**DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS COM ELETRÓLITOS SÓLIDOS
POLIMÉRICOS À BASE DE AMIDO**

Rodrigo Guerreiro Fontoura Costa

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências (Físico-Química).

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

São Carlos
2006

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas.

`A Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka, por me orientar desde a iniciação científica até o mestrado, pelos seus conselhos, discussões, amizade e por ter paciência nos momentos de dúvidas e dificuldades.

A todos os professores do IQSC, que de alguma maneira ajudaram em minha formação.

Aos técnicos do IQSC, Luisão, Mauro, Carlos, Renata e Cidinha pela ajuda quando necessária e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos das oficinas mecânica, elétrica e vidraria .

`As bibliotecárias Eliane e Lia e à secretária da seção de pós-graduação Silvia, pela amizade e grande disponibilidade em me ajudar.

Aos amigos mais antigos do laboratório, Joffer, Gilmara, César e Douglas, pelas discussões, amizade e disponibilidade em me ajudar.

Aos recentes amigos Marins, Aline e Ellen pelos momentos de descontração, discussões e cafezinhos.

A todos os demais amigos do IQSC, Márcia, Izequiel, Renato, Érica, Allan Patrick, Sérgio, etc.

`A minha querida família, Mãe, Guto e Renata, por me incentivarem a fazer o mestrado e darem apoio, amor e carinho.

Não posso de deixar de agradecer ao meu pai Sérgio (in memorian), que sempre incentivou que os seus três filhos estudassem ao invés de trabalharem prematuramente.

Ao CNPq pela bolsa concedida, possibilitando a realização desse trabalho.

A Deus pela vida e saúde, aos
meus pais minha eterna gratidão e
aos meus irmãos pela amizade e
alegrias.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Dispositivos eletrocromicos	1
1.2 – Materiais cromógenos	4
1.3 – Matérias eletrocromicos e contra-eletrodos	4
1.4 – Eletrólitos sólidos poliméricos	8
1.5 - Amido	12
1.6 – Referências Bibliográficas	16
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 – Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos	22
3.1.1- Eletrólito composto por amido, glicerina e perclorato de lítio	22
3.1.2- Eletrólito composto por amido, glicerina e hidróxido de potássio	23
3.2 - Preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	23
3.3 - Preparação dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3 : \text{Ta}$	25
3.4 – Montagem dos dispositivos eletrocromicos	27

3.5 - Caracterização dos dispositivos eletrocrômicos	29
3.5.1 - Voltametria cíclica e densidade de carga	29
3.5.2 - Medidas ótico-eletroquímicas	30
3.5.3 - Medidas de cinética	32
3.6 - Caracterização dos eletrólitos sólidos poliméricos	32
3.6.1 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	32
3.6.2 - Espectroscopia no ultravioleta-visível	39
3.7 - Referências Bibliográficas	41
CAPÍTULO 4 – DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS: RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 - Dispositivo eletrocrômico I (DEC- I)	44
4.1.1 - Voltametria cíclica e densidade de carga para diferentes ciclos	45
4.1.2 - Espectros de transmissão para diferentes ciclos	47
4.2 - Dispositivo eletrocrômico II (DEC- II)	48
4.2.1 - Voltametria cíclica para o ciclo 100	49
4.2.2 - Densidade de carga para diferentes potenciais aplicados	50
4.2.3 - Transmitância em função do tempo para diferentes potenciais aplicados	51
4.2.4 - Espectros de transmissão	52
4.2.5 - Densidade ótica em função do tempo para diferentes potenciais aplicados	53
4.2.6 - Memória ótica	54
4.3 - Dispositivo eletrocrômico III (DEC-III)	55
4.3.1 - Voltametria cíclica e densidade de carga	55
4.3.2 - Espectros de transmissão	58
4.3.3 - Densidade ótica em função do potencial aplicado	59
4.4 - Dispositivo eletrocrômico IV (DEC-IV)	60
4.4.1 - Voltametria cíclica e densidade de carga	61

4.4.2 - Espectros de transmissão	63
4.5 – Dispositivo eletrocromico V (DEC-V)	64
4.5.1 - Voltametria cíclica e densidade de carga	65
4.5.2 - Espectros de transmissão	67
4.5.3 - Transmitância em função do tempo	69
4.5.4 - Densidade ótica e eficiência eletrocromica em função do número de ciclos	70
4.6 – Referências Bibliográficas	72
CAPÍTULO 5 – ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS CONTENDO AMIDO, GLICEROL E HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO: RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1 - Espectroscopia de impedância eletroquímica	74
5.1.1 - Medidas de condutividade para as amostras contendo 30% de glicerol e várias porcentagens de KOH	78
5.1.2 - Medidas de condutividade para três amostras com 40% de glicerol e 10, 20 e 35% de KOH	81
5.1.3 - Medidas de condutividade para três amostras contendo 50% de glicerol e 10, 20 e 30% de KOH	83
5.1.4 - Medidas de condutividade para duas amostras contendo 35% de KOH e 10 e 25% de glicerol	85
5.2 - Espectros de transmissão no UV- visível-NIR	87
5.3 – Referências Bibliográficas	88
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CT = condutor transparente

CE = filme eletrocromico

CI = condutor iônico

RI = filme reservatório dos íons ou contra-eletrodo

ITO = óxido de estanho dopado com índio

FTO = óxido de estanho dopado com flúor

PANI = poli(anilina)

PAMPS = poli(2-acrilamida-2metil-1-ácido propanosulfônico)

PEDOT = poli(etileno dioxitiofeno)

PET = poli(etileno tereftalato)

ESP = eletrólitos sólidos poliméricos

PEO = poli(óxido de etileno)

PAN = poli(acrilonitrila)

PVP = poli(4-vinilpiridina)

PMMA = poli(metil metacrilato)

VTF = Vogel-Tammam-Fulcher

WLF = Williams-Landel-Ferry

DEC = dispositivo eletrocromico

DEC I = dispositivo eletrocromico I

DEC II = dispositivo eletrocromico II

DEC III = dispositivo eletrocromico III

DEC IV = dispositivo eletrocromico IV

DEC V = dispositivo eletrocromico V

E_{pc} = potencial de pico catódico

E_{pa} = potencial de pico anódico

i_{pc} = corrente de pico catódico

i_{pa} = corrente de pico anódico

q_a = carga anódica

q_c = carga catódica

EIE = Espectroscopia de impedância eletroquímica

UV-Visível = Espectroscopia no ultravioleta visível

UV – Visível - NIR = Espectroscopia no ultravioleta visível infravermelho próximo

PVA = Álcool Polivinílico

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g = temperatura de transição vítrea

W = peso

V = volume

E = potencial

T = transmitância

I_o = intensidade da energia radiante que incide na amostra

I = intensidade da radiação que emerge da amostra

A = absorbância

ΔOD = densidade ótica

a = absortividade

b = comprimento do caminho ótico através da amostra

c = concentração do soluto

T_d = transmitância do dispositivo eletrocromico no estado descolorido

T_c = transmitância do dispositivo eletrocromico no estado colorido

η = eficiência eletrocromica

Q = carga inserida

λ = comprimento de onda

ca = corrente alternada

cc = corrente contínua

I = corrente elétrica

R = resistência

V_0 = amplitude máxima

t = tempo

ω = frequência em rad.s^{-1}

ϕ = ângulo de fase entre a perturbação e a resposta

Z = impedância

C = capacitância

Z' = impedância real

Z'' = impedância imaginária

θ = diferença de fase entre a corrente e a voltagem

σ = condutividade iônica

l = espessura da amostra

s = área superficial da amostra

R = parte real de impedância

E_i = perda elétrica

ϵ_r = constante dielétrica

ΔE = energia absorvida em uma transição eletrônica

ν = frequência

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

ΔT = diferença entre as transmitâncias dos estados coloridos e descoloridos

j = número imaginário

f = frequência em Hz

A = constante independente da temperatura

E_a = energia de ativação aparente

R = constante dos gases ideais

T = temperatura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Esquema de um dispositivo eletrocrômico	2
Figura 1.2 -	Modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma única cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b)	9
Figura 1.3 -	Estrutura química de amilose	12
Figura 1.4 -	Estrutura química e representação de amilopectina	13
Figura 3.1 -	Diagrama de blocos da preparação do sol para obtenção dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	24
Figura 3.2 -	Diagrama de blocos da preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	25
Figura 3.3 -	Diagrama de blocos da preparação do sol de WO_3 e $\text{WO}_3\text{:Ta}$	26
Figura 3.4 -	Diagrama de blocos da preparação dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3\text{:Ta}$	27
Figura 3.5 -	Diagrama de Nyquist	34
Figura 3.6 -	Exemplo de ajuste da curva no plano complexo feito para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 22°C	35
Figura 3.7 -	Exemplo de ajuste da curva no plano complexo para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 80°C	36
Figura 3.8 -	Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon [®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta-amostra (Teflon [®]) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar	37
Figura 3.9 -	Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta	38

