apresentou $3,6 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, ambos com EC de 100%. Pela sobreposição dos voltamogramas determinou-se a diferença de potencial que deveria ser aplicada ao DL e ao DI (-0,8 a 0,4V). Esta diferença de potencial deve ser extensa o suficiente para permitir os processos de óxido-redução e a alteração de cor em ambos os eletrodos. Foram montados dois dispositivos, ITO/Au/pPyDS//PC- LiClO_4 // WO_3 /ITO com $1,7 \text{ cm}^2$, onde o pPyDS foi sintetizado a $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ com 36 e $72 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, no DL1 e DL2, respectivamente.

Ao referir-se às cargas envolvidas nos processos de clareamento (potencial negativo) e escurecimento (potencial positivo) do dispositivo, usa-se a terminologia "carga de escurecimento" (Q_e) e "carga de clareamento" (Q_c), respectivamente. Uma voltametria do DL1 (E de -0,8 a 0,4V em relação ao eletrodo ITO/pPyDS, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) é apresentada na figura V.3 (a). Observa-se que pequenos potenciais (<2V) e correntes ($\approx 50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) são suficientes para a ocorrência do processo eletroquímico e da alteração de cor. Integrando a área sob a curva do voltamograma, do potencial negativo para o positivo, obtem-se $Q_e=2,3 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ e, continuando o ciclo, do potencial positivo para o negativo, obtem-se a $Q_c=2,3 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, sendo a eficiência coulômbica do dispositivo (EC = razão entre a carga de clareamento e de escurecimento= Q_c/Q_e) de 100%.

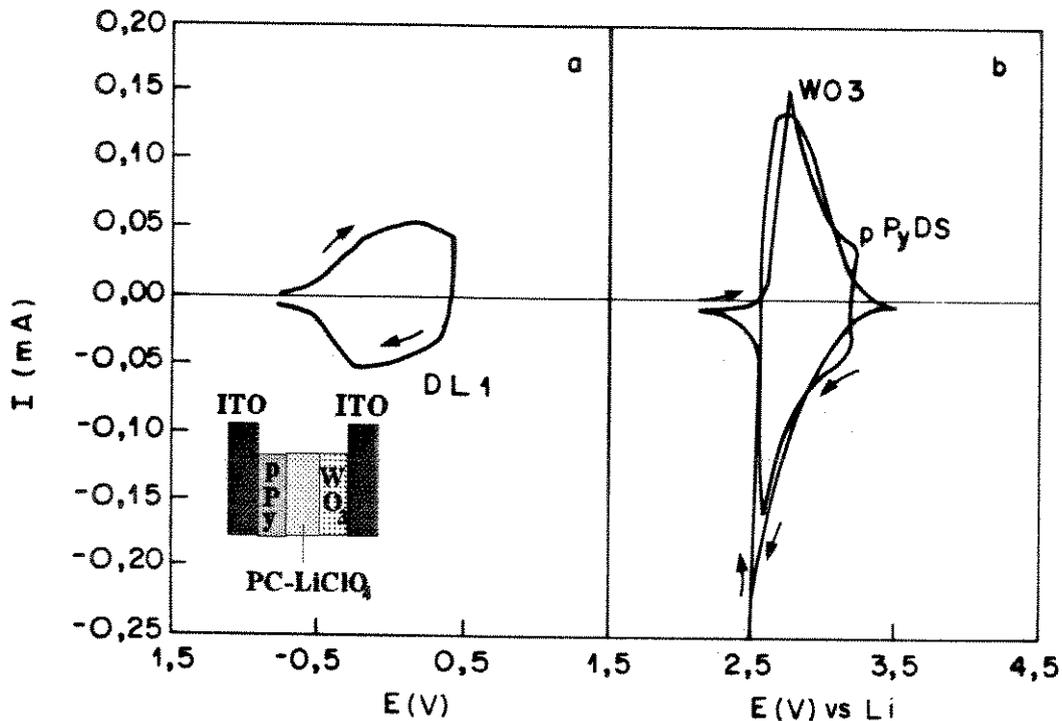


Figura V.3 - Voltametrias Cíclicas a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução 1M de LiClO_4 em carbonato de propileno do (a) DL1, de -0,8 a 0,4 V (em relação ao ITO/pPyDS), e (b) dos eletrodos de pPyDS (2,1 a 3,2V vs Li) e WO_3 (2,4 a 3,5 V vs Li).

Durante uma cronoamperometria do DL1 (figura V.4) determinou-se o potencial do eletrodo de ITO/pPyDS utilizando-se Li metálico como eletrodo de referência. Os potenciais do eletrodo de ITO/ WO_3 foram calculados a partir dos potenciais do eletrodo de ITO/pPyDS, sendo que ambos constam da tabela V.1, acompanhados dos valores respectivos da carga em cada ponto.

Verifica-se que 0,25s após o pulso (ΔE de 0,4 a -0,8 V) o pPyDS encontra-se a +2,4 V e o WO_3 a 3,2 V (vs Li), e a transmitância é máxima. No pulso inverso o pPyDS encontra-se a 3,0 V e o WO_3 a 2,6 V, sendo que a transmitância é mínima.

Os espectros de transmitância para as formas clara (-0,8V) e escura (0,4V) do DL1, encontram-se na figura V.5. A carga envolvida na mudança cromática é $2,3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Observa-se que o maior ΔT (40%) no visível, ocorre em $\lambda = 700 \text{ nm}$, com transmitância de 48% quando o

dispositivo encontra-se polarizado a 0,4V, e 88% a -0,8V. Existem outras janelas no visível, por exemplo: a 560nm, que é o comprimento de onda de maior sensibilidade do olho humano, o ΔT é 35%, a 416 nm, 26%, a 350 nm, 16%. Considerando-se a faixa da região do infravermelho próximo observada (700 a 1200nm), nota-se que a 1000nm o ΔT é de 60%, sendo que a mudança de transmissão ocorre de 35% (+0,4V) a 95% (-0,8V). A potenciais anódicos o dispositivo bloqueia a maior parte da luz. Caso o DL fosse utilizado como "janela eletrocromica", ele permitiria a transmissão da luz na faixa do visível resultando na iluminação do ambiente, e na faixa do iv próximo, propiciando o aquecimento. Essa janela seria adequada a climas frios.

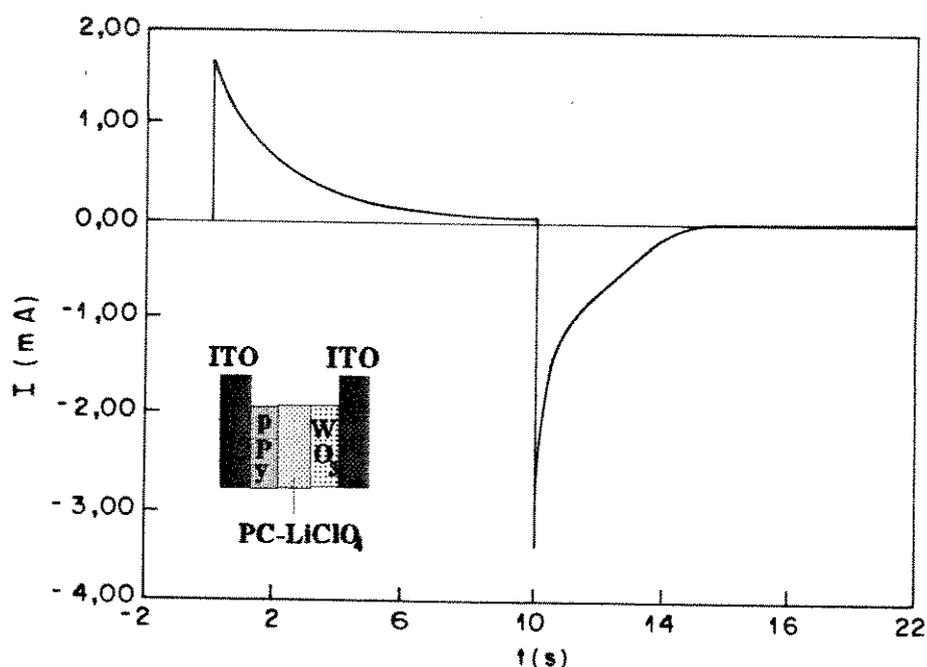


Figura V.4-Resposta elétrica do DL1 durante a aplicação de um salto duplo de potencial (+0,4V/10s, -0,8V/10s, em relação ao ITO/pPyDS).

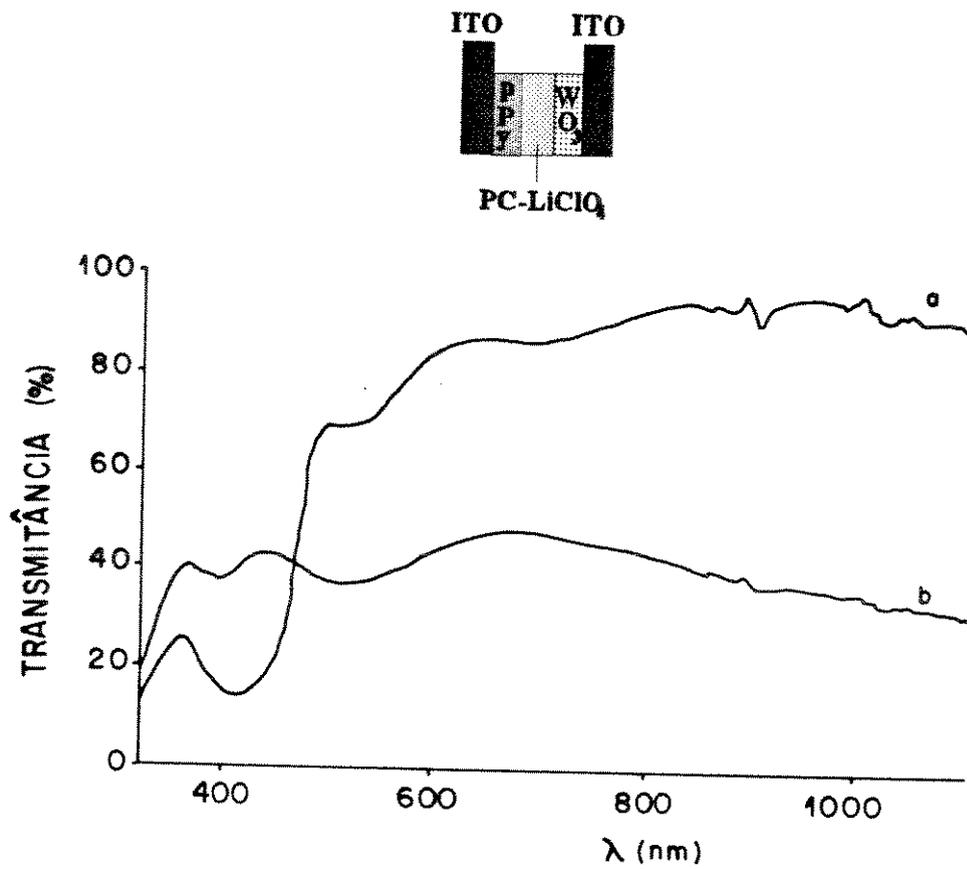


Figura V.5 - Espectros de transmitância para a forma (a) clara e (b) escura do DL1, polarizados a -0,8 e 0,4V, respectivamente. Os espectros foram obtidos em solução 1M de LiClO₄ em carbonato de propileno.

Tabela V.1- Potenciais dos eletrodos da cela, em relação a um ER de Li, durante um pulso de potencial aplicado ao dispositivo. Os valores de carga correspondentes aos potenciais, encontram-se ao lado de cada ponto.

V (V)	t (s)	E (pPy) vs Li	E (WO ₃) vs Li	Q (mC)
+ 0,4	0	3,01	2,61	
	0,3	3,03	2,63	0,43
	0,5	3,01	2,61	0,72
	0,7	2,99	2,59	0,97
	0,9	2,98	2,58	1,20
	1,2	2,97	2,57	1,50
	2,4	2,98	2,56	2,39
	3,1	2,99	2,55	2,74
	3,3	3,00	2,60	2,82
	4,6	3,01	2,61	3,24
	5,7	3,02	2,62	3,44
	6,8	3,03	2,63	3,57
	7,3	3,03	2,63	3,61
	8,0	3,03	2,63	3,67
	10,0	3,03	2,63	3,76
-0,8	10,25	2,40	3,20	3,18
	10,3	2,36	3,16	3,08
	10,4	2,40	3,2	2,88
	10,5	2,45	3,25	2,71
	10,6	2,47	3,27	2,55
	10,86	2,49	3,28	2,24
	10,9	2,49	3,29	2,20
	12,0	2,50	3,30	1,15
	12,8	2,51	3,31	0,63
	13,1	2,52	3,32	0,49
	13,6	2,53	3,33	0,32
	14,4	2,54	3,34	0,17
	15,0	2,54	3,34	0,13
	18,0	2,54	3,31	0,07
	19,0	2,54	3,34	0,06

V.3.1.1-ESTABILIDADE ELÉTRICA E ÓPTICA DO DL1.

A estabilidade elétrica do dispositivo foi testada pela aplicação de 10^4 saltos duplos de potencial (0,4 V/10 s e -0,8 V/10 s). As cargas de clareamento e de escurecimento, os valores da EC, o ΔT e a η (eficiência eletrocromica) obtidos periodicamente, durante a aplicação desses pulsos, são encontradas na tabela V.2. A variação de transmitância (700 nm) em função do tempo é mostrada na figura V.6. Nota-se que o clareamento do dispositivo ocorre em menos de 2s, e a resposta elétrica é rápida (figura V.4). O escurecimento é mais lento e a resposta elétrica também. Essa diferença deve-se, provavelmente, ao processo de inserção de íons lítio no eletrodo de WO_3 , mais lento que o processo de deinservação.

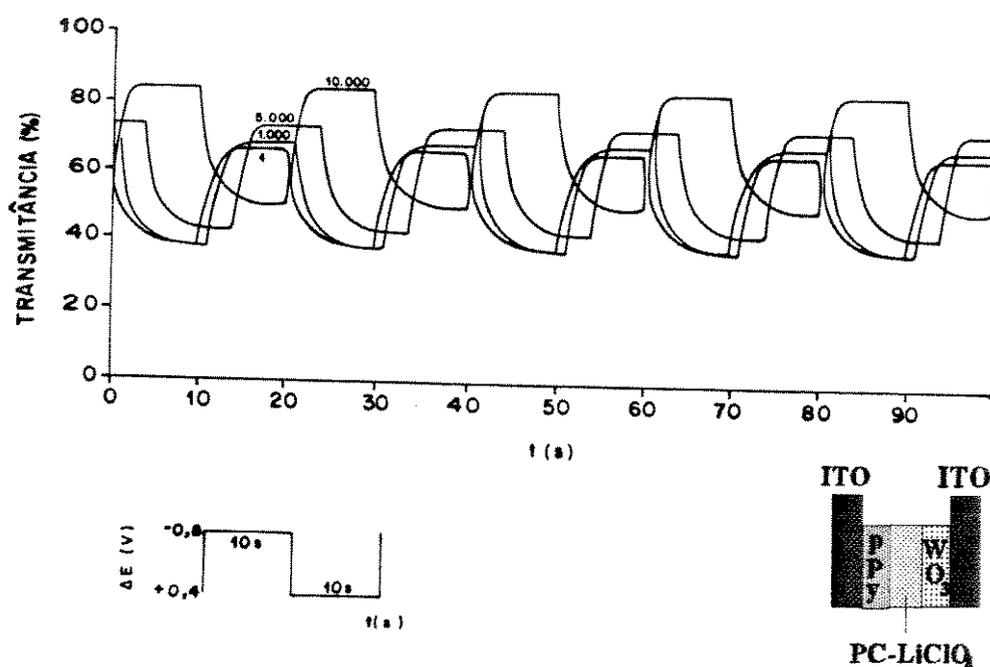


Figura V.6- Variação da transmitância (700nm) em função do tempo para o dispositivo ITO/pPyDS//PC-LiClO₄//WO₃/ITO, obtidas durante o 1º, 1000º, 5000º e 10000º salto duplo de potencial.

Da tabela V.2 observa-se que a EC altera-se de 100,0 para 96,0% após 10^4 saltos duplos de potencial, indicando a boa estabilidade do sistema. A diferença de transmitância inicialmente de 30% passa para 34%, verificando-se, porém, um aumento da transmitância inicial e final. O pPyDS, provavelmente, não sofre aumento de transmitância com o tempo, sendo o mesmo, atribuído ao condicionamento do WO_3 . A maior transmitância da forma escura, indica que o DL1 perde parte de

sua potência de escurecimento, o que é atribuído, provavelmente, a redução incompleta do eletrodo de WO_3 , devido a um tempo de pulso insuficiente para a inserção de íons Li^+ no eletrodo. Normalmente a cinética de transporte de íons na matriz do WO_3 é mais lenta que a dos PICES. Estudos cinéticos de eletrodos de WO_3 amorfos, com cátions tais como o Li^+ em vários solventes não aquosos, mostraram que a redução é lenta e às vezes irreversível, sendo dependente do raio do íon¹⁷. O estado claro do dispositivo torna-se mais transmissivo durante o experimento. Com o tempo, ocorre ativação do WO_3 , e o processo de descoloração (oxidação) aparentemente se completa.

Tabela V.2 - Valores periódicos da Q_c , Q_e , EC, ΔT e eficiência eletrocromática (η), para o DL1.

no do pulso	Q_c (mC.cm ⁻²)	Q_e (mC.cm ⁻²)	EC	Tf (%)	Ti (%)	ΔT	η (C ⁻¹ .cm ²)
1	2,2	2,2	100,0	66,7	37,8	30,0	112
1000	2,1	2,3	91,0	69,0	38,1	30,0	123
3800	1,9	2,0	97,0	70,0	42,0	28,0	111
4800	2,1	2,1	100,0	73,7	42,5	31,2	115
8000	2,1	2,0	97,0	83,9	50,0	33,5	107
10000	2,1	2,2	96,0	84,6	50,2	34,4	104

V. 3.1.2- MEMÓRIA ÓPTICA DO DL1.

A memória óptica do dispositivo é obtida polarizando-se o mesmo na forma clara e/ou escura, obtendo-se um espectro de transmitância sob polarização e, posteriormente, em circuito aberto, medindo-se a variação da transmitância, periodicamente. Na figura V.7 encontram-se os espectros de transmitância, que constituem a memória óptica, para as formas (a) clara e (b) escura do DL1. Partindo-se da forma escura do dispositivo, aplicou-se um potencial de -0,8V, clareando-o. A carga envolvida na alteração de cor é de 2,8mC.cm⁻². Em 2,5 h o DL1 escurece. Levando-o do potencial de equilíbrio (potencial do DL no momento) até -0,8V, observa-se que o dispositivo foi carregado por 1,1mC.cm⁻². A memória óptica da forma clara apresenta a tendência do pPyDS que, em circuito aberto e em meio líquido, se carrega rapidamente, escurecendo.

A forma escura é mais estável. Depois de 2,5 h a carga recuperada é $0,4\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ denunciando um leve clareamento do DL1. Como a primeira curva é obtida sob tensão e as demais em circuito aberto, o fato já era esperado.

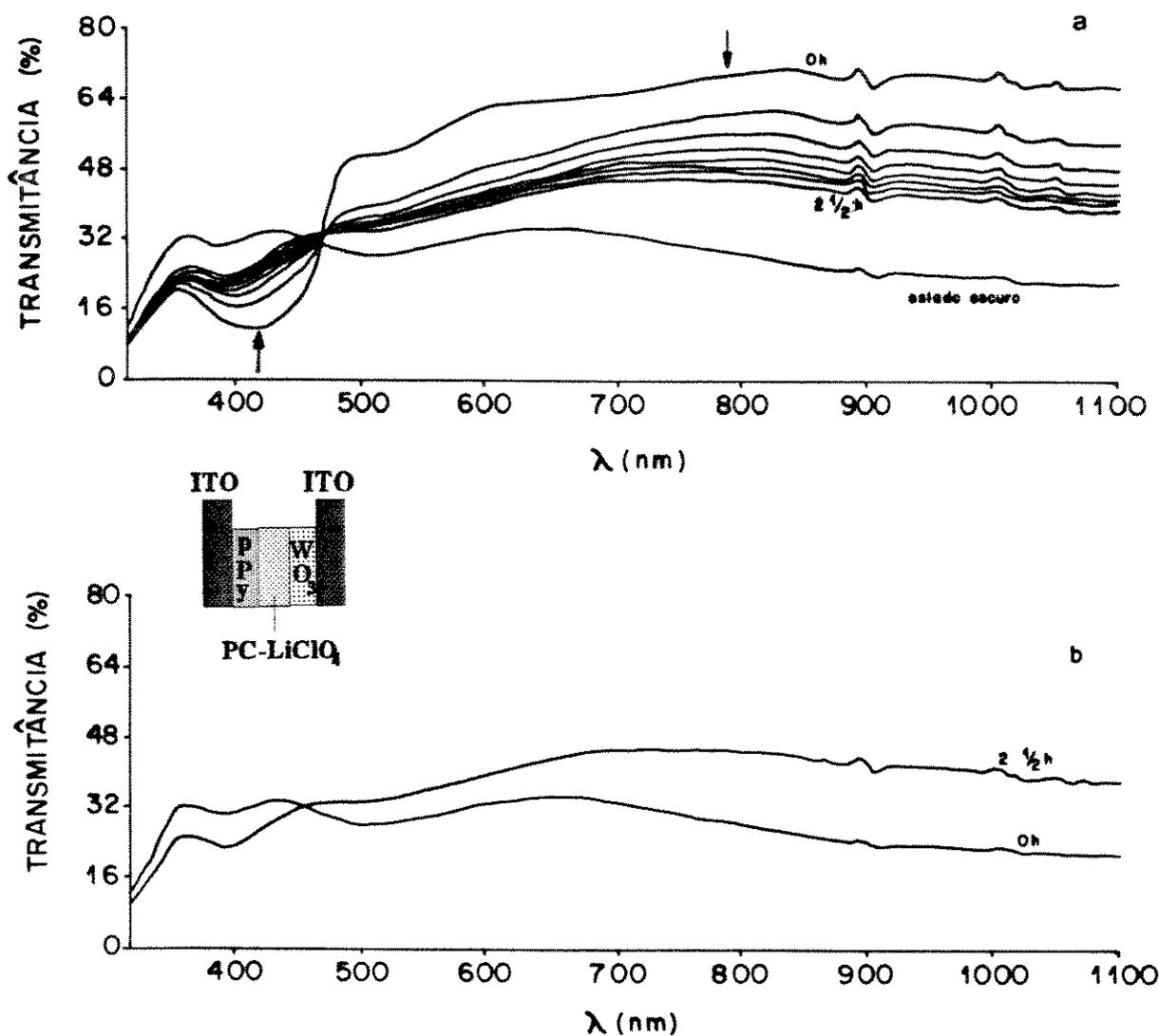


Figura V.7 - Variação do espectro de transmitância com o tempo para a forma (a) clara e (b) escura do dispositivo ITO/Au/pPyDS//PC-LiClO₄/WO₃/ITO.

Na figura V.8 encontram-se o 1^o e 10000^o (a) voltamograma, e (b) cronoamperograma para o dispositivo. A EC inicial era de 100% ($Q_e=Q_c=2,3\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$), mantendo-se nesse mesmo valor no final do teste de estabilidade ($Q_e=Q_c=2,0\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Na figura V.9 são mostradas as sobreposições do 1º e do último voltamograma cíclico dos eletrodos de (a) ITO/pPyDS e (b) ITO/WO₃ em PC-LiClO₄ vs Li⁺, obtidos antes e depois de sua aplicação no DL1, o qual foi submetido a 10⁴ saltos duplos de potencial e testes de memória óptica. As EC dos eletrodos de ITO/pPyDS e ITO/WO₃ mantiveram-se em 99 e 100%, e eles perdem 7 e 6% da sua carga, respectivamente.

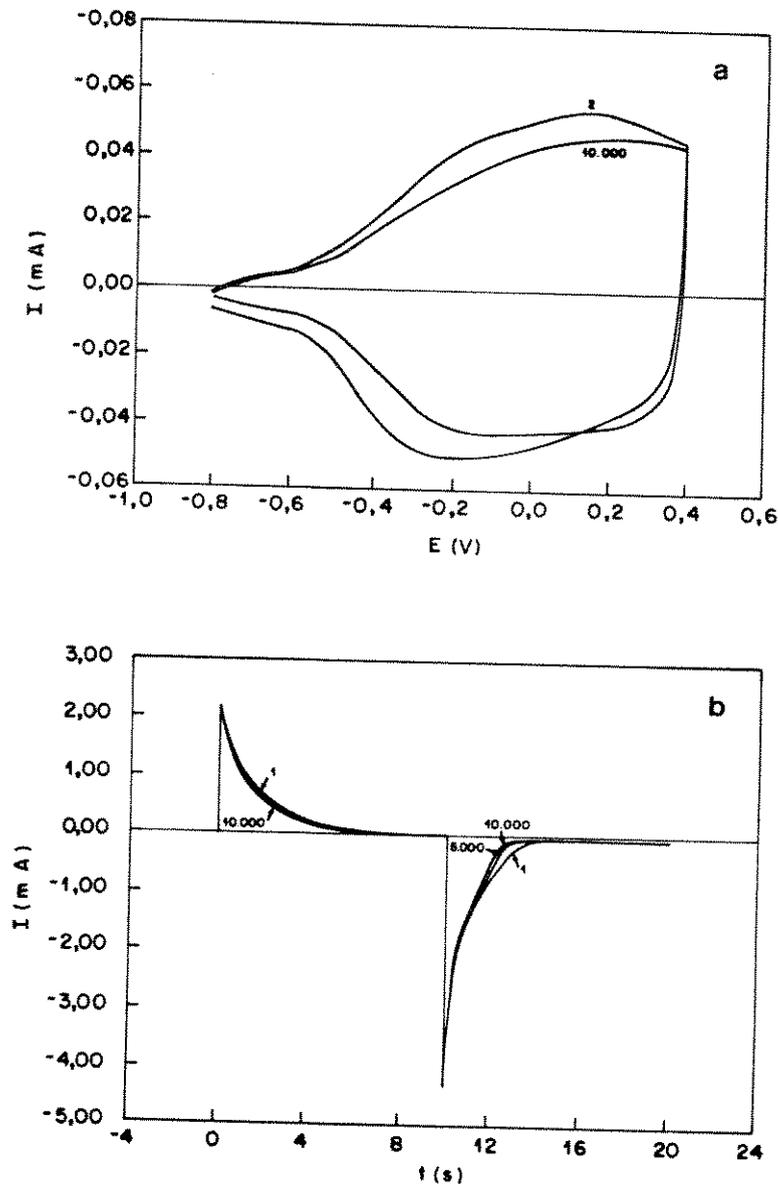


Figura V.8- 1º e 10000º (a) Voltamograma cíclico (-0,8 a 0,4 V, 10 mV.s⁻¹) e (b) Cronoamperograma (-0,8V/10s e 0,4V/10s, em relação ao ITO/pPyDS) para o dispositivo ITO/pPyDS//PC-LiClO₄//WO₃/ITO.

O bom desempenho do dispositivo deveu-se em especial a montagem do mesmo com eletrodos com equilíbrio de cargas, resultando em EC inicial igual a 100%. Os tempos de resposta óptica dos eletrodos utilizados foram similares indicando que, os processos difusionais ocorrem na mesma escala de tempo. Os pontos a serem sanados na montagem do dispositivo, seriam a curta memória óptica da forma clara e a alta transmitância da forma escura. Esta última pode ser alterada pela simples modificação da espessura do pPyDS.

O desempenho desse dispositivo é comparável a outros encontrados na literatura, também na configuração líquida. Por exemplo, o dispositivo de polianilina e WO_3 em PC-LiClO_4 , estudado por Asaoka e cols¹⁸, que apresentou variação de transmitância de 80% para 30% em 1s, sendo estável por 10^5 ciclos ($\Delta T=63\%$). Mastragostino e cols¹⁹ estudaram o dispositivo poli(3metiltiofeno) com eletrodo opticamente passivo, utilizando como eletrólito, PC-LiClO_4 . Foi observada variação de transmitância de 8 a 45% durante a aplicação de saltos duplos de potencial (2,5/1s a 4,0V/1s vs Li). O tempo de vida do dispositivo foi de de $2,0 \times 10^4$ saltos, com um decréscimo de 20% da diferença da transmitância entre as formas claras e escuras.