Figura 3.10-	Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) célula de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura	38
Figura 4.1 -	Voltamogramas cíclicos do DEC-I para os ciclos 01, 200, 500 e 1000, no intervalo de potenciais entre $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$ e na velocidade de varredura de 50 mV/s	45
Figura 4.2 -	Densidade de carga em função do tempo do DEC-I para os ciclos 01, 200, 500 e 1000, no intervalo de 60 s entre os potenciais de $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$	47
Figura 4.3 -	Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR do DEC-I para os ciclos 01, 500 e 1000, para os potenciais de $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$	48
Figura 4.4 -	Voltamograma cíclico do DEC-II para o ciclo 100, entre o intervalo de potenciais de $-2,2\text{ V}$ e $+2,2\text{ V}$ e $v = 50\text{ mV/s}$	50
Figura 4.5 -	Densidade de carga em função do tempo para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (a), valores máximos de densidade de carga para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (b)	51
Figura 4.6 -	Transmitância para $\lambda = 630\text{ nm}$ em função do tempo, para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (a), máxima transmitância alcançada depois de 60 s de diferentes potenciais aplicados no DEC-II (b)	52
Figura 4.7 -	Espectros de transmissão na região do UV-Vis-NIR para diferentes potenciais aplicados durante 60 s no DEC-II	53
Figura 4.8 -	Densidade ótica em função do tempo para diferentes potenciais aplicados no DEC-II	54
Figura 4.9 -	Transmitância em função do tempo após a polarização do DEC-II com um potencial de $-2,2\text{ V}$ durante 120 s	55
Figura 4.10-	Voltamogramas cíclicos do DEC-III para os ciclos 1, 200, 400, 600, entre os potenciais de $-2,2\text{ V}$ e $+2,2\text{ V}$, $v = 50\text{ mV/s}$	57
Figura 4.11-	Densidade de carga em função do tempo do DEC-III para os ciclos 1, 200, 400, 500 e 600, com intervalo de 60 s entre os potenciais $-2,2\text{ V}$ e $+2,2\text{ V}$	58
Figura 4.12-	Espectros de transmissão no UV-visível-NIR do DEC-III para os ciclos 01, 400 e 600, nos estados coloridos ($-2,2\text{ V}$) e descoloridos ($+2,2\text{ V}$)	59
Figura 4.13-	Densidade ótica em função do potencial do DEC-III, com intervalo de 60 s entre os potenciais catódicos, na faixa entre $-1,0$ e $-2,2\text{ V}$ e anódico, $+2,2\text{ V}$	60

Figura 4.14-	Voltamogramas cíclicos do DEC-IV para os ciclos 200, 500 e 1000, no intervalo de potencias de $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$, velocidade de varredura de 50 mV/s	62
Figura 4.15-	Densidade de carga em função do tempo, para os ciclos 200, 500 e 1000 do DEC-IV, no intervalo de 60s entre os potenciais de $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$	63
Figura 4.16-	Espectros de transmissão do DEC -IV para como depositado e os ciclos 100, 500 e 1000, para os potencias de $-2,5\text{ V}$ e $+2,5\text{ V}$	64
Figura 4.17-	Voltamogramas cíclicos do DEC-V para os ciclos 01, 600, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000, velocidade de varredura de 10 mV/s	66
Figura 4.18-	Densidade de carga em função do tempo do DEC-V para os ciclos 01, 600, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000, com intervalo de 60 s entre os potenciais de $-1,0\text{ V}$ e $+1,7\text{ V}$	67
Figura 4.19-	Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para os ciclos 1, 600 e 1000 do DEC-V, obtidos mediante a aplicação de $-1,0\text{ V}$ (estado descolorido) e $+1,7\text{ V}$ (estado colorido) durante 60s.	68
Figura 4.20-	Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para os ciclos 2000, 3000, 4000 e 5000 do DEC-V, obtidos mediante a aplicação de $-1,0\text{ V}$ (estado descolorido) e $+1,7\text{ V}$ (estado colorido) durante 60 s .	69
Figura 4.21-	Transmitância em função do tempo para $\lambda = 550\text{ nm}$ do DEC-V	70
Figura 4.22-	Densidade ótica em função do número de ciclos (a), eficiência eletrocromica em função do número de ciclos para $\lambda = 550$ e 633 nm (b)	70
Figura 5.1-	Diagrama de Nyquist para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 22°C	74
Figura 5.2-	Diagrama de Nyquist para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 80°C	77
Figura 5.3-	Logaritmo da condutividade iônica em função da porcentagem de KOH a 30°C , para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol	78
Figura 5.4-	Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol e com várias porcentagens de KOH	79
Figura 5.5-	Energia de ativação versus porcentagem de KOH, para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol	80

- Figura 5.6- Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido contendo 10, 20 e 35% de KOH e plastificadas com 40% de glicerol 82
- Figura 5.7- Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido contendo 10, 20 e 30% de KOH e plastificadas com 50% de glicerol. 84
- Figura 5.8- Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para duas amostras com 35% de KOH e plastificadas com 10 e 25% de glicerol 86
- Figura 5.9- Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para filmes de amido com as seguintes porcentagens de glicerina/KOH: 10/35, 20/30, 25/35 e 40/35. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Valores de energia de ativação para amostras de amido contendo 10, 20 e 35% de KOH e plastificadas com 40% de glicerol	83
Tabela 5.2 - Valores de energia de ativação para amostras de amido contendo 10, 20 e 30% de KOH e plastificadas com 50% de glicerol	85
Tabela 5.3 - Valores de energia de ativação para duas amostras contendo 35% de KOH e plastificadas com 10 e 25% de glicerol	86

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados de preparação e caracterização de cinco dispositivos eletrocromicos (DEC) compostos por filmes finos de óxidos de metais de transição, tais como WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ e NiO_x como camadas eletrocromicas e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo transparente. Os eletrólitos usados nestes dispositivos foram à base de amido plastificado com glicerol e contendo LiClO_4 ou KOH dependendo da camada eletrocromica. Todos os filmes finos foram preparados pelo processo sol-gel e depositados sobre FTO pela técnica de *dip-coating*. Os dispositivos foram caracterizados através da técnica de voltametria cíclica, espectroscopia na região do UV-visível-NIR (300–1100 nm) e densidade de carga inserida/extraída ao longo dos ciclos cronoamperométricos. A partir dos valores obtidos para a densidade de carga inserida e a transmitância em 550 nm e em 633 nm e com o uso de uma equação apropriada obtiveram-se os valores de eficiência eletrocromica dos dispositivos eletrocromicos. Foram feitas também medidas de densidade ótica em função do potencial e transmitância em função do tempo. Os resultados de densidade de carga para os dispositivos eletrocromicos com WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ mostraram que os processos de inserção/extração dos íons lítio são reversíveis, sendo que a extração é muito rápida da ordem de 10s. Através dos espectros de transmissão observou-se uma boa variação na transmitância entre os estados coloridos e descoloridos (ΔT), sendo que o DEC com WO_3 e eletrólito com concentração de LiClO_4 , $[\text{O}]/[\text{Li}]=10$ obteve a maior variação de $\Delta T = 38,4\%$ em 633 nm. Isso resultou num alto valor de eficiência eletrocromica de $77,5 \text{ cm}^2/\text{C}$. O DEC com NiO_x apresentou uma menor variação na transmitância, $23,8\%$ em 550 nm para o ciclo 3000, resultando num menor valor de eficiência eletrocromica, $24,9 \text{ cm}^2/\text{C}$.

O presente trabalho apresenta também os resultados da preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos contendo amido, glicerol e hidróxido de potássio, os quais foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e a partir destes resultados os valores das suas condutividades iônicas foram calculadas. Fez-se também medidas de transmissão ótica na região do UV-visível-NIR (300-1100 nm). O melhor valor de condutividade iônica foi obtido para o filme com 25% de glicerina e 35% de KOH em relação à massa do amido, sendo $4,92 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30°C .

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido podem ser muito interessantes para aplicação em dispositivos eletrocromicos como, por exemplo, janelas eletrocromicas em arquitetura.

ABSTRACT

This dissertation presents the results of preparation and characterization of five electrochromic devices (DEC) composed of thin films of transition metal oxides, such as WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ and NiO_x as electrochromic layers and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ as a transparent counter-electrode. The electrolytes used in these devices were starch-based plasticized with glycerol containing LiClO_4 or KOH , depending on the electrochromic layer. All the thin films were prepared by sol-gel process and deposited onto FTO by dip-coating technique. The devices were characterized by means of cyclic voltametry, spectroscopy in the region of UV-visible-NIR (300-1100 nm) and the inserted/extracted charge density along the chronoamperometric cycles. From the values obtained for the inserted charge density and the transmittance in 550 nm and 633 nm and using an appropriate equation the values of electrochromic efficiency of the electrochromic devices were obtained. Measurements of optical density in function of the potential and transmittance in function of the time were also taken. The results of charge density for the electrochromic devices with WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ showed that the processes of insertion/extraction of the lithium ions are reversible and the extraction is very fast, i.e., of the order of 10s. Through the transmission spectra it was possible to observe a good variation in the transmittance between the coloured and bleached states (ΔT), given that the DEC with WO_3 and electrolyte with concentration of LiClO_4 , $[\text{O}]/[\text{Li}]=10$ obtained the largest variation of $\Delta T = 38.4\%$ in 633 nm. This resulted in a high value ($77.5 \text{ cm}^2/\text{C}$) of electrochromic efficiency. The DEC with NiO_x presented a smaller variation in the transmittance, i.e., 23.8% in 550 nm for cycle 3000, resulting in a lower value of electrochromic efficiency, $24.9 \text{ cm}^2/\text{C}$. This work also presents the results of the preparation and characterization of solid polymeric electrolytes containing starch, glycerol and potassium hydroxide characterized by the technique of electrochemical impedance spectroscopy. From these results the values of their ionic conductivities were calculated. Measurements of optical transmission in the region of UV-visible-NIR (300-1100 nm) were also taken. The best value of ionic conductivity, i.e., $4.92 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30°C was obtained for the film with 25% of glycerol and 35% of KOH in relation to the mass of starch. The results presented in this work show that starch-based solid polymeric electrolytes can be very interesting for application in electrochromic devices as, for example, smart windows in architecture.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Dispositivos eletrocromicos