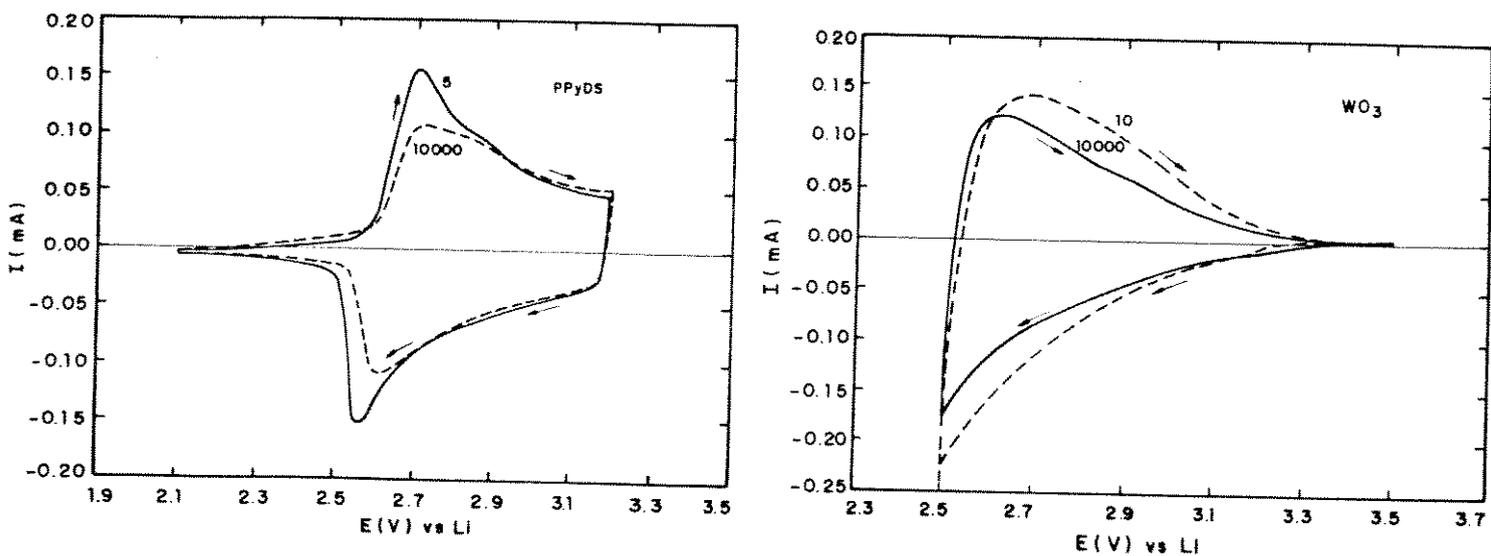


Figura V.9- Voltametrias cíclicas dos eletrodos de ITO/pPyDS e ITO/ WO_3 (PC-LiClO_4 , vs Li), antes e depois de sua utilização no DL1.

V.3.2-DISPOSITIVO DE CONFIGURAÇÃO LÍQUIDA, DL2.

Como comentado anteriormente, a transmitância inicial da forma escura do DL1 é alta. É interessante, porém, que o dispositivo possua uma parte escura com transmitância relativamente menor. Com esse objetivo, o DL2 foi montado com um filme de pPyDS sintetizado com 72 mC.cm^{-2} . As voltametrias cíclicas dos eletrodos de pPyDS e WO_3 encontram-se sobrepostas na figura V.10. O eletrodo de WO_3 foi condicionado previamente em solução de PC- LiClO_4 1,0M, até apresentar na voltametria cíclica (2,5 a 3,5 V vs Li), $Q_o=4,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ e $Q_r=-4,8 \text{ mC.cm}^{-2}$, com eficiência coulômbica de 98%. A voltametria cíclica do DL2 é mostrada na figura V.10 (b), apresentando $Q_e=Q_c= 3,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ com EC de 100%.

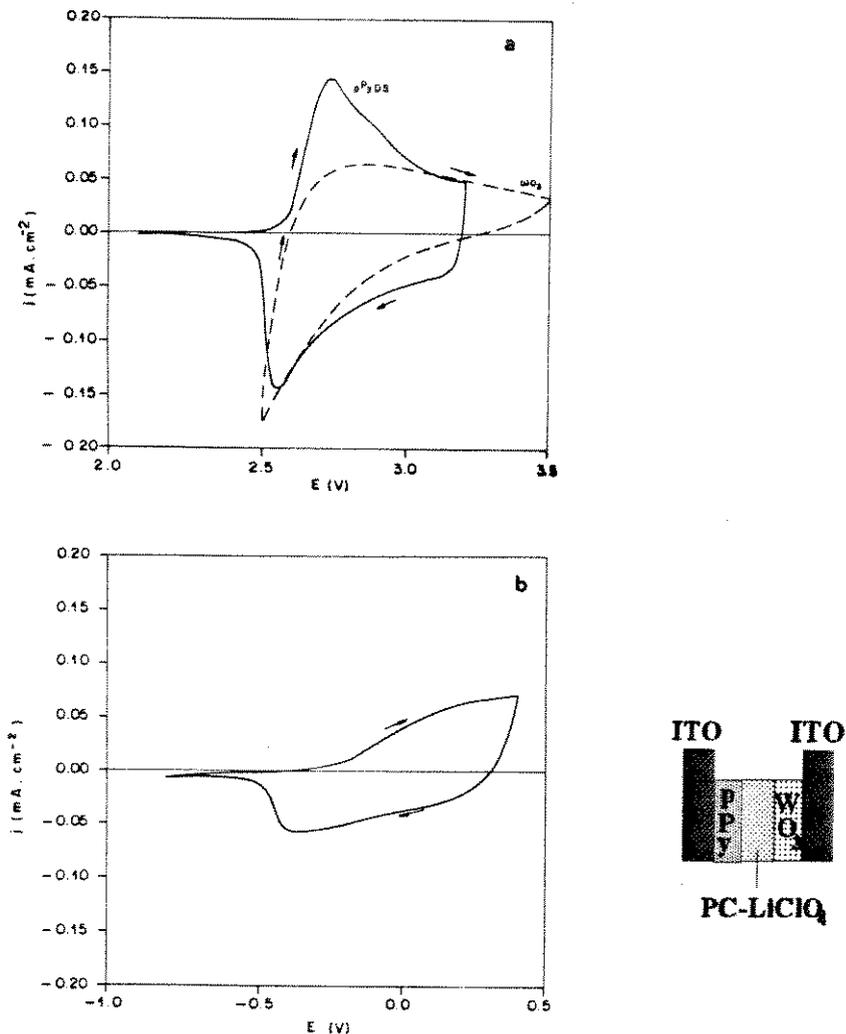


Figura V.10 - Voltametrias cíclicas a 10 mV.s^{-1} : (a) dos eletrodos de pPyDS e WO_3 (PC- LiClO_4 , vs Li) e (b) do DL2 (-0,8 a 0,4 V, em relação ao ITO/pPyDS).

As variações de transmitância para a forma escura (0,4V) e clara (-0,8V) do DL2 são mostradas na figura V.11. A carga consumida na mudança cromática é de $3,8 \text{ mC.cm}^{-2}$. O DL2 apresenta $\Delta T \approx 40\%$ na faixa de 500 a 700 nm, diferindo assim do DL1, onde o maior ΔT , no visível, é encontrado a 700 nm.

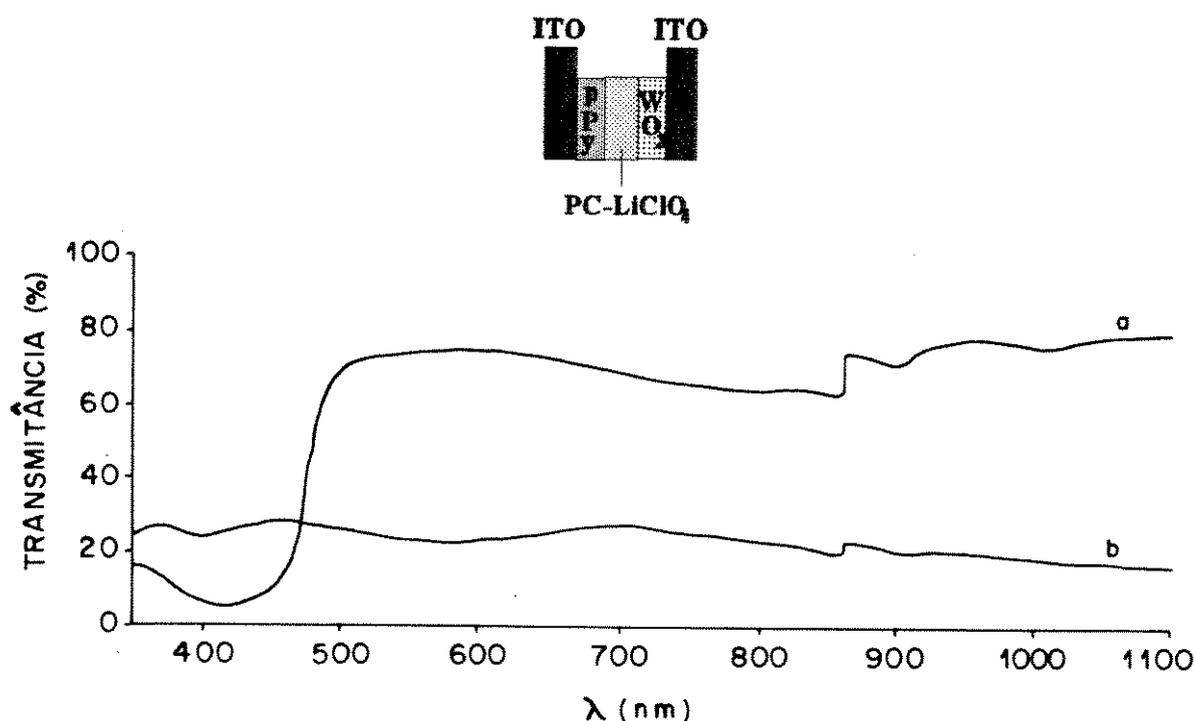


Figura V.11-Espectros de transmitância para as formas (a)clara (polarizada a $-0,8\text{V}$) e (b)escura (polarizada a $0,4 \text{ V}$) do DL2.

A resposta elétrica e óptica do DL2 (600 nm), obtida ao longo de uma voltametria a 10 mV.s^{-1} , encontra-se na figura V.12. Durante a varredura de potencial, a transmitância inicial de 24%, com o eletrodo de pPyDS oxidado e o de WO_3 reduzido, passa para 66% quando o pPyDS encontra-se reduzido e o WO_3 oxidado. O máximo em transmitância é atingido, dessa maneira, no pico de potencial da voltametria, mantendo-se praticamente constante até $-0,8\text{V}$.

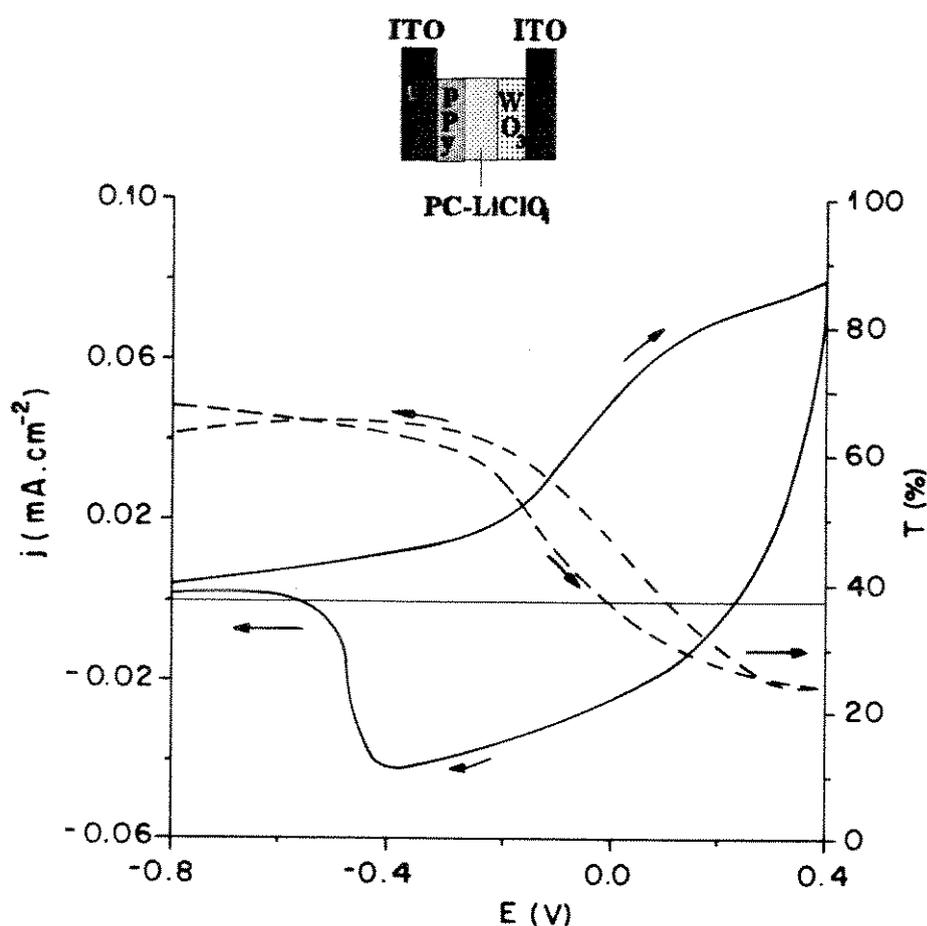


Figura V.12 - Resposta elétrica e óptica (600 nm) do DL2, obtidas durante uma varredura de potencial de -0,8 a 0,4V (em relação ao ITO/pPyDS).

V.3.2.1- MEMÓRIA ÓPTICA DO DL2.

A variação da transmitância da forma escura do DL2, em circuito aberto, é constante, indicando uma excelente memória óptica (a figura não é apresentada neste trabalho). Polarizando-se o dispositivo na forma clara, depois de 2,0h em circuito aberto (figura V.13), a carga recuperada é de $2,2 \text{ mC.cm}^{-2}$, com uma perda de 43% em relação a carga inicial de $3,8 \text{ mC.cm}^{-2}$. A diferença de transmitância entre as formas clara e escura altera-se de 58 para 36%, com um decréscimo de 38% com relação ao ΔT inicial (600nm). Essa perda de carga e transmitância corresponde praticamente às perdas observadas no eletrodo de pPyDS em PC-LiClO₄ vs Li. A pequena memória óptica da forma clara do dispositivo pode ser atribuída ao pPyDS.

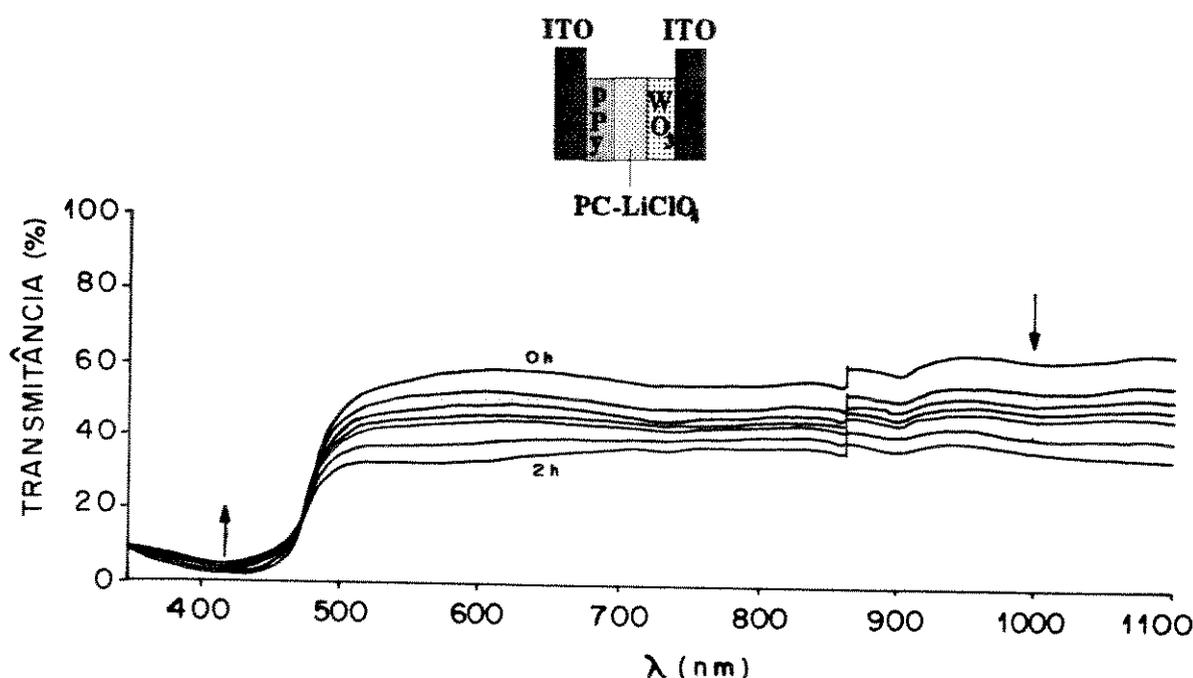


Figura V.13-Variação do espectro de transmitância com o tempo (memória óptica), da forma clara do DL2 ($-0,8$ V, em relação ao ITO/pPyDS).

V.3.2.2- ESTABILIDADE ÓPTICA E ELÉTRICA DO DL2.

A estabilidade elétrica e óptica (600 nm) do DL2 foi acompanhada durante 5000 sdp ($+0,4$ V/20s e $-0,8$ V/20s). Como esperado, a transmitância inicial da forma escura (figura V.14) é 10% menor que a do DL1, embora a diferença máxima de transmitância entre as formas escura e clara continue de aproximadamente 30%. O clareamento do dispositivo, durante o pulso de potencial, é mais lento que o encontrado para o DL1, em decorrência da cinética mais lenta de difusão de íons Li^+ , no eletrodo de WO_3 , utilizado no DL2. Nota-se que a oxidação não é completa com 20 s de pulso. Durante a aplicação dos pulsos de potencial, a carga inicialmente envolvida na mudança de cor é $2,8\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (tabela V.3). Esta é menor que a apresentada antes do experimento de memória óptica,

durante o qual, ocorre um pequeno desequilíbrio no balanço de cargas entre os dois eletrodos. Após a aplicação de 500 sdp, $Q_c=Q_e=3,1\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ com $EC=100\%$. Isso mostra que, com o funcionamento do dispositivo, restabelece-se em parte o equilíbrio de cargas entre os eletrodos. Apesar de pequenas flutuações, após 5000 sdp as $Q_e=Q_c=2,4\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ com $EC=100\%$. O ΔT inicial de 37% decresce para 35%, provavelmente, devido ao eletrodo de WO_3 .

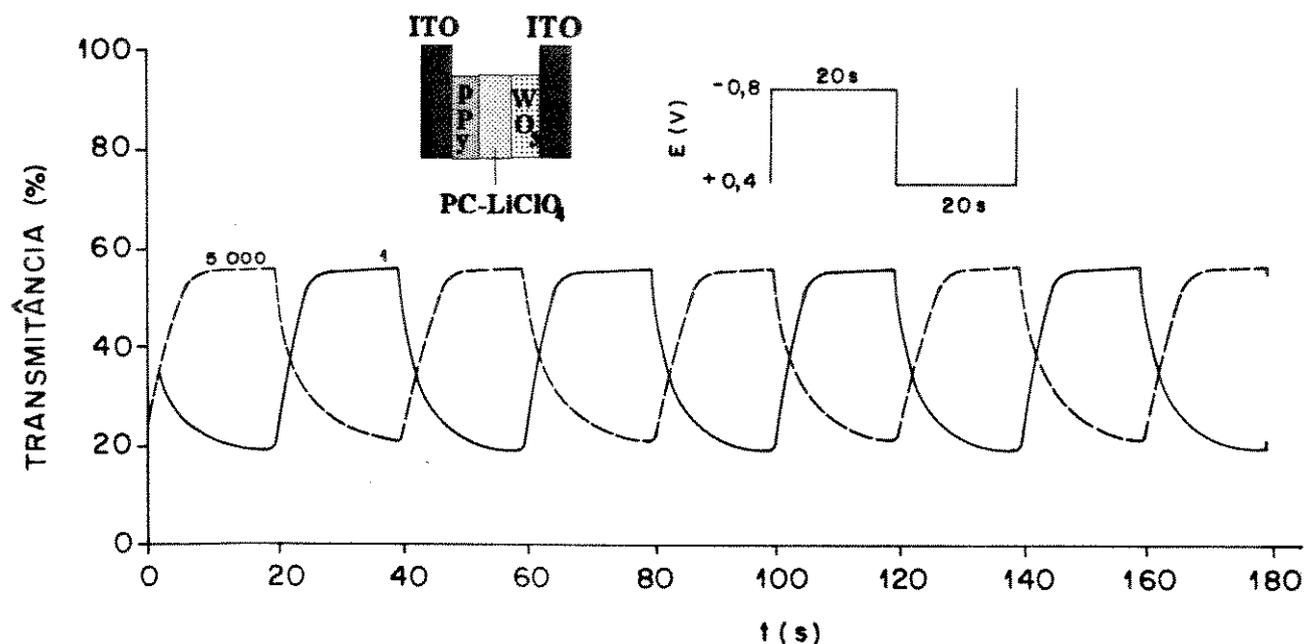


Figura V.14-Variação da transmitância com o tempo, para o DL2, obtidas durante a aplicação do 1^o e 5000^o salto duplo de potencial.

Tabela V.3-Valores periódicos da Q_e , Q_c , EC , T_f , T_i , ΔT (600nm) e η , obtidos durante a aplicação de saltos duplos de potencial (+0,4V/20s e -0,8V/20s) no DL2.

número de sdp	Q_e (mC.cm ⁻²)	Q_c (mC.cm ⁻²)	EC (%)	T_f (%)	T_i (%)	ΔT	η (C ⁻¹ .cm ²)
5	2,8	2,8	100	56,5	19,2	37,3	167
500	3,1	3,1	100	59,8	19,3	40,5	158
2700	2,7	2,8	96	56,4	21,3	35,1	151
3200	2,5	2,5	100	58,4	21,2	34,5	174
5000	2,4	2,4	100	56,2	21,4	34,9	175

As eficiências electrocrômicas para o DL1 (tabela V.2) e DL2 (tabela V.3), foram maiores que $100C^{-1}.cm^2$ e, portanto, são maiores que as η de determinados PICEs. Como comentado anteriormente, a η é um parâmetro importante para a discriminação de ME a serem utilizados em dispositivos de área grande. Tendo-se partido de ME de η alta, pode-se montar dispositivos que também apresentaram uma mudança de cor envolvendo pequena quantidade de carga.

Com os resultados apresentados, ve-se que em configuração líquida, os dispositivos podem ser considerados reprodutíveis e estáveis elétrica e ópticamente, sendo sua capacidade de bloqueio da luz regulável, através do controle da espessura do pPyDS.

V.3.3 - DISPOSITIVOS DE CONFIGURAÇÃO SÓLIDA, DI1.

Após estudar o comportamento dos eletrodos de pPyDS e WO_3 e do dispositivo na configuração líquida, estudaram-se vários dispositivos na configuração sólida (área de $1,7 cm^2$), visando a obtenção de alta estabilidade elétrica e óptica, memória da forma clara e escura adequadas e contraste de cor intenso. Utilizou-se o eletrólito sólido polimérico, PEP-LiClO₄.

A montagem do dispositivo foi descrita na parte experimental. A princípio, o DI1 deveria apresentar alteração de cor, a temperatura ambiente, na mesma faixa de potencial que os dispositivos em configuração líquida (+0,4 a -0,8V). Entretanto, como o potencial a ser aplicado é função da espessura, da área e da condutividade do eletrólito, para verificar alteração de cor no DI1, a voltametria cíclica foi realizada de -1,5 a 1,5V (em relação ao ITO/pPyDS), de acordo com a figura V.15-a. Os eletrodos utilizados na montagem do DI1 apresentaram individualmente, equilíbrio entre as cargas de redução e oxidação com EC de praticamente 100%, durante a voltametria (figura V.15-b). Já, o DI1 começa a trabalhar com EC de 94%, devido ao não balanceamento entre as cargas dos eletrodos de pPyDS e WO_3 utilizados (tabela V.4).

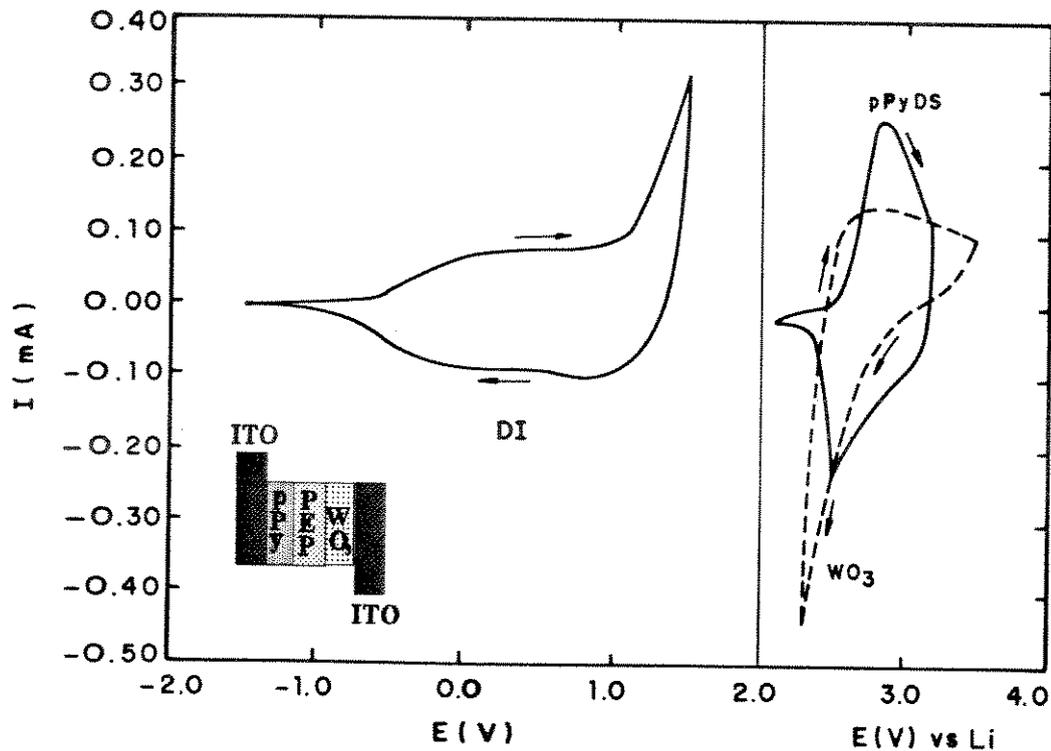
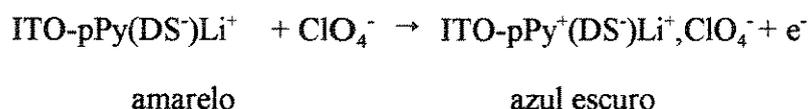


Figura V.15 - Voltametrias cíclicas de: (a) DI1 (-1,5 a 1,5 V) e (b) dos eletrodos de pPyDS (2,1 a 3,2 V vs Li) e WO_3 (2,4 a 3,5 V vs Li) em PC- $LiClO_4$.

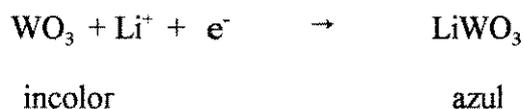
Tabela V.4 - Valores da carga de oxidação (Q_o), de redução (Q_r), eficiência coulômbica ($EC = Q_r/Q_o$) para os eletrodos de pPyDS e WO_3 , da carga de clareamento (Q_c), escurecimento (Q_e), e EC para o DI1 obtidos das voltametrias cíclicas.

	pPyDS	WO_3	DI1
Q_o (mC.cm ⁻²)	6,6	8,2	-
Q_r (mC.cm ⁻²)	-6,6	-8,1	-
EC (%)	100	99	-
Q_c (mC.cm ⁻²)	-	-	8,7
Q_e (mC.cm ⁻²)	-	-	8,4
EC (%)	-	-	95

Os espectros de transmitância para a forma clara e escura do dispositivo encontram-se na figura V.16. A forma escura foi obtida polarizando-se (+1,5V) o DII até atingir +8,8 mC.cm⁻². Nesta forma, o dispositivo apresenta coloração azul escuro, com o pPyDS na forma oxidada (azul escuro) e o WO₃ na forma reduzida (azul). A forma clara foi alcançada polarizando-se o DII a -1,5V. A esse potencial, o pPyDS encontra-se amarelo e o WO₃ transparente. O processo eletroquímico do eletrodo ITO/pPyDS foi previamente discutido. Basicamente, o ânion DS⁻ devido a sua natureza bipolar e alto peso molecular, permanece bloqueado na estrutura polimérica e a reação redox, que controla o carregamento (dopagem) e a descarga (desdopagem) do polímero, é contrabalanceada pela inserção e extração dos íons do eletrólito sólido (do cátion e do ânion) o que é acompanhado pela mudança cromática., de acordo com o esquema:



O eletrodo de WO₃ sofre intercalação/deintercalação do íon lítio, segundo a equação simplificada:



A reação global é:



Como comentado anteriormente, o pPyDS e o WO₃ apresentam processos de coloração complementares. O DII mostra maior diferença de transmitância entre a forma clara e escura (luz visível) a 700nm, 29%, e outras diferenças menores a 360nm, 8%, 400nm, 8%, e 570nm, 10%. Utilizando-se o pPyDS sintetizado com 72mC.cm⁻² alcança-se apenas uma faixa de comprimentos de onda no visível com variação de transmitância de 18 a 30% (de 650 a 700nm), entretanto, a

modulação de luz no iv-próximo é considerável. Durante o experimento de estabilidade óptica e elétrica a transmitância será monitorada a 700nm.