De forma geral, o fenômeno de eletrocromismo é definido como uma mudança de coloração do material, persistente, mas reversível, causada pela aplicação de corrente ou potencial elétrico, no caso do óxido de tungstênio, de transparente para o azul escuro. A aplicação prática do fenômeno de eletrocromismo resulta nos dispositivos eletrocromicos, os quais vêm sendo muito estudados por apresentarem diversas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos. Essas vantagens seriam: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura.¹

Os dispositivos eletrocromicos típicos geralmente são constituídos por cinco camadas denominadas na sequência: vidro/CT/CE/CI/RI/CT/vidro, como mostrado na Figura 1.1. As abreviações significam: CT – um condutor transparente, ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor), CE – filme eletrocromico (eletrodo de trabalho), CI – condutor iônico e RI – filme reservatório dos íons ou contra-eletrodo. A montagem deste dispositivo é feita geralmente através da deposição separada das camadas CE e RI sobre os substratos que são constituídos de vidro recoberto com CT. No final, as duas partes são juntadas através de condutor iônico e seladas a fim de isolar do ambiente e da

umidade externa. A mudança de coloração do dispositivo ocorre quando é aplicada a diferença do potencial ao mesmo, como mostrado na Figura 1.1. Assim, ocorre um controle da transmissão, através dele, de comprimentos de ondas que variam desde o ultravioleta ao infravermelho próximo.²

Figura 1.1 - Esquema de um dispositivo eletocrômico.

Dependendo dos materiais utilizados, os dispositivos eletocrômicos podem trabalhar no modo de reflexão, como no caso de displays ou espelhos retrovisores, ou no modo de transmissão, como as janelas, o que é assunto de pesquisa de vários laboratórios industriais e científicos.^{2,3}

Nesta última década, as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletocrômicos poliméricos. Entre as principais empresas envolvidas na pesquisa e aplicação desses dispositivos estão Isoclima, Saint Gobain e Pilkington, na Europa; Gentex, Donelly, Apogee e Sage, na América do Norte e Asahi Glass, Nikon e Toyota, na Ásia. Podemos citar também que a empresa Toyota Central R&Laboratories desenvolveu um dispositivo baseado em polianilina e WO_3 com aplicação comercial em janelas de automóveis.⁴

Por outro lado, vários pesquisadores do mundo estão também trabalhando no intuito de desenvolver diferentes dispositivos eletrocromicos, como, por exemplo, Munro et al.⁵, os quais mostraram uma interessante janela eletrocromica constituída por ITO/WO₃/Li⁺-eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO. Essa janela apresentou uma ótima variação na transmitância, de 60%, entre o estado colorido e o transparente. Outro exemplo é o de Kraft e Heckner⁶, que construíram um dispositivo eletrocromico contendo dois materiais eletrocromicos (WO₃ como eletrodo de trabalho e branco da Prússia como contra-eletrodo) e com a seguinte configuração: vidro/FTO/WO₃/K⁺-Polímero/branco da Prússia/FTO/vidro. Estes dispositivos demonstraram uma variação na transmitância de aproximadamente 55% em 633 nm e uma estabilidade maior que 10⁵ ciclos.

Dispositivos eletrocromicos também podem conter em sua configuração polímeros condutores eletrônicos, como, por exemplo, polianilina (PANI). Hu, Hechavarría e Campos⁷ estudaram o efeito da incorporação de um poliácido, poli(2-acrilamida-2metil-1-ácido propanosulfônico) (PAMPS), nas propriedades eletrocromicas de um dispositivo contendo PANI como material eletrocromico. Este dispositivo utilizando a polianilina modificada como material eletrocromico, PANI-PAMPS, e como eletrólito LiClO₄ dissolvido em poli(metil metacrilato), apresentou diminuição no potencial redox, de +/-2,0 V para +/-1,5 V, aumentou em 10% a razão de contraste ótico em 650 nm e dobrou o tempo de resposta ótica, em comparação com o dispositivo contendo somente PANI como material eletrocromico e o mesmo eletrólito.⁷

Um dispositivo eletrocromico mais simples foi proposto por Mecerreyes et al.⁸, no qual o polímero poli(etileno dioxitiofeno) (PEDOT) atua ao mesmo tempo como eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo, utilizando poli(óxido de etileno) com o sal LiCF₃SO₃ como condutor iônico e como substrato o poli(etileno tereftalato) (PET). Este dispositivo obteve um contraste cromático de 0,15 em 650 nm entre os potenciais de 0 e 3 V. Os tempos de

descoloração e coloração foram de 20 e 16 s, respectivamente, para uma janela com área de 5 cm x 5 cm.⁸

1.2. Materiais cromógenos

Os materiais cromógenos são materiais que podem mudar sua coloração devido à alteração das condições do meio. De acordo com a causa que provoca a mudança de cor, esses materiais se classificam em materiais fotocromicos, materiais termocromicos, materiais barocromicos e materiais eletrocromicos.¹ Além desses, existem outros tipos de materiais, os chamados cristais líquidos, os quais mudam a orientação de suas moléculas diante da aplicação de um campo elétrico, alterando a absorção ótica ou o espalhamento das camadas.¹

Dentre os diversos materiais cromógenos, nosso interesse foi atraído pelos materiais eletrocromicos, que se destacam pela sua possibilidade real de aplicação em dispositivos eletrocromicos. Os materiais eletrocromicos sólidos, cujo mais popular representante é o WO₃, mudam sua coloração diante da aplicação de um campo elétrico, em uma reação eletroquímica que envolve dupla injeção de cátions (M⁺) do eletrólito e de elétrons (e⁻) do circuito externo da célula. O processo de coloração e descoloração pode ser descrito pela seguinte equação:⁹

onde M⁺ = Li⁺, Na⁺ ou H⁺.

1.3. Materiais eletrocromicos e contra-eletrodos

Os materiais eletrocromicos podem ser classificados da seguinte forma: óxidos de metais de transição (1), materiais orgânicos (2) e materiais intercalados (3). Todavia, há uma

outra classificação para os materiais eletrocromicos, a qual baseia-se no mecanismo de coloração. De acordo com essa classificação, os materiais dividem-se em (1) materiais de inserção de íons, como o óxido de tungstênio (WO_3) e (2) sistemas de eletrodeposição reversível, como os viológenos e a prata.¹

Os materiais eletrocromicos do tipo de inserção de íons, dentre os quais estão os óxidos dos metais de transição, podem possuir propriedades de coloração diante da inserção de cátions, ânions, ou ambos, a qual depende do metal de transição utilizado, como descrito a seguir:¹

- Materiais de coloração catódica (coloração devida à inserção de cátions), por exemplo, WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

- Materiais de coloração anódica (coloração devida à inserção de ânions), por exemplo, IrO_2 , NiO_x e $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

- Materiais de coloração anódica e catódica (coloração devida à inserção de cátions ou ânions), por exemplo, V_2O_5 , Rh_2O_3 , CoO_x e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

Geralmente esses materiais são utilizados como eletrodo de trabalho ou eletrocromos primários. Caso um deles seja usado como contra-eletrodo, será como eletrocromo secundário e trabalhará de modo complementar ao eletrocromo primário.

Existem algumas explicações para o fenômeno de eletrocromismo no WO_3 . Podemos citar dentre estas o trabalho de Deb¹⁰, o qual observou que nos filmes amorfos de WO_3 a mudança de coloração foi mais pronunciada do que em filmes cristalinos e que, quanto mais úmido estivesse o ambiente, mais forte seria a coloração. Ele concluiu que a mudança de coloração do material ocorreu em função da criação de centros de cor, provavelmente devido à presença de elétrons em vacâncias de oxigênio.¹⁰

Do ponto de vista prático, as propriedades eletrocromicas do WO_3 são muito sensíveis ao método de preparação. No processo sol-gel, os filmes de WO_3 sempre apresentam

contenção de água e estrutura porosa, o que provavelmente faz com que a difusão dos íons seja favorecida e conseqüentemente melhore a performance do material.¹¹ Também, várias rotas sol-gel foram desenvolvidas para obtenção de filmes finos de WO₃. Dentre elas destacam-se a acidificação de tungstato de sódio^{12,13}, via ácido peroxotungstênico^{14,15}, reação entre oxocloreto de tungstênio (WOCl₄) e isopropanol¹⁶ ou rota peroxotungstênica descrita por Cronin et al.^{17,18}. Também as propriedades eletrocromicas desses filmes podem ser alteradas através da pequena modificação da sua estrutura como demonstrado por Avellaneda, Bueno e Bulhões¹⁹, que estudaram a influência da dopagem com lítio nos filmes de WO₃, por meio da adição de 5% em mol de LiCF₃SO₃ na solução precursora. Observou-se que, enquanto nos filmes dopados com lítio o processo de descoloração foi completo, nos filmes não dopados uma coloração residual permanecia.