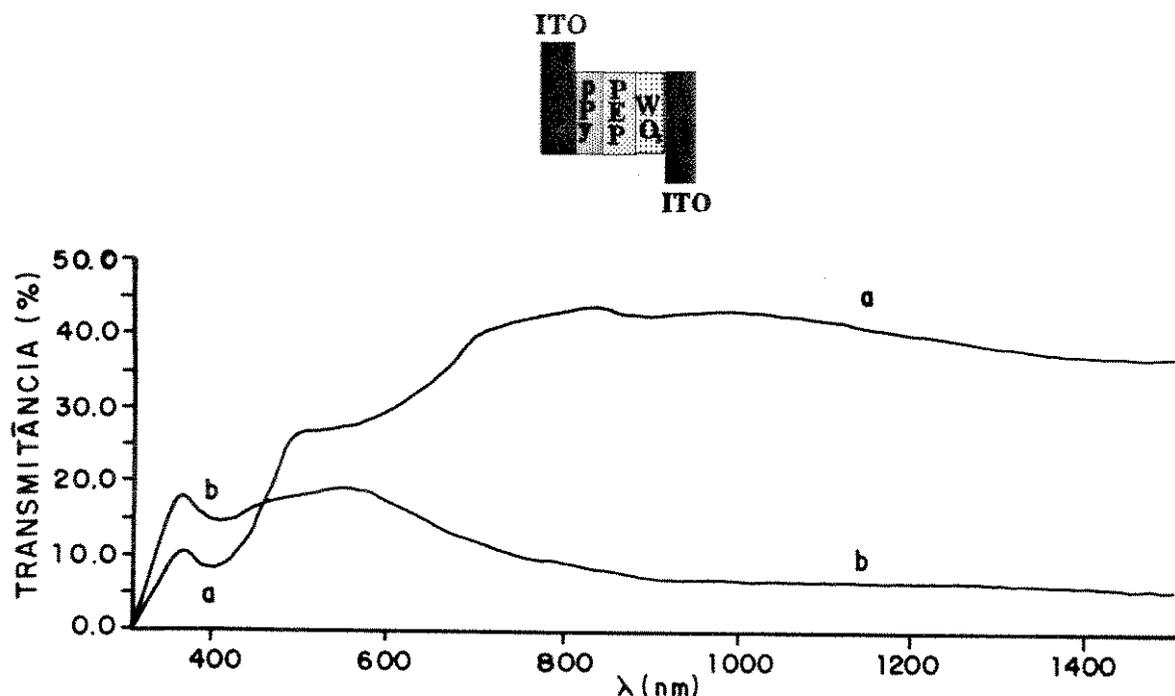


Figura V.16 - Espectros de transmitância para as formas (a)clara (polarizada a $-1,5V$, em relação ao ITO/pPyDS) e (b)escura (polarizado a $1,5 V$) do DII.

V.3.3.1 - ESTABILIDADE ELÉTRICA E ÓPTICA.

A estabilidade do dispositivo foi testada pela aplicação de repetidos saltos duplos de potencial, acompanhando-se, concomitantemente, a variação da transmitância com o tempo (figura V.17). Ve-se que durante a aplicação de 15000 sdp, a transmitância sofre um ligeiro decréscimo nos primeiros 500 sdp e depois é praticamente estabilizada. A η mantém-se em valores maiores que $200C^{-1}.cm^2$ por todo o tempo, indicando uma alta eficiência eletrocromática. Os valores de transmitância e de carga obtidos periodicamente são mostrados na tabela V.5. As cargas são média de 5 medidas, e encontram-se acompanhadas do desvio padrão da média.

Os valores da Q_e e Q_c iniciais são ligeiramente diferentes, embora, para o bom funcionamento do dispositivo seja requisito o equilíbrio de ambas, e eficiência de aproximadamente 100%. Levando-se em consideração os desvios padrão de 0,2 e 0,3 mC.cm⁻², respectivamente, supõe-se estar partindo de valores de carga mais próximos, que permitem o cálculo de uma EC maior que 95%.

Nos primeiros 500 sdp, ocorre uma diminuição de 3,5% nas Q_e e Q_c . Após a aplicação de 15000 sdp, observa-se um decréscimo da Q_e e Q_c para 7,8 e 7,0 mC.cm⁻² com desvios padrão de 0,3 e 0,5 mC.cm⁻², respectivamente. Da mesma tabela, nota-se que o ΔT apresenta um decréscimo de 17% até 500 sdp, mantendo-se por volta de 30% até 15000 sdp. Não há, portanto, um decréscimo de transmitância acompanhando o decréscimo observado na carga média. Tendo-se partido de um dispositivo com EC menor que 100%, seria de esperar que o desequilíbrio entre as cargas fosse acentuado durante o experimento, ocasionando decréscimos de EC e de transmitância, maiores do que os observados. Provavelmente, a carga fornecida para o sistema é maior que a necessária para a variação cromática.

A estabilidade óptica e elétrica do dispositivo foi considerada excelente. Deve-se, entretanto, tentar aumentar a janela óptica, diminuir o tempo de resposta óptica e elétrica e diminuir a faixa de potencial a ser aplicada ao dispositivo para a ocorrência do processo redox.

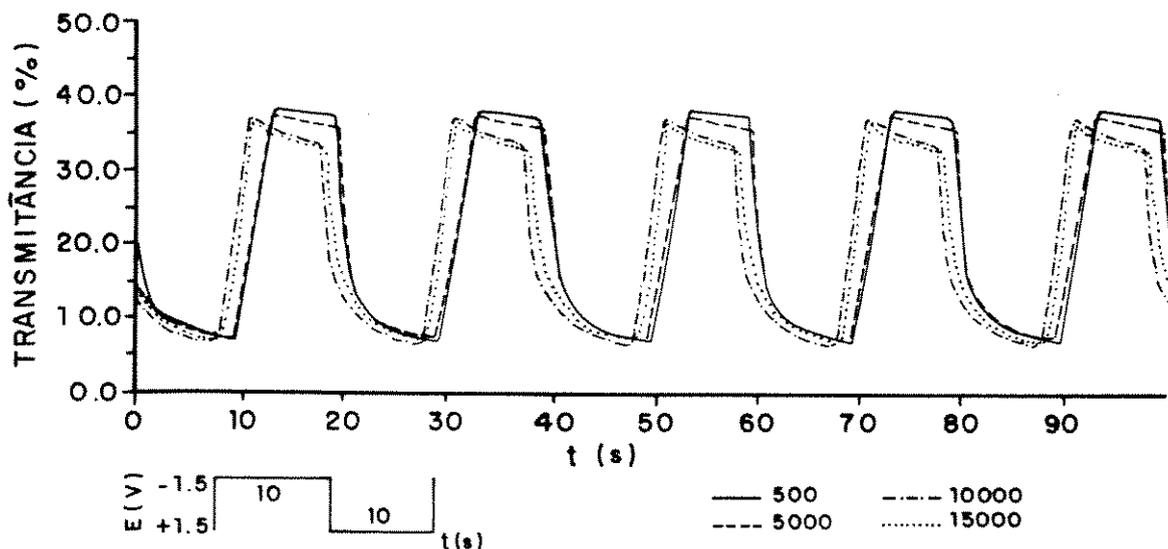


Figura V.17 -Variação da transmitância (700nm) do DI1 depois da aplicação do $\pm 500^{\circ}$, 5000° e 15000° salto duplo de potencial.

Tabela V.5-Valores da Q_e , Q_c , EC , T_f , T_i , ΔT (700nm) e η durante a aplicação de 15000 saltos duplos de potencial (sdp) no DI1.

número de sdp	Q_e (mC.cm ⁻²)	Q_c (mC.cm ⁻²)	EC (%)	T_f (%)	T_i (%)	ΔT	η (C ⁻¹ .cm ²)
50	8,6±0,2	8,4±0,3	96,4±3,6	43	7	36	93
500	8,4±0,0	8,0±0,1	94,9±1,5	38	8	30	86
1000	7,7±0,2	7,3±0,1	95,3±1,7	37	8	29	81
2000	7,6±0,1	7,3±0,1	88,0±0,7	36	8	29	88
5000	8,0±0,1	6,5±0,1	81,4±0,8	38	7	31	113
7000	8,1±0,1	7,1±0,1	87,7±0,8	37	7	30	101
8500	7,8±0,0	6,5±0,1	83,3±1,6	38	6	32	123
10000	7,6±0,1	6,5±0,1	85,5±0,7	37	7	30	111
15000	7,8±0,2	7,0±0,3	89,7±3,5	37	7	30	103

V.3.3.2 - MEMÓRIA ÓPTICA DO DISPOSITIVO EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA, DI2.

Para a medida da memória óptica foi montado um segundo dispositivo (DI2), com um eletrodo de pPyDS sintetizado com 54 mC.cm⁻², para obter uma faixa de variação de transmitância diferente das anteriores. O eletrodo apresenta na voltametria (-2,1 a 3,2V vs Li, $v=10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $Q_o=6,0$, $Q_r=-6,1\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, e $EC=100\%$, e um eletrodo de WO_3 com $Q_{ox}=Q_r=5,4\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ com $EC=100\%$.

O DI2 apresenta $Q_e=6,6\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Q_c=6,0\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, e $EC=79\%$, durante uma voltametria (-1,4 a +1,2V, $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), sendo observada uma variação de transmitância de 40%, durante a mesma (figura IV.18). O mínimo de transmitância de 15%, ocorre quando o pPyDS encontra-se azul (oxidado) e, o WO_3 azul (reduzido). O máximo de 53%, ocorre quando o pPyDS encontra-se amarelo transparente (reduzido) e o WO_3 transparente (oxidado). Da voltametria nota-se que a

corrente envolvida na mudança cromática é no máximo de $0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. O potencial aplicado não diminuiu consideravelmente, devendo-se para tanto diminuir a espessura do eletrólito utilizado.

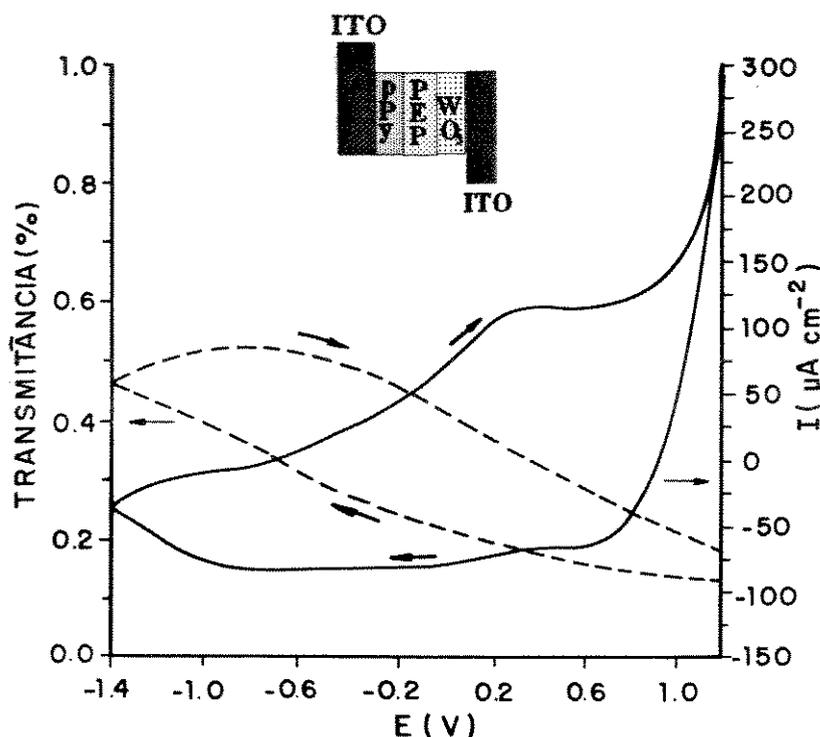


Figura V.18- Resposta elétrica e óptica (700 nm) do DI2, durante uma voltametria cíclica a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (-1,4 a +1,2 V).

A resposta elétrica do DI2 durante um salto duplo de potencial (-1,4V/10s e +1,2V/20s) apresenta $EC=93\%$. A resposta óptica (700nm) durante os sdp é apresentada na figura V.19. Observa-se que a transmitância da forma clara do dispositivo é de 47% e da forma escura 13%, com um $\Delta T=34\%$. O clareamento do dispositivo dá-se em menos de 5s e o escurecimento é mais lento, por motivos explicados anteriormente. O tempo de resposta do dispositivo, aparentemente não depende da espessura do filme de pPyDS, uma vez que, reduzida a espessura o tempo de resposta não foi alterado.

A variação do espectro de transmitância com o tempo (memória óptica) para a forma clara e escura do DI2, encontra-se na figura V.20 (a) e (b), respectivamente. Observe-se em (a), pela

sobreposição do espectro de transmitância da forma escura, que tendo-se alterado a espessura do filme de pPyDS, aumentou-se o ΔT cerca de 5% a 500 e de 10% a 570nm, em relação a forma recém polarizada (clara). A forma clara do dispositivo apresenta uma perda de transmitância de cerca de 18% do ΔT inicial (30% a 700nm) em 10min, em circuito aberto. Após 16,0h a perda é de 40%, permanecendo constante após esse tempo. Apesar desse escurecimento a memória óptica do dispositivo na forma clara, é melhor que a memória óptica do pPyDS na forma reduzida, em solução aquosa de KCl e solução de PC-LiClO₄. Nestes casos, em apenas 10 min o eletrodo perde 40% da transmitância inicial, porcentagem que no DI2 só é alcançada depois de 16h.