Um outro exemplo de material de coloração catódica é o Nb₂O₅, que, da mesma maneira que o WO₃, fica azul através da inserção de íons lítio (Li⁺) e elétrons (e⁻) em sua camada.²⁰ Reichman e Bard²¹ foram os primeiros autores a mencionarem as propriedades eletrocromicas do Nb₂O₅. Eles observaram o fenômeno de eletrocromismo numa camada de 15 µm de espessura produzida na superfície de um disco de nióbio metálico oxidado na temperatura de 500°C por 10 minutos. Entretanto, os primeiros pesquisadores que prepararam filmes de Nb₂O₅ para fins eletrocromicos foram Lee e Crayston²². Eles obtiveram o sol através de uma solução hidrolisada de NbCl₅, dissolvida em etanol. Faria e Bulhões²³ prepararam filmes de óxido de nióbio utilizando um sol feito através da dissolução de ácido cítrico em etileno glicol e posterior adição de um complexo de oxalato de nióbio, NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃]x3H₂O. Pawlicka et al.^{24,25,26} desenvolveram uma síntese de sol mais barata através da reação de NbCl₅ com butanol e ácido acético, sob forte radiação ultra-sônica (sonocatálise). Com o objetivo de melhorar suas propriedades eletrocromicas, Aegerter e Shmitt²⁷ pesquisaram o Nb₂O₅ puro e dopado com Sn, Zr, Li, Ti e Mo preparados através do

processo sol-gel e depositados sobre ITO-vidro usando a técnica de *dip-coating*. Eles observaram que as camadas são transparentes e, dependendo da natureza do dopante, quantidade do dopante e temperatura de preparação, os materiais podem apresentar uma coloração marrom, cinza ou azul depois da inserção dos íons lítio. Essas camadas, cujas dimensões eram de 4x8 cm², foram testados até 5000 ciclos, sendo altamente estáveis e com valores de eficiência de coloração na faixa de 19 a 28 cm²/C, em 550 nm.²⁷

Um interessante material de coloração anódica é o óxido de níquel, NiO_x, devido a sua alta eficiência eletrocromica, reversibilidade cíclica, boa durabilidade e baixo custo.²⁸ O mecanismo eletroquímico dos filmes de óxido de níquel, no qual ele passa do estado reduzido (transparente) para o estado oxidado (marrom escuro), ainda não está elucidado. Entretanto sabe-se que a inserção dos íons OH⁻ é fundamental para que a reação ocorra e as quatro reações abaixo mostram os mecanismos típicos para os filmes de NiO_x:²⁸

onde as reações (1.2) e (1.3) demonstram o mecanismo de inserção dos íons OH⁻ e as reações (1.4), (1.5a) e (1.5b) demonstram o mecanismo de inserção dos íons H⁺.²⁸

Vários métodos podem ser usados para preparar os filmes eletrocromicos de óxido de níquel, como, por exemplo, evaporação a vácuo, *sputtering*, deposição química a vapor, processo de eletrodeposição e processo sol-gel, sendo que o processo sol-gel é o mais usado devido ao seu baixo custo para depositar camadas sobre grandes áreas.^{28,29}

Além dos filmes eletrocromicos primários, os dispositivos eletrocromicos também necessitam dos contra-eletrodos, chamados de reservatório dos íons e constituídos também por filmes finos.³⁰ Dependendo da aplicação final, esses filmes podem mudar sua coloração ou permanecer transparentes durante os processos eletroquímicos de inserção e extração dos íons.

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é um exemplo de contra-eletrodo que funciona também como eletrocromo secundário, ou seja, fica colorido de modo complementar ao eletrocromo primário. Esse material possui alta capacidade de armazenar íons Li^+ e os processos de inserção/extração dos íons lítio são reversíveis, mas a baixa transmissão no estado não colorido limita a sua aplicação.³¹

Filmes finos mencionados na literatura, que possuem a propriedade de permanecerem transparentes, tanto no estado reduzido quanto oxidado, geralmente são compostos por CeO_2 , mas o desempenho eletroquímico destes não é suficientemente bom, pois os processos de inserção/extração dos íons lítio são muito lentos.³¹ Vários trabalhos têm sido feitos a fim de melhorar a velocidade dessa reação, através da mistura de CeO_2 com outros materiais como Ti, Zr, V, Sn, Mo e Si.³¹ A modificação do óxido de cério com Ti e Sn resulta em CeO_2-TiO_2 e CeO_2-SnO_2 , respectivamente, sendo que ambos podem ser preparados pelo processo sol-gel^{32,33} ou *sputtering*³⁴. Estes filmes possuem uma boa transparência ótica, ótimas propriedades de armazenamento de íons lítio e apresentam boa compatibilidade com filmes de WO_3 quando aplicados em dispositivos eletrocromicos.^{35,36}

1.4. Eletrólitos sólidos poliméricos

Eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) são materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica. Esses sais podem ser com metais monovalentes

(LiClO_4 , NaClO_4 , LiCF_3SO_3 , BF_4 , etc) ou divalentes $\{\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\}$, sendo perclorato de lítio (LiClO_4) o sal mais usado devido ao seu alto grau de dissociação.³⁷ Os ESPs têm sido amplamente estudados desde o trabalho pioneiro de Wright³⁸ e Armand et al.³⁹ e representam uma alternativa promissora para a substituição de eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos usados em baterias, sensores e dispositivos eletrocromáticos.

O poli(óxido de etileno) (PEO) é um exemplo pioneiro de condutor iônico sólido, pois semelhante a um líquido consegue dissolver os sais mencionados acima através da solvatação dos cátions Li^+ pelos átomos de oxigênio das cadeias poliméricas, como mostrado na Figura 1.2.⁴⁰ A Figura 1.2 mostra também que a solvatação dos cátions pode ser intramolecular ou intermolecular, o que significa participação dos oxigênios da mesma cadeia ou de diferentes cadeias poliméricas respectivamente.

Figura 1.2 - Modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma única cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b).⁴¹

O poli(óxido de etileno) (PEO) é a matriz mais usada para a fabricação de eletrólitos sólidos poliméricos, pois pode dissolver vários sais inorgânicos e transportar íons dissociados. Como esse polímero contém as ligações C-C, C-O-C e C-H, sua reatividade é muito baixa e, dessa forma, é química e eletroquimicamente estável.⁴² Entretanto, a condutividade iônica dos sistemas PEO-sal apresenta-se baixa, sendo da ordem de (10^{-7} a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$) à temperatura ambiente.⁴³

Para aumentar a condutividade iônica desses sistemas, alguns estudos têm dado um enfoque na sua modificação, por meio da adição de plastificantes no sistema PEO-sal. Contudo, o aumento da sua condutividade para $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, devido à adição de plastificante ocorre sem o aumento de sua rigidez mecânica.⁴³ Homopolímeros ou copolímeros com estruturas lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas (“*cross-linked*”), têm sido propostos para manter a boa solvatação do PEO e baixar a sua alta cristalinidade, a qual é inadequada para a condução iônica.⁴³

Com o objetivo de melhorar as propriedades do eletrólito sólido à base de PEO, Yuan et al.⁴³ estudaram copolímeros de poli(acrilonitrila)-poli(óxido de etileno) (PAN-PEO), usando LiClO_4 como sal, e obtiveram uma condutividade iônica de $6,79 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 25°C , com estabilidade eletroquímica de aproximadamente 4,8 V.

Park e Lee⁴² pesquisaram blendas de poli(óxido de etileno) e poli(4-vinilpiridina) (PEO-PVP) para serem usadas como eletrólitos sólidos, utilizando como sal o perclorato de lítio (LiClO_4). Porém, o valor da condutividade iônica obtido foi da ordem de 10^{-8} para $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, o que é considerado baixo para estes tipos de materiais.⁴²

Um novo eletrólito sólido foi proposto por Kucharski, Lukaszewicz e Mrozek⁴⁴ na forma de gel polimérico, contendo uma matriz de dois polímeros, 10% de poli(metil metacrilato) (PMMA) e 6% de poli(óxido de etileno) (PEO); uma mistura de dois solventes orgânicos polares, 38% de carbonato de propileno e 38% de carbonato de etileno e como condutor iônico 8% de LiCF_3SO_3 . O ótimo valor de condutividade obtido ($4,8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), assim como a alta transmitância na região visível do espectro eletromagnético, demonstraram a possibilidade de sua eventual aplicação em janelas eletrocromáticas.⁴⁴

Além desses, dentre os vários tipos de eletrólitos sólidos poliméricos encontram-se os materiais baseados em precursores polissacarídicos, como os derivados de celulose^{45,46}, amido⁴⁷, quitosana⁴⁸ e borracha natural⁴⁹. Esses novos materiais podem ser obtidos através

de processos de plastificação^{48,49} da matéria-prima ou reações de enxertia, isto é, introdução de outras cadeias poliméricas na sua matriz polimérica⁵⁰, além da adição de sal. De forma geral, polímeros naturais, como é o caso de polissacarídeos, possuem na sua estrutura átomos com pares de elétrons livres, no caso oxigênio, que possibilitam a interação com alguns sais inorgânicos, de modo análogo ao poli (óxido de etileno).

Para que haja dissolução do sal de lítio no polímero, é necessário que a energia de solvatação do polímero com o Li^+ seja maior que a energia reticular do sal. Isso ocorre com sais de lítio com ânions volumosos, como, por exemplo, LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 e $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, levando geralmente a um alto valor de condutividade iônica.⁴⁰ Da mesma forma, a magnitude da condutividade iônica pode ser influenciada pelo grau de cristalinidade do polímero e pela concentração do sal.⁵¹ Geralmente, a condutividade iônica aumenta com a elevação da concentração de sal até um valor limite, após o qual diminui, devido a associações iônicas como a formação de pares iônicos.⁴⁰

As propriedades de solvatação do sal, e conseqüentemente de condução iônica, podem ser melhoradas através de adição de plastificantes, como na plastificação do amido rico em amilopectina com glicerina.⁴⁷ Esse processo provoca a redução da temperatura de transição vítrea (T_g) do material para valores abaixo da temperatura ambiente. Por conseguinte, a diminuição da T_g resulta em uma maior movimentação de segmentos das cadeias de polímero, ajudando no deslocamento dos íons e proporcionando uma maior condutividade iônica.⁴⁷

A condutividade iônica nos eletrólitos sólidos poliméricos também é uma função da temperatura, fazendo com que possam ser aproveitados em algumas aplicações como, por exemplo, o monitoramento de produtos congelados. Os modelos físicos que explicam a dependência da condutividade iônica com a temperatura são: VTF (Vogel-Tammam-Fulcher), WLF (Williams-Landel-Ferry) e Arrhenius.⁵¹ Segundo os modelos VTF e WLF, os

movimentos da cadeia polimérica onde o sal é dissolvido ajudam no transporte dos íons. Já no modelo do tipo Arrhenius, a movimentação dos íons é consequência dos “saltos” dos íons de um sítio de solvatação para outro.⁵¹

1.5. Amido

O amido é um polissacarídeo encontrado nas plantas, as quais o utilizam como principal reserva de energia, armazenando carboidratos na forma de grânulos em sementes, frutos, tubérculos e raízes.⁵² O tamanho dos grânulos pode variar de 2 a 100 μm de diâmetro, sendo a sua forma e tamanho característico da espécie da planta de origem, como, por exemplo, um dos maiores grânulos é o de amido de batata e um dos menores é o de arroz, cujos diâmetros variam entre 15-100 μm e 3-8 μm , respectivamente. Já o grânulo do amido de milho regular, varia de 5 a 25 μm de diâmetro.⁵³

De forma geral, o amido é composto por muitas unidades de glicose repetidas, formado pela mistura de dois homopolissacarídeos (amilose e amilopectina), ambos constituídos por anéis de anidroglicose, unidos por meio das ligações 1,4- α - glicosídeas.⁵²

A amilose (Figura 1.3) é um polímero linear composto por cerca de 250-300 unidades de glicose em ligações α -1,4-dissacarídicas, enquanto que a amilopectina (Figura 1.4) define-se por um polímero ramificado contendo 1.000 unidades de glicose, nas quais as ramificações ocorrem a cada 25 unidades de glicose nas ligações α -1,6-dissacarídicas.⁵²

Figura 1.3 - Estrutura química de amilose.

Figura 1.4 - Estrutura química e representação de amilopectina.

O processo de obtenção do amido ocorre através das seguintes etapas; na primeira etapa os cereais são submetidos à moagem com água, e na segunda etapa o produto é filtrado e centrifugado.⁵⁴ Desta forma obtém-se o amido, sendo que este polímero é formado por grânulos semicristalinos e cuja cristalinidade pode ser determinada através da difração de Raios-X. A cristalinidade do amido cuja fonte são os cereais é definida como do tipo-A, o amido proveniente de tubérculos é do tipo-B e outras fontes de amido que possuem uma estrutura intermediária são denominadas como do tipo-C.⁵⁵

Os grânulos de amido nativo são insolúveis em água à temperatura ambiente, sendo necessário o aquecimento para a sua dissolução. Para que o amido possa ser utilizado, tanto na indústria quanto em laboratórios de pesquisa, é necessário destruir a estrutura semicristalina do grânulo. Esse processo pode ser enzimático, químico ou físico.⁵³

As modificações físicas, como, por exemplo, a gelatinização, podem ser feitas por meio de calor, umidade ou pressão. As modificações químicas, como, por exemplo, reações de oxidação, alquilação e esterificação são feitas para alterar a natureza das interações entre as cadeias poliméricas do amido. Estas reações afetam as ligações hidrogênio, as interações de cargas e o caráter hidrofílico. No caso destas reações serem feitas com compostos multifuncionais, produzirão amidos com ligações cruzadas.^{56,57}

Com a finalidade de obter filmes de amido a partir de seus grânulos, para serem usados como eletrólitos sólidos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, é necessário romper os grânulos e diminuir a sua cristalinidade, sendo que para isso são necessárias duas etapas, a primeira etapa é a gelatinização do amido em água e a segunda é a adição de um plastificante. Assim, obtém-se o amido termoplástico que possui a propriedade de formar filmes.⁴⁰

A plastificação do amido tem sido muito estudada nestes últimos anos, visto que o material obtido pode ser inteiramente biodegradável, o que pode levar a redução da quantidade de plástico descartado e diminuindo a poluição do meio ambiente, além do que, amido plastificado pode ser usado na fabricação de cápsulas para remédios, sacos de lixo, potes para flores e em muitos outros itens.⁵⁸

Como já anteriormente comentado, a plastificação do sistema amido/glicerol faz com que a Tg diminua resultando em uma maior movimentação de segmentos das cadeias de polímero. Contudo, para baixas porcentagens de glicerol um efeito antagônico é observado, este efeito é denominado de antiplastificação e é atribuído à cristalização do material, que ocorre devido a uma diminuição de liberdade de movimento quando pequenas quantidades de plastificantes estão presentes.⁵³ Lourdin, Bizot e Colonna⁵⁹ estudaram o efeito de antiplastificação para o amido termoplástico plastificado com glicerol e observaram que para os sistemas amido/glicerol com concentrações de até 12% de glicerol ocorrem evidências que sugerem a ocorrência do fenômeno de antiplastificação. Então a plastificação ocorre somente quando uma maior quantidade de plastificante é adicionada, assim, os “cristalitos” são dissolvidos.⁵³

A escolha do amido neste trabalho, como matriz polimérica para os eletrólitos sólidos poliméricos, deve-se à boa condutividade iônica dos mesmos ($1,15 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) a 24°C, à

boa transparência na região entre 400 e 800 nm e à estabilidade eletroquímica para uma faixa de potencial que varia de -3 a $+3$ V.⁴⁰

1.6 – Referências Bibliográficas

1. OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
2. MACEDO, Marcelo Andrade. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. 1994. 93 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
3. AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 102 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
4. RIBEIRO, Adriana Santos. **Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocromicos**. 2003. 182 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
5. MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Material and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 131-137, 1998.
6. HECKNER, K.-H.; KRAFT, A. Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 899-905, 2002.
7. HU, H.; HECHAVARRÍA, L.; CAMPOS, J. Optical and electrical responses of polymeric electrochromic devices: effect of polyacid incorporation in polyaniline film. **Solid State Ionics**, v.161, p. 165-172, 2003.
8. MECERREYES, D.; MARCILLA, R.; OCHOTECO, E.; GRANDE, H.; POMPOSO, J. A.; VERGAZ, R.; PENA, J. M. S. A simplified all-polymer flexible electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3555-3559, 2004.
9. CRANDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages. **Applied Physics Letters**, v. 28, p. 95-97, 1976.
10. DEB, S. K. Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 39, p. 191-201, 1995.
11. ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.
12. CHEMSEDDINE, A.; MORRINEAU, R.; LIVAGE, J. Electrochromism of colloidal tungsten oxide. **Solid State Ionics**, v. 9-10, p. 357-361, 1983 .
13. XU, G.; CHEN, L. Lithium diffusion in WO₃ films. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 1726-1728, 1988.

-
14. YAMANAKA, K. The electrochromic properties of thermally decomposed film of an organic tungsten compound. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 20, p. 1307, 1981.
15. OI, J.; KUDO, A. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstote and reversible lithium eletro-intercalation into its framework. **Journal Solid State Chemistry**, v. 96, p. 13, 1992.
16. LIVAGE, J. Sol-gel ionics. **Solid State Ionics**, v. 50, p. 307-313, 1992.
17. CRONIN, J. P.; TARICO, D. J.; TONAZZI, J. C. L.; AGRAWAL, A.; KENNEDY, S. R. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 29, p. 371-386, 1993.
18. CRONIN, J. P.; TARICO, D. J.; AGRAWAL, A.; ZHANG, R. **Method for depositing high performing electrochromic layers**. US 5.277.986, 11 jan. 1994.
19. AVELLANEDA, C. O.; BUENO, P. R.; BULHÕES, L. O. S. Synthesis and electrochromic behavior of lithium-doped WO₃ films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 290, p. 115-121, 2001.
20. AEGERTER, M.A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401-422, 2001.
21. REICHMANN, B.; BARD, A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetronitrile solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v. 127, n. 1-3, p. 241-42, 1980.
22. LEE, G. R.; CRAYSTON, J. A. Electrochromic Nb₂O₅ silicone composite thin-films prepared by sol-gel processing. **Journal of Materials Chemistry**, v.1, n. 3, p. 381-86, 1991.
23. FARIA, R. C.; BULHÕES, L. O. S. A novel synthetic route to Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Electrochemical Society**, v. 141, n. 3, p. 29-30, 1994.
24. PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science Letters**, v.14, p.1568-1570, 1995.
25. AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Two methods of obtaining Sol-Gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2181-2185, 1998.
26. SHMITT, M.; HEUSING, S.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C. O. Electrochromic properties of Nb₂O₅ Sol-Gel coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, p. 9-17, 1998.
27. AEGERTER, M. A.; SHMITT, M. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. **Electrochimica Acta**, v.46, p. 2105-2111, 2001.