No estado sólido os processos de degradação do material devido a presença de oxigênio são mais lentos. Em solução aquosa existe o problema, já citado, da presença de OH⁻ proveniente da solução, que acelera a degradação do polímero. Em PC-LiClO₄, a presença de oxigênio e traços de água, também aceleram a degradação do pPyDS. Com o eletrólito sólido eliminam-se as desvantagens encontradas na utilização do eletrólito líquido, e contra as expectativas, a memória óptica do DI2 é otimizada. A forma escura (b) carrega-se ligeiramente, perdendo um pouco de sua transmitância nas primeiras duas horas, o que é compreensível, uma vez que a primeira curva é obtida com o dispositivo sob polarização. Após esse tempo a transmitância mantém-se constante. Esse comportamento era o esperado, uma vez que o óxido de tungstênio possui memória óptica estável quando reduzido (azul), e o pPyDS quando oxidado.

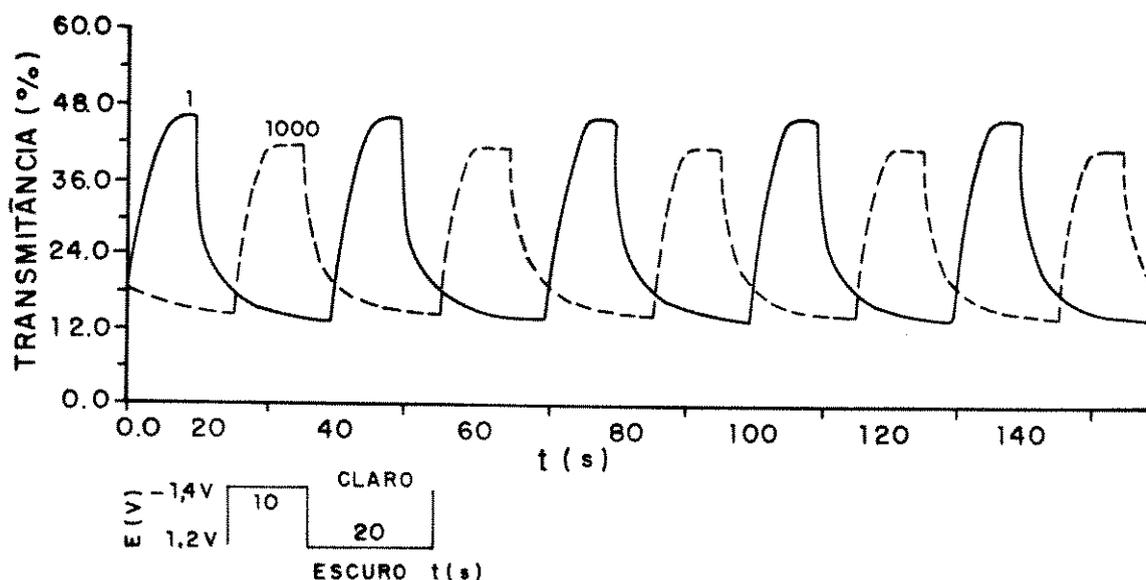


Figura V.19 - Variação da transmitância (700nm) com o tempo, durante a aplicação de saltos duplos de potencial (-1,4V/10s e +1,2V/10s), para oDI2.

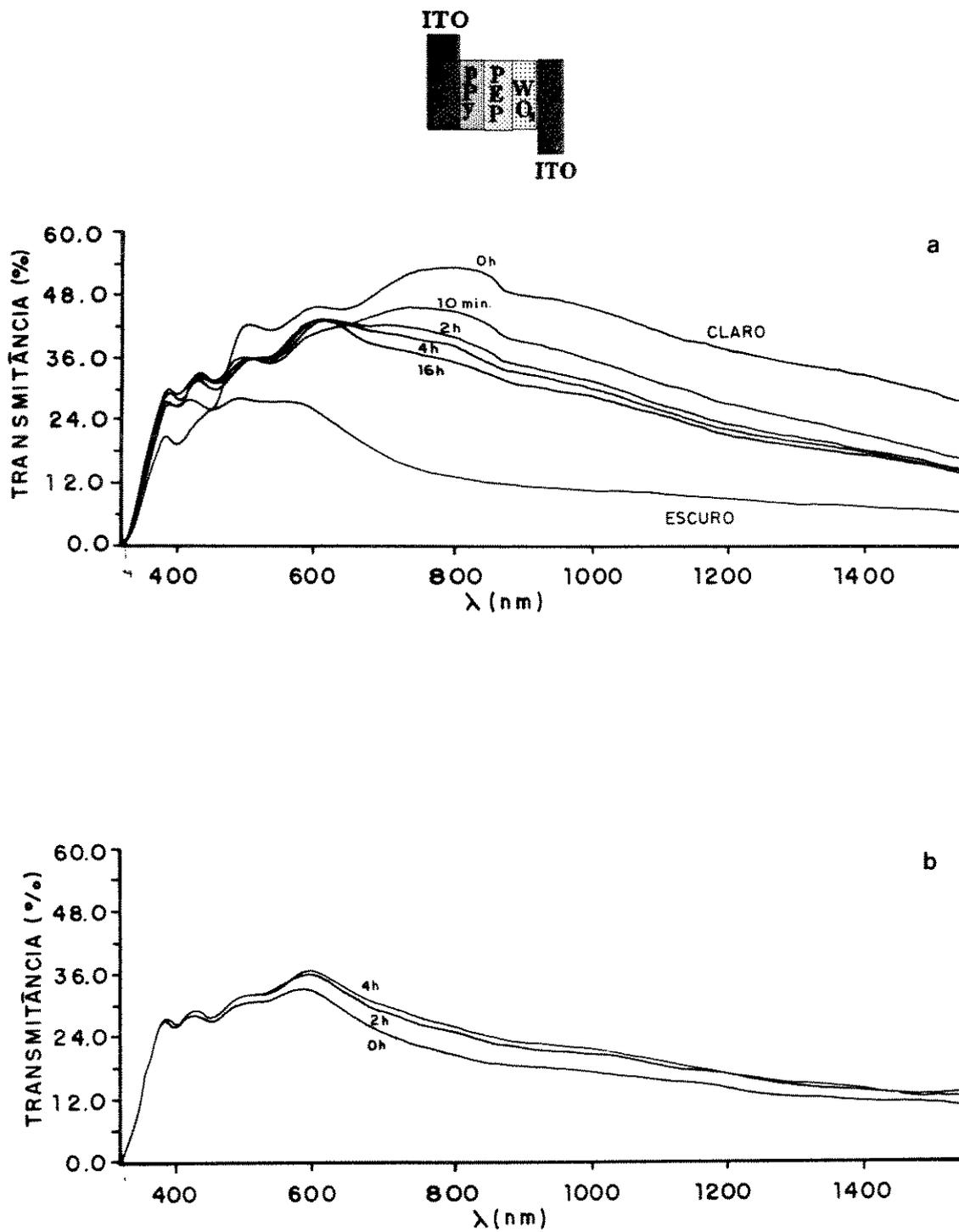


Figura V.20 - Variação da transmittância com o tempo (memória óptica) para a forma (a) clara (-1,4 V) e (b) escura (1,2 V) do DI2.

V.3.4-ESTUDO DA MODULAÇÃO ÓPTICA DO DISPOSITIVO EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA.

Sintetizando-se o eletrodo de pPyDS com 72 mC.cm^{-2} , observou-se que para o DI1, a transmitância durante a aplicação dos sdp (figura V.17) partiu de 7% e alcançou um máximo de 40%. Essa transmitância máxima é considerada baixa. Deseja-se uma janela mais transmissiva. Por essa razão, o DI2 foi montado com um filme de pPyDS menos espesso (sintetizado com 54 mC.cm^{-2}) alcançando-se transmitância máxima de 48%. Nos dois casos, o ΔT foi de 30-36%.

Uma vez, tendo-se conseguido montar dispositivos com boas propriedades e estabilidade óptica e elétrica, pretendeu-se obter um protótipo com maior transmitância máxima, o qual funcionasse com a aplicação de uma faixa de potencial semelhante ao dispositivo líquido. Para tanto, introduziram-se duas modificações na montagem: (a) o eletrodo de pPyDS foi sintetizado com 36 mC.cm^{-2} , e (b) a espessura do eletrólito sólido foi diminuída.

As voltametrias cíclicas desse dispositivo (DI3) e dos eletrodos utilizados na sua montagem, encontram-se na figura IV.21. Os valores de carga obtidos das voltametrias são apresentados na tabela V.6. As cargas dos eletrodos de pPyDS e WO_3 são diferentes. O DI3 é operado com aproximadamente a mesma carga que o eletrodo de pPyDS utilizado na sua montagem e, em uma faixa de potencial idêntica àquela do DL1 (-0,8 a 0,4V). As respostas elétrica e óptica desse dispositivo durante a aplicação dos sdp podem ser vistas na figura V.22.

Da resposta elétrica (a) nota-se que 10s de pulso é um tempo excessivo para o processo redox do DI3, podendo-se reduzi-lo de 50 ou 60%, sem comprometer significativamente a carga alcançada. A resposta óptica reforça essa observação, uma vez que o dispositivo clareia ($\Delta T \approx 27\%$) em 2s Utilizando-se, portanto, um filme menos espesso de pPyDS, obtem-se um dispositivo com o máximo da transmitância de 60%, mínimo de 30%, durante a aplicação dos saltos duplos de potencial, mantendo-se o ΔT na faixa de 30%, como nos casos anteriores. O contraste (entre os espectros de transmitância das formas clara e escura gira em torno de 20-28% , de 570 a 700nm, e 30-35% de 700 a 1500nm.

Conclui-se que a mudança de espessura do pPyDS proporciona a montagem de dispositivos com maior ou menor transmitância máxima ou mínima, entretanto, com ΔT constante, por volta de

30-35% (700nm). A mudança de espessura do eletrólito sólido contribui para o controle do tempo das respostas óptica e elétrica do dispositivo.

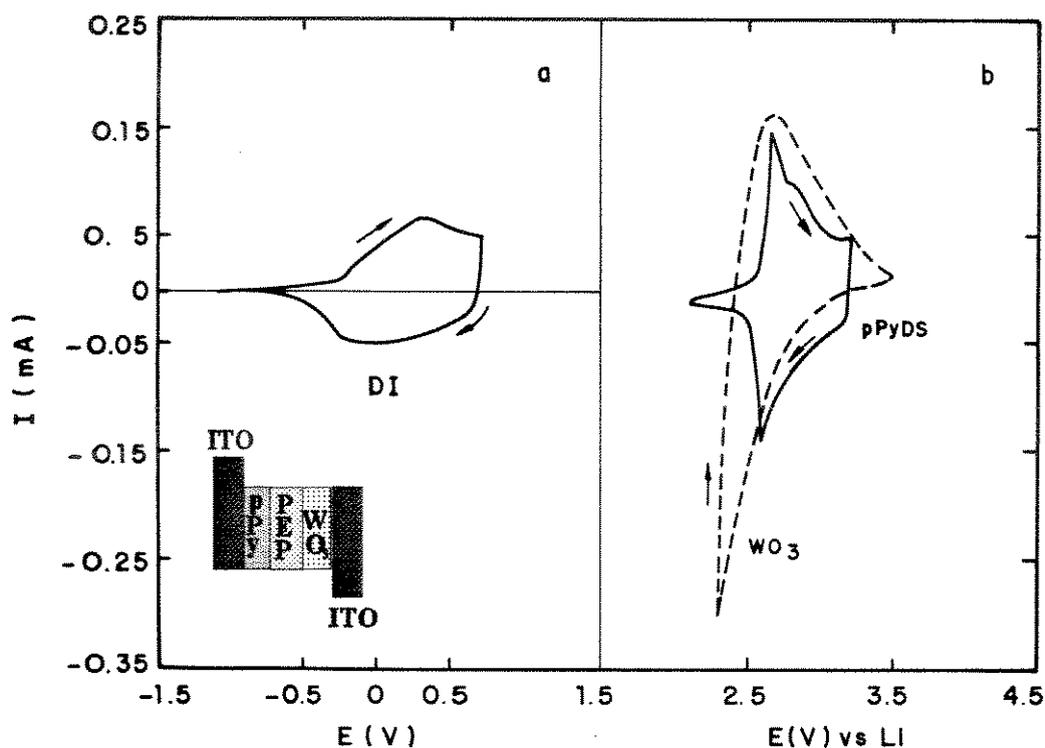


Figura V.21- VC para os eletrodos de (a) pPyDS e WO_3 em PC-LiClO_4 1M, e (b) DI3 (-0,8 a 0,4 V, em relação ao ITO/pPyDS).