-
28. JIANG, S. R.; YAN, P. X.; FENG, B. X.; CAI, X. M.; WANG, J. The response of a NiO_x thin film to a step potential and its electrochromic mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 384-389, 2002.
29. ANDRUKAITIS, E.; JACOBS, P. W. M.; LORIMER, J.W. Vanadium Pentoxide electrodes: formations of vanadium pentoxide from anodic electrodeposits. **Solid State Ionics**, v. 27, p. 19-30, 1988.
30. GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G. A.; RONNOW, D.; STROMME MATTSSON, M.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.
31. VERMA, A.; SANTANA, S. B.; MEHRA, N. C., BALKHSHI, A. K.; AGNIHOTRY, S. A. Sol-gel derived nanocrystalline CeO_2 - TiO_2 coatings for electrochromic windows. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 86, p. 85-103, 2005.
32. AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO_2 - TiO_2 coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 335, p. 245, 1998.
33. KEÓMANY, D.; PETIT, J. -P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made CeO_2 - TiO_2 from lithium conducting polymer electrolyte: Relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, p. 397-408, 1995.
34. AZENS, A.; KULLMAN, L.; RAGAN, D. D.; GRANQVIST, C.G.; HJORVARSSON, B.; VAIVARS, G. Optical and electrochemical properties of dc magnetron sputtered Ti-Ce oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 3701-3703, 1996.
35. MACEDO, M. A.; DALLANTONIA, L. H.; VALLA, B.; AEGERTER, M. A.; Electrochromic smart windows. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147, p. 792-798, 1992.
36. MUNRO, B.; KRAMER, S.; ZAPP, P.; KRUG, H.; SCHMIDT, H. All sol-gel electrochromic system for plate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 218, p. 185-188, 1997.
37. PARK, Y.-W; LEE, D.-S. The fabrication and properties of solid polymer electrolytes based on PEO/PVP blends. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 144-148, 2005.
38. WRIGHT, P.V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, p. 319-327, 1975.
39. ARMAND, M. The history of polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 309-319, 1994.
40. DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

-
41. ALBINSSON, I.; MELLANDER, B. E.; STEVENS, J.R. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 60, p. 63-66, 1993.
42. PARK, Y.-W; LEE, D.-S. The fabrication and properties of solid polymer electrolytes based on PEO/PVP blends. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 144-148, 2005.
43. YUAN, F.; CHEN, H.-Z.; YANG, H.-Y.; LI, H.-Y.; WANG, M. PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 390-394, 2005.
44. KUCHARSKI, M.; LUKASZEWICZ, T.; MROZEK, P. New electrolyte for electrochromic devices. **Opto- Electronics Review**, v. 12, n. 2, p. 175-180, 2004.
45. REGIANI, A. M.; CURVELO, A. A. S; GANDINI, A.; PAWLICKA, A. Polymer electrolytes derived from hydroxiethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 353, p. 181-189, 2000.
46. TAMBELLI, C. E.; DONOSO, J. P.; REGIANI, A. M.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LE NEST, J. F. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of HEC/polyether-based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10-11, p. 1665-1672, 2001.
47. DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 561-568, 2002.
48. OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167-173, 2001.
49. GLASSE, M. D.; IDRIS, R.; LATHAM, R. J.; LINFORD, R.G.; SCHLINDWEIN, W. S. Polymer electrolytes based on modified natural rubber. **Solid State Ionics**, v. 147, p. 289-294, 2002.
50. DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 77-81, 2001.
51. GRAY, M. F. **Solid Polymer Electrolytes**. New York: VCH, 1991. 245 p.
52. ALLINGER, N. L.; MICHAEL, P. C.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1976. 961 p.
53. CARVALHO, Antônio José Félix de. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: Preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço**. 2002. 142 f. Tese (Doutorado)- Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
54. ASPINALL, G. O. **The Polysaccharides**. London: Academic Press, 1985. 210p.

55. VAN SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, F. G. J. Crystallinit in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, p. 208-213, 1997.

56. GALLIARD, T. **Starch**: properties and potentials. New York: John Wiley, 1987. v.13, p.151.

57. BASTIOLI, C. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 263-272, 1998.

58. LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, n. 1-3, p. 245-249, 1998.

59. LOURDIN, D.; BIZOT, H. E.; COLONNA, P. Antiplasticization in Starch Glycerol Films?. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, p. 1047-1053, 1997.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi a preparação e caracterização de dispositivos eletrocromicos contendo como eletrólito sólido amido plastificado com glicerol.

O objetivo secundário foi a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos compostos por amido, glicerol e hidróxido de potássio visando sua aplicação em dispositivos eletrocromicos contendo óxido de níquel (NiOx) como material eletrocromico.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos

3.1.1- Eletrólito composto por amido, glicerina e perclorato de lítio

Para obtenção dos eletrólitos sólidos poliméricos, foi utilizado o amido rico em amilopectina (Amidex 4001 Corn Products Brasil Ingredientes Industriais Ltda.).

A amostra do amido foi dispersa em água (2% W/V) e aquecida por 2 horas em uma temperatura de aproximadamente 80°C. Utilizou-se este procedimento com a finalidade de efetuar o rompimento dos grânulos de amido. Em seguida, a dispersão foi resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se a glicerina (Synth) na porcentagem de 30% em relação à massa do amido.

Após, a adição de glicerina, deixou-se a solução sob agitação por cerca de 1 hora. Posteriormente, adicionou-se o sal, perclorato de lítio (LiClO_4) (Aldrich), na concentração de 10 mols de oxigênio por mols de lítio ($[\text{O}]/[\text{Li}]$). O cálculo para obter a quantidade de mols de oxigênio foi feito em relação aos oxigênios presentes na glicerina e no amido. A solução viscosa resultante foi dispersa em uma placa de Teflon[®] ou diretamente sobre os filmes de WO_3 e seca durante 48 horas a 40°C. Os filmes obtidos foram guardados em um dessecador,

pois as amostras à base de amido podem sofrer os processos de retrogradação (recristalização irreversível) devido à absorção de água do ambiente.

3.1.2 – Eletrólito composto por amido, glicerina e hidróxido de potássio

Os eletrólitos sólidos poliméricos compostos por amido, glicerina e hidróxido de potássio foram preparados variando-se as porcentagens em massa de glicerina, 10, 25, 30, 40 e 50%, e hidróxido de potássio, 10, 15, 20, 25, 30 e 35%.

Estes eletrólitos foram preparados de maneira análoga aos eletrólitos com perclorato de lítio, diferindo apenas na etapa de adição do hidróxido de potássio, pois este foi previamente dissolvido em água antes de ser adicionado à solução viscosa de amido e glicerol.

3.2 – Preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Os sóis para a obtenção de filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram obtidos através do processo sol-gel ^{1,2}, submetendo a mistura de reagentes contendo $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}\}$ e álcool isopropílico à irradiação ultra-sônica por alguns minutos. Posteriormente, os filmes foram depositados à temperatura ambiente sobre vidros recobertos com uma camada condutora eletrônica, FTO (*K-glass substrates* – vidro recoberto com camada condutora transparente de $\text{SnO}_2\text{:F}$, 17 Ω). As lâminas de FTO, antes de serem usadas, foram cuidadosamente limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e secas à temperatura ambiente. Depois de secas, as lâminas foram mergulhadas na solução com o precursor e retiradas (técnica *dip-coating*) a uma velocidade constante de 12 cm/min, resultando na formação de filmes na forma de géis devido à ocorrência de processos de

hidrólise e condensação em contato com o ar do ambiente. Após este estágio, eles foram tratados termicamente à temperatura de 80°C durante 15 min e depois a uma temperatura de 450°C durante 15 min em atmosfera de oxigênio. A Figura 3.1 apresenta o diagrama de blocos da preparação do sol de CeO₂-TiO₂ e a Figura 3.2 o diagrama de blocos da preparação dos filmes finos de CeO₂-TiO₂.

Figura 3.1 - Diagrama de blocos da preparação do sol para obtenção dos filmes de CeO₂-TiO₂.

Figura 3.2 - Diagrama de blocos da preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

3.3- Preparação dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3 : \text{Ta}$

O sol de WO_3 foi preparado usando a rota proposta por Cronin et al.^{3,4}. Tungstênio metálico foi dissolvido numa mistura de peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial a uma temperatura de 0°C durante 12 horas. Em seguida, a solução foi filtrada e evaporada obtendo-se um pó amarelo. Este pó foi finalmente dissolvido em etanol, resultando numa solução para deposição de filmes.

O sol de $\text{WO}_3\text{:Ta}$ foi obtido através de adição de 2% mol de etóxido de tântalo ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) na solução precursora.

O procedimento de obtenção de sol para deposição de filmes de WO_3 está apresentado no diagrama de blocos (Figura 3.3).

Figura 3.3 - Diagrama de blocos da preparação do sol de WO_3 e $\text{WO}_3:\text{Ta}$.

De modo análogo aos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, os filmes de WO_3 foram depositados pela técnica *dip-coating*. Os filmes eletrocrômicos WO_3 e $\text{WO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram preparados a uma velocidade de 10 cm/min e tratados termicamente à temperatura de 120°C durante 1 hora e em seguida à temperatura de 240°C durante 1 hora.

A Figura 3.4 mostra o diagrama de blocos da preparação dos filmes de WO_3 puro e dopado com Ta.

Figura 3.4 - Diagrama de blocos da preparação dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3\text{:Ta}$.

3.4 – Montagem dos dispositivos eletrocrômicos

Para a montagem dos quatro primeiros dispositivos eletrocrômicos, os eletrólitos sólidos contendo amido, glicerol e perclorato de lítio foram depositados sobre os filmes eletrocrômicos (WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$), em seguida os contra-eletrodos ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) foram prensados sobre os eletrólitos formando-se uma estrutura de camadas (*sandwich*). Finalmente, selaram-se os dispositivos eletrocrômicos com uma fita com a intenção de isolar

do ambiente e umidade externas, obtendo-se dispositivos eletrocrômicos com as seguintes configurações e áreas:

Dispositivo eletrocrômico I (DEC-I):

vidro/FTO/ $\text{WO}_3(1\text{C})$ /amido ($[\text{O}]/[\text{Li}]=10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ / FTO/ vidro.