Tabela V.6 - Valores da Q_o , Q_r e EC para os eletrodos de pPyDS e WO_3 , e da carga de clareamento (Q_c), escurecimento (Q_e), e EC para o DI3.

	pPyDS	WO_3	DI3
Q_o (mC.cm^{-2})	3,0	5,7	-
Q_r (mC.cm^{-2})	-3,2	-5,6	-
EC (%)	100	98	-
Q_c (mC.cm^{-2})	-	-	-3,0
Q_e (mC.cm^{-2})	-	-	3,2
EC (%)	-	-	94

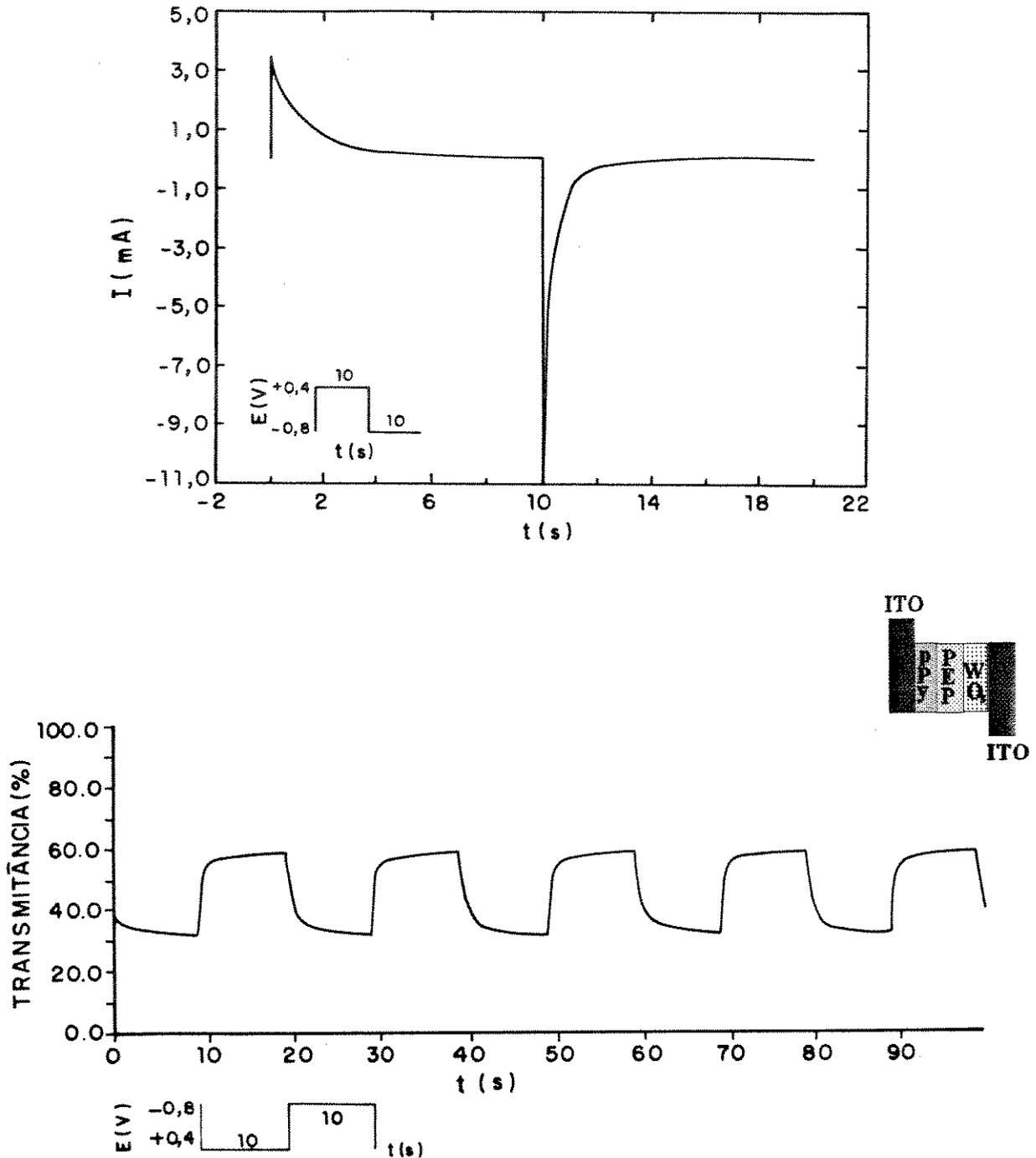


Figura V.22 - Resposta (a) elétrica e (b) óptica (700nm) do DI3, sob aplicação de saltos duplos de potencial, de -0,8 a 0,4V, por 10s.

V.3.5-ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DO DISPOSITIVO E DOS ELETRODOS EM CONFIGURAÇÃO SÓLIDA.

Devido ao bom funcionamento do dispositivo sólido resolveu-se realizar alguns ensaios de espectroscopia de impedância do mesmo, para obter-se a resistência de bulk (R_b) do eletrólito sólido, e dos eletrodos de pPyDS e WO_3 , individualmente (em cela sólida).

A faixa de frequência utilizada nas medidas de impedância é 10^{-2} - 10^5 Hz com uma amplitude de excitação de 10 mV. Os espectros de impedância obtidos dessa forma foram analisados com um programa de ajuste para obter as características correlacionadas aos circuitos equivalentes.

O espectro de impedância do DI carregado (+0,6V) é mostrado em duas partes (a) e (b), na figura V.23. O ajuste no espectro foi feito com base em um circuito equivalente $R_b(R_T Q_{dl})Q_w$ para os pontos a alta frequência (a), e $R_L Q_L$ para os pontos a baixa frequência (b). A R_b (interceptada a frequências altas) é de $1,5 \times 10^2 \Omega$. Este valor, justifica a boa resposta elétrica e óptica do dispositivo. Entretanto, analisando-se os espectros de impedância obtidos a outros potenciais, não foi possível identificar a contribuição individual dos eletrodos de pPyDS e WO_3 , mas a 10^{-2} Hz se atinge a situação de um capacitor limite, o que indica uma difusão iônica rápida.

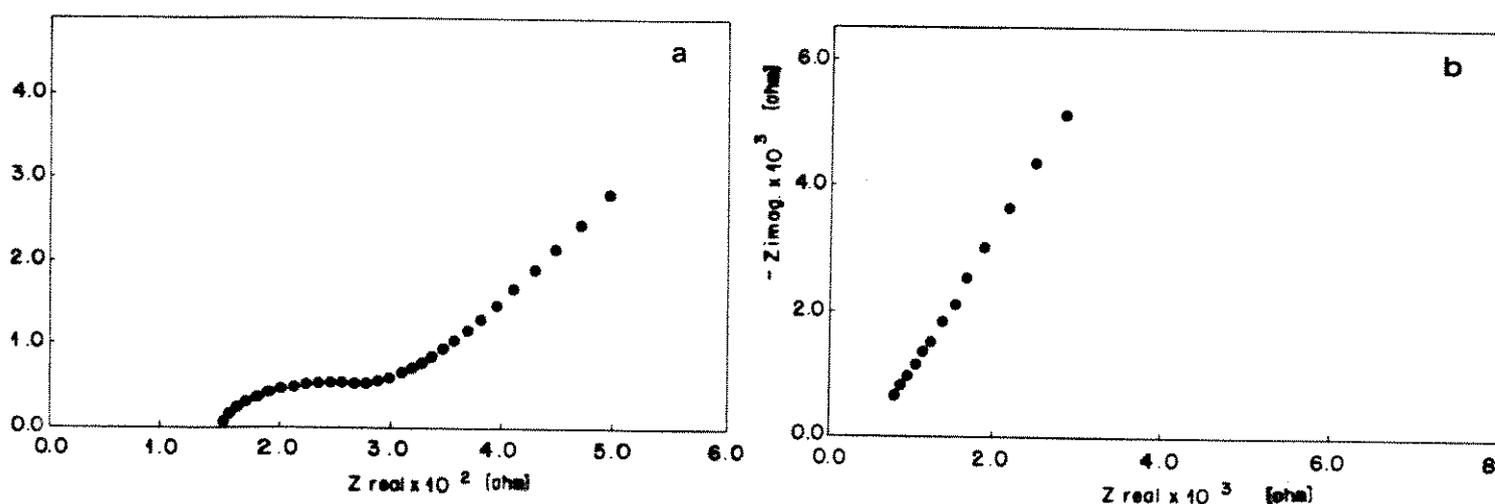


Figura V.23 - Espectro de impedância do DI3 sob polarização a 0,6 V. (a) pontos a alta frequência e (b) pontos a baixa frequência.

Utilizando-se um eletrólito líquido a cinética de difusão dos íons Li^+ no eletrodo de WO_3 é comumente mais lenta que no pPyDS. Para justificar o tempo breve de resposta do dispositivo e tentar obter a contribuição individual dos eletrodos no espectro de impedância, foram realizados ensaios em celas no estado sólido constituídas pelos eletrodos e usando uma lâmina de Li como contra eletrodo. Como a PEP- LiClO_4 possui pequeno conteúdo de água, e esta pode provocar passivação no Li, utilizamos como eletrólito sólido, um híbrido reticulado com alto grau de plastificante (EH), desenvolvido no laboratório de Eletroquímica de Novos Materiais do Instituto de Química "Giacomo Ciamician", em Bologna, Itália. O EH foi previamente testado em um dispositivo sólido. A caracterização elétrica e óptica desse dispositivo é mostrada no item IV.3.6.

Foram montadas duas celas:

ITO/pPyDS//EH//Li/vidro

ITO/ WO_3 //EH//Li/vidro

Os espectros de impedância das celas com pPyDS e com o WO_3 são mostrados na figura V.24 (a) e (b), respectivamente.

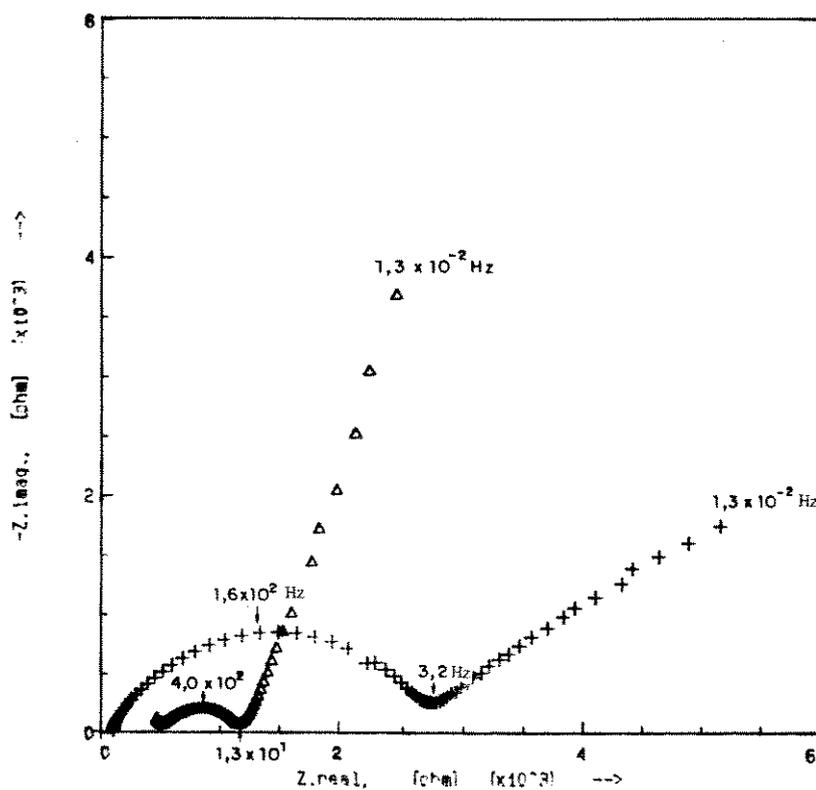


Figura V.24 - Espectros de impedância das celas (Δ) ITO/pPyDS//EH//Li/vidro (3,3V) e (+) ITO/ WO_3 //EH//Li/vidro (2,4 V).

Da comparação desses espectros observa-se que a R_{Tc} na cela com WO_3 é mais elevada que na cela com o pPyDS. Na cela com o WO_3 pode-se notar somente Z_w , a componente Warburg, e na cela com o pPyDS ve-se a capacitância limite. Notar que a impedância da cela com o WO_3 é muito maior que a impedância do dispositivo sólido. Esse fato leva à conclusão que a presença de traços de água no eletrólito sólido PEP-LiClO₄ utilizado no dispositivo, provoca provavelmente, intercalação/deintercalação protônica, mais veloz que o processo equivalente ocorrido com o íon Li^+ . Filmes finos de WO_3 feitos sob pressão parcial de água de 10^{-4} torr e caracterizados em solução com pequena concentração de íons Li, apresentam coeficientes de difusão altos²⁰. Estes devem-se provavelmente à contribuição protônica gerada na reação de troca entre Li e a água incorporada no filme. Bard e cols. observaram diferenças nas velocidades do processo eletrocromico para eletrodos amorfos de WO_3 que foram associadas com diferenças no conteúdo de água do filme, sugerindo que a difusão protônica pode ocorrer e é mais rápida uma vez que H^+ é bem menor que Li^+ .

A possível difusão protônica no dispositivo sólido poderia ser responsável pelo processo de coloração/descoloração do dispositivo, mais rápido, em determinados casos, que o processo de coloração do eletrodo de WO_3 utilizado na sua montagem. Não estudaram-se as diferenças dos processos de difusão dos íons Li^+ e H^+ no WO_3 , para comparação, pois o assunto foge do interesse central deste trabalho. Entretanto, estão sendo realizados estudos²¹, que demonstraram diferenças nos processos eletrocromicos nos sistemas com difusão de íons Li^+ e H^+ .

V.3.6-DISPOSITIVO SÓLIDO UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO UM HÍBRIDO PLASTIFICADO.

O eletrólito sólido utilizado neste dispositivo é uma blenda de ED2001 e BDDGE reticulado com alto conteúdo de plastificante²². O eletrólito (EH) é obtido como filme, sobre uma folha de Teflon e apresenta $\sigma = 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, a temperatura ambiente. O eletrólito sólido pode ser reticulado sobre os eletrodos utilizando-se uma "máscara". Esse método pode implicar em dano aos eletrodos por aquecimento, ou diminuir a estabilidade do dispositivo por desequilíbrio das cargas durante o tempo de espera.

Montou-se o dispositivo, DI4 utilizando-se um filme de EH de 350 μm , colocado entre o pPyDS e o WO_3 : ITO/pPyDS//EH// WO_3 /ITO

O DI4 apresentou ΔT de 28% (570nm) entre a forma clara (-1,2V) e escura (0,8V) como mostrado na figura V.25. A estabilidade elétrica do DI4 foi testada durante 10^3 sdp (-1,2V/70s a 0,8V/70s, em relação ao ITO/pPyDS). Como pode-se observar da tabela V.5, a EC decresce de 95 para 69% com um decréscimo da Q_e , de 2,9 a 0,8 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, e da Q_c de 3,1 a 0,6 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A resposta óptica (570nm) monitorada durante a aplicação dos pulsos é mostrada na figura V.26. Utilizando-se o EH, são obtidos dispositivos que apresentam ΔT de 19% com sdp de 70s de duração, enquanto que utilizando-se a PEP- LiClO_4 podem ser obtidos dispositivos com ΔT de 30% para sdp de 0,4V/4s e -0,8V/2s. O EH é utilizado na forma de filmes com espessura variável de 300 a 400 μm . Devido a espessura maior ocorre um aumento da R_b do eletrólito. A PEP- LiClO_4 , embora apresentando 10^{-6} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de condutividade específica, por ser depositada por evaporação sobre os eletrodos electrocrômicos, pode ser obtida com espessuras menores que 30 μm , com $\bar{R}_b \cong 1,5 \times 10^2 \Omega$, durante o funcionamento do dispositivo. Essas condições permitem a aplicação de uma faixa de potencial pequena, associada a tempos de resposta menores que os apresentados pelo DI4. A PEP- LiClO_4 adere bem aos eletrodos de pPyDS e WO_3 e, sendo depositada por evaporação permite o preenchimento dos vãos existentes na superfície rugosa do polímero e do WO_3 , proporcionando contato com toda a área dos eletrodos. Esse melhor contato, provavelmente diminui o tempo de resposta do dispositivo, e melhora a estabilidade. O EH é reticulado como filme, com espessura variável, o que resulta um contato deficiente com os eletrodos, diminuindo a uniformidade de alteração de cor e, provavelmente, ocasionando perda de estabilidade do dispositivo.

Tabela V.5 - Valores da Q_e , Q_c e EC para o DI4 durante a aplicação de 1000 sdp (-1,2V/70s a 0,8V/70s).

nº de sdp	Q_e ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_c ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EC(%)
1	2,9	3,1	94
100	3,0	2,9	95,0
300	3,0	2,9	95,0
1000	0,8	0,6	69,0

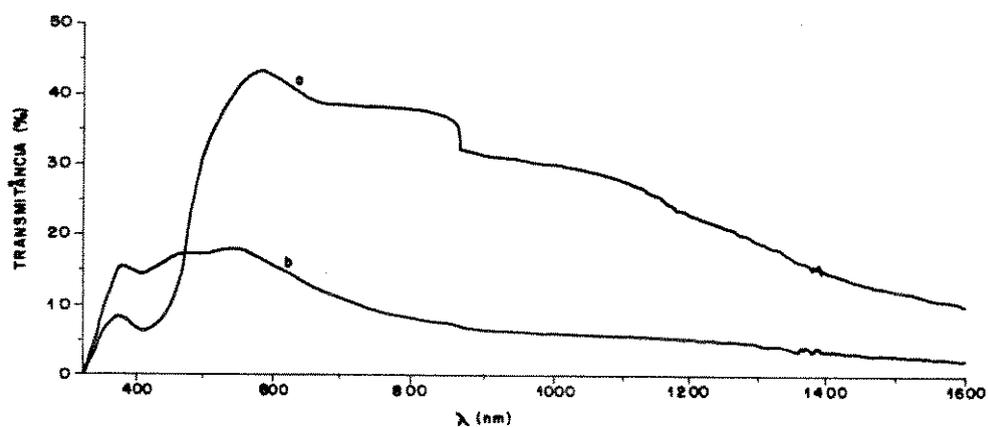


Figura V.25 - Espectros de transmitância para a forma (a) clara e (b) escura do DI4.

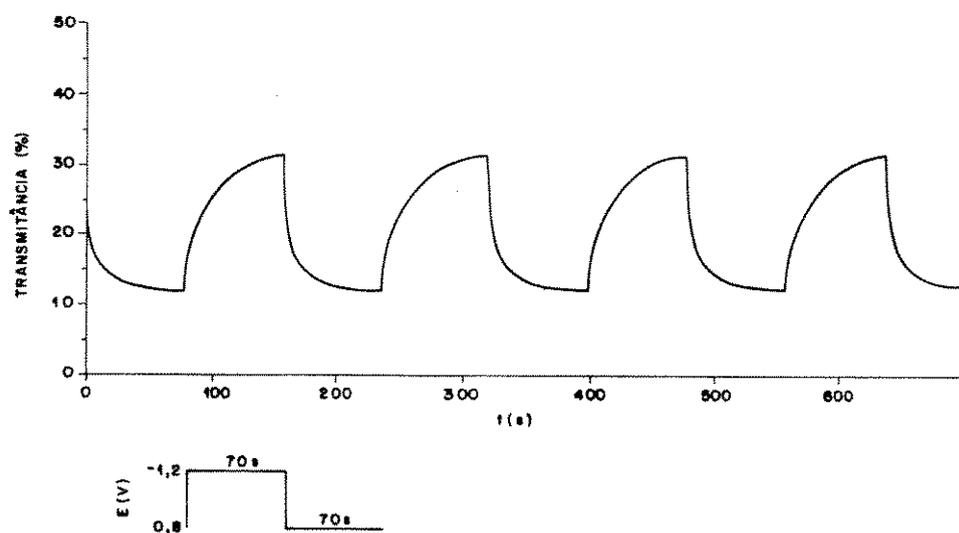


Figura V.26 - Resposta óptica do DI4 durante a aplicação de saltos duplos de potencial de -1,2V/70s e 0,8V/70s.

V.4-CONCLUSÕES

Foram montados dois dispositivos de configuração líquida (DL1 e DL2) ITO/Au/pPyDS//PC-LiClO₄//WO₃/ITO (1,7cm²), com filmes de pPyDS de espessuras diferentes. O DL1 apresentou contraste óptico entre os estados claro e escuro, de 40% durante uma VC. Observou-se estabilidade a 1×10^4 sdp, com η variando de 100 a 95% para o DL1 e mantendo-se em 99% para o DL2. Aumentando-se a espessura do filme de pPyDS, observou-se para o DL2, uma transmitância inicial 10% menor que para o DL1 durante a aplicação de saltos duplos de potencial.

A memória óptica da forma clara é de apenas alguns minutos, o que revela um comportamento semelhante ao da forma reduzida do pPyDS. Na forma escura há uma perda pequena de carga nos primeiros minutos, com ligeiro clareamento, e estabilização posterior. O controle da espessura do filme polimérico, pode alterar o contraste óptico, porém o tempo de resposta da forma clara é apenas levemente afetado. O tempo de resposta do dispositivo parece ser função do processo difusional no eletrodo de WO₃, em especial na etapa de redução do óxido com intercalação do Li⁺ (escurecimento), mais lenta.

Foram montados dispositivos na configuração sólida ITO/Au/pPyDS//PEP-LiClO₄//WO₃/ITO com 1,7cm². O dispositivo DII apresentou excelente estabilidade óptica e boa estabilidade elétrica durante a aplicação de $1,5 \times 10^4$ saltos duplos de potencial. A memória óptica da forma clara do dispositivo foi consideravelmente melhor que a memória do eletrodo de pPyDS em meio aquoso e orgânico. O fato é atribuído à eliminação de fatores desfavoráveis da caracterização do polímero nesses meios, como a presença de traços de oxigênio.

O tempo de resposta do dispositivo pode ser diminuído com a diminuição da espessura do filme de eletrólito sólido, chegando a apresentar respostas ópticas em até 2s. No dispositivo sólido não observou-se uma forte dependência do processo difusional do eletrodo de WO₃, controlando a resposta do dispositivo. Observou-se que a resposta elétrica e óptica do dispositivo chega a ser mais rápida que a do eletrodo de WO₃ em PC-LiClO₄. Resultados obtidos por espectroscopia de impedância, para o dispositivo e para os eletrodos em celas de configuração sólida, revelam que a R_{Tc} para o WO₃ é mais elevada que para o pPyDS, e a difusão dos íons lítio, mais lenta. A impedância da cela com WO₃ é consideravelmente maior que a impedância do dispositivo sólido. Concluiu-se que traços de água no eletrólito sólido, PEP-LiClO₄, propiciam intercalação/deintercalação protônica, no

eletrodo de WO_3 do dispositivo sólido, diminuindo o tempo de resposta do dispositivo em comparação ao do eletrodo isolado.

A PEP- $LiClO_4$, por ser depositada por evaporação sobre os eletrodos, possui bom contato com os mesmos, facilitando a homogeneização da alteração de cor e possivelmente influenciando na diminuição do tempo de resposta.

- 1- T. Osaka, S. Ogano e K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 306.
- 2.- N.L.D. Somasini e A.G. Mac. Diarmid, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 92.
3. F. Goto, K. Aba, K. Okabayashi, T. Yoshida e H. Morimoto, *J. Power Sources*, **20** (1987) 243.
4. R. Noufi, A.J. Nozik, J. White e L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 226.
5. M. Josowiaz e J. Janata, *J. Anal. Chem.*, **58** (1986) 514.
6. R.A. Bull, F. R. Fan e A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 687.
7. J. Heinze, *Synth. Met.*, **41** (1991) 2805.
8. T.F. Otero, C. Santamaria e J. Rodriguez, XI CIBAE - IX SIBEE, CII-1, 30, Águas de Lindóia, Brasil, 1994.
9. S. Roth e W. Graupner, *Synth. Met.*, **55** (1993) 3623.
10. M. Mastragostino, A. M. Marinangeli, A. Corradini e C. Giacobbe, *Synth. Met.*, **28** (1989) C 501.
11. T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984) 419.
12. F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard e J.E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **148** (1983) 299.
13. E.L. Tassi e M-A. De Paoli, *Electrochim. Acta*, (1994), no prelo.
14. E.A.E. Duek, M-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **4** (1994) 287.
15. E.A.R. Duek, M-A. De Paoli e M. Mastragostino, *Adv. Mat.*, **5** (1993) 650.
16. J.C. Gustafsson, O. Inganas e A.M. Anderson, *Synth. Met.*, **62** (1994) 17.
17. B. Reichman e A.J. Bard, *Electrochemical Kinetics*, **126** (1979) 583.
18. T. Asaoka, K. Okabayashi, K. Abe e T. Yoshida, 40, ISE Mtg. Kyoto 1989, Emt. Abs., 1245.
19. M. Mastragostino, C. Arbizzani, A. Bongini, G. Barbarella e M. Zambianchi, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 135.
20. J.G. Zhang, C.E. Tracy e D.K. Deb, *J. Mat. Res. Abstract*, **8** (1993) 7.
21. Franco Decker, comunicação pessoal (1994).
22. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, X. Andrieu, T. Vicedo, *Mat. Res. Soc. Symp.* 293 (1993) 169.

CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho estudou-se um dispositivo electrocrômico utilizando pPyDS como eletrodo de trabalho e WO_3 como contra eletrodo, separados por um eletrólito líquido e/ou sólido.

A síntese do pPyDS sobre ITO, utilizando baixas densidades de corrente, resulta em filmes com boas propriedades eletroativas e electrocrômicas, porém pouco reproduzíveis, e pouco estáveis ao uso prolongado. O estudo das melhores condições de síntese para o pPyDS revelou que este deve ser sintetizado a temperaturas inferiores a 10°C , sendo possível nessas condições, obter filmes homogêneos e com propriedades eletroativas reproduzíveis.

A perda precoce de eletroatividade do pPyDS em solução aquosa é atribuída, em especial, ao "stress mecânico" (ao qual é submetido o filme durante a caracterização) que origina perda de adesão do filme ao ITO. Aumentou-se a aderência do pPyDS ao ITO pela electrodeposição prévia de um filme fino da liga Au/Co sobre este. Os filmes de pPyDS sintetizados sobre os eletrodos ITO/Au apresentaram estabilidade elétrica e óptica otimizadas.

Filmes de pPyDS sintetizados sobre ITO/Au e recobertos por um filme fino de PEP apresentaram variação de transmitância de 60% na VC e 30% na CA (700nm), e uma alteração de 100 para 93% na eficiência coulômbica em 2×10^3 saltos duplos de potencial. A cor do filme muda de amarelo (reduzido) para azul (oxidado). A memória óptica do pPyDS oxidado é constante, ocorrendo apenas um ligeiro clareamento nas primeiras horas, e a memória da forma reduzida é de apenas alguns minutos. A eficiência electrocrômica é $100\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 700nm.

Os filmes de pPyDS caracterizados em PC- LiClO_4 apresentam boa estabilidade elétrica na ausência de oxigênio (câmara seca), e baixa estabilidade em cela deaerada, onde pode haver traços de oxigênio. O contraste cromático em PC- LiClO_4 é de intensidade semelhante ao observado em meio aquoso.

Filmes finos de WO_3 sobre ITO foram obtidos pela técnica de *sputtering* reativo assistido por rádio frequência. Os eletrodos de WO_3 apresentaram boas características electrocrômicas, tais como memória óptica da forma clara e escura prolongada, boa eficiência electrocrômica, variação de transmitância de 70% na VC e 40% na CA (700nm), boa modulação óptica no infravermelho próximo, e estabilidade elétrica e óptica (700nm) durante a aplicação de 10^3 saltos duplos de potencial. O processo redox (e a alteração de cor) nos eletrodos de WO_3 , ocorre na mesma faixa de potencial que o processo equivalente no pPyDS, em PC- LiClO_4 . Esse fato habilita o eletrodo de WO_3 a ser utilizado como eletrodo complementar na montagem de um dispositivo electrocrômico com o pPyDS.

O eletrólito sólido PEP-LiClO₄ apresenta condutividade da ordem de 10⁻⁶S.cm⁻¹, quando preparado ao ambiente, e é transparente na região do espectro visível. Observou-se que a presença de água afeta sua condutividade aumentando-a de até duas ordens de grandeza. A PEP-LiClO₄ possui características ópticas e elétricas adequadas para a sua utilização em dispositivos eletrocromicos.

Os dispositivos de configuração líquida ITO/Au/pPyDS//PC-LiClO₄/WO₃/ITO (1,7cm²) apresentaram estabilidade elétrica e óptica ($\Delta T \sim 30$ a 36% a 700nm) durante a aplicação de 10⁴ saltos duplos de potencial. A memória óptica da forma escura é boa, e a da forma clara é de apenas alguns minutos. Controlando-se a espessura do filme de pPyDS pode-se alterar o contraste cromático entre as formas clara e escura do dispositivo. O tempo de resposta depende da velocidade do processo de intercalação/deintercalação dos íons lítio no eletrodo de WO₃.

O dispositivo em configuração sólida ITO/pPyDS//PEP-LiClO₄/WO₃/ITO (1,7cm²), apresentou boa estabilidade elétrica e ótima estabilidade óptica ($\Delta T \sim 30\%$ a 700nm) durante a aplicação de 1,5 x 10⁴ saltos duplos de potencial (-1,5 a 1,5V, em relação ao eletrodo de pPyDS). A memória óptica da forma clara do dispositivo apresenta uma perda de ~40% de transmitância (700nm) depois de 16 h, o que é considerado um bom resultado. A memória óptica da forma escura é estável. Pode-se modular a transmitância do dispositivo sólido alterando-se a espessura do filme de pPyDS.

O tempo de resposta do dispositivo chega a 2s com a diminuição da espessura da PEP-LiClO₄. Provavelmente a umidade presente no eletrólito, promove intercalação/deintercalação protônica no eletrodo de WO₃, que ocorre mais rapidamente que a intercalação/deintercalação do Li⁺, diminuindo o tempo de resposta do dispositivo em configuração sólida.

A PEP-LiClO₄, por ser depositada por evaporação sobre os eletrodos, faz um bom contato superficial com os mesmos. Isso pode dar origem a homogeneização da alteração de cor, e possivelmente influi na diminuição do tempo de resposta do dispositivo.

Neste trabalho, foram obtidos protótipos de janelas eletrocromicas em escala reduzida, que pelos testes de estabilidade óptica e elétrica, podem apresentar tempo de vida de aproximadamente 10 anos com bom contraste óptico no visível e no infravermelho próximo. Essas janelas podem ser comercializadas, se obtidas com maior área e igual desempenho.

Como continuação do estudo realizado, é importante aumentar a área da janela tentando manter as suas características inalteradas, e utilizar-se como contra eletrodo um eletrodo eletrocromicamente passivo para aumentar o contraste cromático e alterar a modulação óptica da janela.