Área: $7,02 \text{ cm}^2$

Dispositivo eletrocrômico II (DEC-II):

vidro /FTO / $\text{WO}_3(1\text{C})$ / amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 8$) / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO / vidro

Área: $7,02 \text{ cm}^2$

Dispositivo eletrocrômico III (DEC-III):

vidro/FTO/ $\text{WO}_3\text{:Ta}(2\text{C})$ / amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(2\text{C})$ /FTO/vidro.

Área: $4,5 \text{ cm}^2$

Dispositivo eletrocrômico IV (DEC-IV):

vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{: Mo}(2\text{C})$ /amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO/vidro

Área: $6,76 \text{ cm}^2$

Para a montagem do quinto dispositivo eletrocrômico (DEC-V), colou-se as bordas internas do eletrodo de NiO_x sobre o contra-eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com uma fita espaçadora, em seguida prensou-se os dois eletrodos. Finalmente, injetou-se com uma seringa o eletrólito na forma de gel contendo amido e KOH (1M) no espaço existente entre os dois eletrodos, obtendo-se o quinto dispositivo eletrocrômico com a seguinte configuração e área:

Dispositivo eletrocrômico V(DEC-V):

vidro/FTO/ $\text{NiO}_x(1\text{C})$ / amido-KOH/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO/vidro

Área: $2,7 \text{ cm}^2$

3.5 - Caracterização dos dispositivos eletrocromicos

3.5.1- Voltametria cíclica e densidade de carga

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito usada para estudar os processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados.⁵ Esta técnica geralmente é efetuada numa célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência.⁶ A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial (E) no eletrodo de trabalho, obtendo-se como resposta a corrente em função do potencial (E) aplicado, sendo que o potencial aplicado é repetido ciclicamente entre dois valores.⁵

Através dos voltamogramas cíclicos, obtém-se os seguintes parâmetros: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial do pico anódico (E_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e corrente de pico anódico (i_{pa}).⁵ Outra informação que pode ser obtida dos voltamogramas é a razão entre as cargas anódica e catódica (q_a / q_c). Para um sistema reversível, esta razão deve ser igual a um, independente da velocidade de varredura.⁷

Cronoamperometria é o estudo da variação da corrente com o tempo sob controle potencioestático, sendo que o potencial é aplicado em saltos no eletrodo de trabalho, resultando numa curva chamada de cronoamperograma.⁸

Através da integração da corrente nos cronoamperogramas, obtém-se a carga em função do tempo, esta técnica é chamada de cronocoulometria. As vantagens desta técnica⁸ são:

- o sinal aumenta com o tempo, facilitando as medições para o fim do transiente, quando a corrente é quase zero;

- a integração é efetiva na redução do ruído do sinal.

As medidas eletroquímicas das janelas eletrocrômicas foram obtidas com um potenciostato/galvanostato Solartron 1286, controlado pelo CorWare Electrochemical Software. Para isso, os eletrodos foram conectados às superfícies condutoras eletrônicas (FTO) e, em seguida, foram feitas as medidas de voltametria cíclica e densidade de carga em função do tempo.

3.5.2- Medidas ótico-eletroquímicas

Um espectro de absorção consiste em um gráfico de intensidade da absorção (transmitância ou absorbância) de uma solução (ou amostra) em função do comprimento de onda (ou de frequência) da luz incidente.⁵

Transmitância (T) de uma solução (ou amostra) é a fração da radiação incidente transmitida pela solução e pode ser expressa em porcentagem:⁵

$$T = I / I_0 \quad \text{ou} \quad \%T = I / I_0 \times 100 \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

A absorbância (A), também chamada de densidade ótica (ΔOD), é definida pela lei de Lambert-Beer^[5] expressa pela seguinte equação:

$$A = \log(T) = \log(I_0 / I) = a \cdot b \cdot c \quad (3.2)$$

onde a é uma constante chamada de absortividade, b é comprimento do caminho ótico através da amostra, c é a concentração do soluto e A é absorbância.

Para os dispositivos eletrocromicos, a densidade ótica pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\Delta OD = \log (T_d / T_c) \quad (3.3)$$

onde T_d é a transmitância do dispositivo eletrocromico no estado descolorido e T_c é a transmitância do dispositivo eletrocromico no estado colorido.

Uma grandeza muito importante para os dispositivos eletrocromicos é a eficiência eletrocromica, a qual é expressa através da seguinte equação:

$$\eta = \Delta OD / Q \quad (3.4)$$

onde η é a eficiência eletrocromica, ΔOD é a densidade ótica e Q é a carga inserida.

Os espectros de transmissão foram obtidos para estudar as diferenças na transmitância dos dispositivos eletrocromicos entre os estados coloridos e descoloridos em função do comprimento de onda (λ), desde a região do ultravioleta (300 nm) ao infravermelho próximo (1100 nm) do espectro eletromagnético. Para isso, conectou-se a janela eletrocromica ao potenciostato/galvanostato Solartron 1286, controlado pela CorWare Electrochemical Software e fixou-a no espectrofotômetro da marca AGILENT, modelo 8453, de modo que o feixe de luz incidisse no centro do dispositivo, polarizou-se a janela eletrocromica com um potencial negativo (estado colorido) durante 60 s e mediu-se a transmissão ótica ao final de 60 s. O mesmo procedimento foi feito para o estado descolorido (potencial positivo).

Foram feitas também medidas de densidade ótica (ΔOD) em função do potencial aplicado para os comprimentos de onda de 550 nm e 633 nm, estas medidas foram feitas de maneira análoga às medidas de transmitância e os valores de densidade ótica foram obtidos utilizando-se a equação 3.3.

3.5.3- Medidas de cinética

As medidas de transmitância em função do tempo foram realizadas *in situ*, para um comprimento de onda fixo, 630 nm para o DEC-II, e 550 nm para o DEC-V, com o objetivo de obter-se o valor do tempo necessário para a coloração e descoloração dos dispositivos através da aplicação de um potencial elétrico.

3.6 - Caracterização dos eletrólitos sólidos poliméricos

3.6.1- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem importantes aplicações nos estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iônicos, de polímeros condutores, de interfaces líquido/líquido e de eletrólitos sólidos. Uma das vantagens em relação à voltametria cíclica é que esta técnica oferece informações sobre as constantes de tempo dos diferentes processos ocorridos no eletrodo de trabalho, permitindo a separação das correntes faradaicas e capacitivas. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método de corrente alternada (*ca*), conseqüentemente, o equipamento requerido e a interpretação dos resultados são mais complexos do que os métodos de corrente contínua (*cc*).⁸

A técnica de EIE consiste na aplicação de uma perturbação senoidal de pequena amplitude (tensão ou corrente) a um sistema de modo a se estudar a reação do sistema no estado estacionário. A resposta à perturbação aplicada pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado e a medição destas diferenças permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas acopladas, etc.⁸

Geralmente a comparação é feita entre a célula eletroquímica e um circuito elétrico equivalente que contém contribuições de resistências e de capacitâncias (as indutâncias só são importantes para perturbações de frequências muito elevadas, maior que 100 kHz).⁸

As medidas em *cc* são realizadas aplicando-se uma corrente (*I*) e obtendo-se o correspondente valor de potencial (*V*) e, através da Lei de Ohm, obtém-se o valor da resistência (*R*), $R = V/I$. Todavia, para uma perturbação *ca* (EIE), a aplicação de uma voltagem senoidal *V* pode ser expressa através da equação 3.5,⁸

$$V = V_o \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.5)$$

onde *V_o* é a amplitude máxima, *t* é o tempo e ω é a frequência em rad.s^{-1} de um circuito elétrico que contém combinações de resistências e capacitâncias. A resposta é uma corrente, representada pela equação 3.6 :

$$I = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad (3.6)$$

onde ϕ é o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. A impedância, *Z*, é análoga à resistência para as medidas *cc* e pode ser definida como o fator de proporcionalidade entre o potencial (*V*) e a corrente (*I*); e se estes têm fases diferente, então podemos dividir a impedância numa parte resistiva, *R*, onde a voltagem e a corrente estão em fase, e numa parte capacitiva, $X_c = 1/\omega C$, onde a diferença de fase entre a corrente e a voltagem é de 90°. ⁸

Para os eletrólitos sólidos poliméricos, é importante medir a impedância em função da frequência aplicada. Assim, podem-se extrair informações sobre diferentes propriedades elétricas da célula. ⁹

Como a impedância é um vetor quantidade, envolvendo a magnitude e a fase, cada ponto pode ser representado em um diagrama vetorial. Assim, a impedância é representada vetorialmente em diagramas no plano complexo, sendo que o gráfico de Nyquist é um dos

mais utilizados para apresentar as medidas de impedância, onde a resistência é o componente real (Z_r) e a capacitância, o componente imaginário (Z_i). Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências como apresentado na Figura 3.5 abaixo.¹⁰

Figura 3.5 - Diagrama de Nyquist.

Assim, a impedância pode ser representada em um diagrama de fase em função da frequência, desde valores de altas a baixas frequências. A distância de um ponto à origem corresponde ao valor da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente obtida e a voltagem aplicada e ω é a frequência angular (Figura 3.5).¹⁰

Assumindo-se que filmes poliméricos comportam-se como um eletrodo poroso, as seguintes regiões podem ser observadas no diagrama de Nyquist de um espectro de impedância:¹¹

Região de controle cinético:

- Em altíssimas frequências (acima de 10^4 Hz): semicírculos, devido aos componentes capacitivos e resistivos do eletrólito e da fase polimérica;
- Em altas frequências (10^2 a 10^4 Hz): semicírculos de transferência de carga, associados aos efeitos de interface.

Região controlada pelo transporte de massa:

- Em baixas frequências (10^0 a 10^2 Hz): a região de Warburg, devida à difusão semi-infinita das espécies no filme polimérico, e definida por uma linha reta com inclinação de 45° ;

- Em baixíssimas frequências (abaixo de 10^0 Hz): um comportamento puramente capacitivo, devido à limitação do transporte de massa por acúmulo de cargas.

A condutividade iônica total do eletrólito, σ (S.cm^{-1}), pode ser calculada através da seguinte equação (3.7):¹⁰

$$\sigma = l / (R \cdot s) \quad (3.7)$$

onde l é a espessura da amostra em cm, s a área superficial em cm^2 e R pode ser considerado como Z_r ou parte real de impedância Z .

Através das medidas de impedância e com o uso de algumas equações, pode-se obter outros importantes parâmetros para a elucidação dos fenômenos de condução, como, por exemplo, pedra dielétrica (E_i), constante dielétrica (ϵ_r) e condutividade (σ) em função da frequência.¹²

O cálculo da resistência do eletrólito à temperatura ambiente foi feito extrapolando-se as duas partes do semicírculo até o eixo x, utilizando-se o ajuste efetuado pelo aparelho Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30 com módulo FRA2, como mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Exemplo de ajuste da curva no plano complexo feito para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 22°C.

As medidas de condutividade iônica foram feitas em função da temperatura, desde a temperatura ambiente até 80°C, sendo que com o aumento da temperatura para as amostras que apresentam maiores valores de condutividade ocorre uma mudança no espectro de impedância. No espectro de impedância, há o desaparecimento do semicírculo referente à parte resistiva. Assim, calcula-se a resistência através da extrapolação da reta referente à parte capacitiva no eixo x (Figura 3.7).

Figura 3.7 – Exemplo de ajuste da curva no plano complexo para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 80°C.

Os eletrólitos compostos por amido, glicerina e hidróxido de potássio, todos na forma de filmes, foram prensados entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos e contidos em um porta-amostras de Teflon[®], que foi colocado no fundo de uma célula de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da célula e o tubo de aço inoxidável, fechado na extremidade, posicionada sobre o eletrodo superior. A célula foi concebida de tal forma a permitir a prensagem da amostra sob vácuo. Um termopar posto ao lado da amostra, no interior do tubo, permitiu a leitura direta da temperatura do sistema. O sistema utilizado para a determinação da condutividade está representado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Célula de medida utilizada nos experimentos de determinação de condutividade dos filmes: (1) contato do eletrodo superior (tubo de inox fechado na parte inferior); (2) tampa de Teflon[®] com rosca; (3) torneira para conectar a bomba de vácuo; (4) junta em vidro; (5) fio de cobre para estabelecer o contato com o metal, Kovar; (6) eletrodo superior (maior do lado esquerdo) e inferior (menor do lado direito); (7) guia do porta-amostra (Teflon[®]) e (8) eletrodo inferior feito em Kovar.

O aquecimento da célula eletroquímica foi feito com auxílio de um forno EDG 5P que está apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Visão do porta-amostra no forno com a porta aberta.

Os diagramas de impedância foram obtidos com um potenciostato-galvanostato Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30 com modelo FRA2, acoplado a um micro-computador em um intervalo de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz com amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas a vácuo e o sistema está visualizado na Figura 3.10.

Figura 3.10 - Sistema utilizado para a realização das medidas de condutividade dos filmes: (1) potenciostato; (2) forno EDG; (3) célula de condutividade; (4) termopar; (5) leitor de temperatura.

3.6.2 – Espectroscopia no ultravioleta – visível

A região do UV-visível está localizada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm no espectro eletromagnético. A absorção molecular nesta região do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula, sendo que na prática a espectroscopia no ultravioleta é limitada aos sistemas conjugados. A absorção de energia é quantizada e promove a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para várias estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do espectro. Uma vantagem que a seletividade da absorção no ultravioleta proporciona é que grupos característicos podem ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável.¹³

Um espectro de ultravioleta obtido de um espectrofotômetro acoplado a um computador consiste em um gráfico de comprimento de onda (ou frequência) versus a intensidade da absorção (absorbância ou transmitância).¹³

A energia total de uma molécula é a soma de suas energias eletrônica, vibracional e rotacional. A absorção de energia na região do ultravioleta produz modificações na energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência, fazendo com que um elétron de um orbital molecular ocupado (normalmente um orbital p não ligante ou um orbital π ligante) seja excitado ao primeiro orbital de energia superior (um orbital antiligante π^* ou σ^*).¹³

A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica (ΔE), a frequência (ν) e o comprimento de onda (λ) da radiação que produz a transição é:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.8)$$

onde h é a constante de Planck; c é a velocidade da luz; e ΔE é a energia absorvida pela molécula na transição eletrônica entre um estado de menor energia (fundamental) e um estado de maior energia (excitado).

Uma banda de absorção é caracterizada por sua posição e sua intensidade, sendo que a posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica, já a intensidade de absorção depende de dois fatores: da probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico e a diferença entre os estados fundamental e excitado.¹³

Para os eletrólitos sólidos poliméricos, o importante é a transmitância dos filmes na região do ultravioleta-visível, 200-800 nm, pois quanto maior for a transmitância maior será a transparência dos filmes e, conseqüentemente, maior será a possibilidade destes serem usados em dispositivos eletrocromicos.

Os espectros na região do UV-visível-NIR (200-1100 nm) foram obtidos de filmes contendo amido, glicerol e hidróxido de potássio, com espessuras de aproximadamente 0,25 mm, utilizando-se um espectrofotômetro da marca AGILENT, modelo 8453.

3.7 – Referências Bibliográficas

1. AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 335, p. 245, 1998.
2. KEÓMANY, D.; PETIT, J. -P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made CeO₂-TiO₂ from lithium conducting polymer electrolyte: Relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, p. 397-408, 1995.
3. CRONIN, J. P.; TARICO, D. J.; TONAZZI, J. C. L.; AGRAWAL, A.; KENNEDY, S. R. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 29, p. 371-386, 1993.
4. CRONIN, J. P.; TARICO, D. J.; AGRAWAL, A.; ZHANG, R. Method for depositing high performing electrochromic layers. US 5.277.986, 11 jan. 1994.
5. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5.ed. New York: Saunders College, 1998. 849 p.
6. MELO, Luciana de Oliveira. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
7. ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel : propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.
8. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. New York: Oxford, 1993. 471 p.
9. DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
10. MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose - hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose**. 2004. 127 f. Tese (Doutorado) - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
11. GAZOTTI JUNIOR, Wilson Antonio. **Preparação e caracterização da poli (o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico**. 1998. 152 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
12. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: Wiley, 1987. 346 p.

13. SILVERSTAIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

CAPÍTULO 4 - DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de se obter dispositivos eletrocromicos com baixo custo e de fácil preparação, além de algumas propriedades eletrocromicas desejáveis, tais como, alta eficiência de coloração, boa memória ótica, alto contraste cromático e boa durabilidade, utilizou-se como eletrólito sólido amido plastificado com glicerol e contendo o sal perclorato de lítio. O amido é um polímero natural muito abundante na natureza e é uma alternativa promissora para substituir os polímeros sintéticos em algumas aplicações, além do que filmes obtidos a partir deste carboidrato apresentam boa condutividade iônica e boa transparência. Os filmes eletrocromicos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{:Ta}$ e os contra-eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram preparados pelo processo sol-gel e depositados pela técnica de *dip-coating*, já os filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ e NiO_x foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Michel Aegerter do INM-Alemanha. Desta maneira, foram preparados e caracterizados os quatro primeiros dispositivos eletrocromicos (DECs) com as seguintes composições e áreas:

DEC-I:

vidro/FTO/ $\text{WO}_3(1\text{C})$ /amido($[\text{O}]/[\text{Li}]=10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ / FTO/ vidro.

Área: $7,02\text{ cm}^2$

DEC-II:

vidro /FTO / $\text{WO}_3(1\text{C})$ / amido($[\text{O}]/[\text{Li}] = 8$) / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO / vidro

Área: $7,02\text{ cm}^2$

DEC-III:

vidro/FTO/ $\text{WO}_3\text{:Ta(2C)}$ / amido($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(2\text{C})$ /FTO/vidro.

Área: $4,5 \text{ cm}^2$

DEC-IV:

vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo(2C)}$ /amido($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO/vidro

Área: $6,76 \text{ cm}^2$

O quinto dispositivo eletrocrômico foi preparado utilizando-se como eletrólito uma mistura de amido e hidróxido de potássio (1M) na forma de gel, pois o NiO_x é um material de coloração anódica cuja reação eletrocrômica ocorre através da inserção de íons OH^- e prótons em sua camada. Assim, preparou-se e caracterizou-se o quinto dispositivo eletrocrômico com a seguinte composição e área:

DEC-V:

vidro/FTO/ $\text{NiO}_x(1\text{C})$ / amido-KOH/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO/vidro

Área: $2,7 \text{ cm}^2$

4.1-Dispositivo eletrocrômico I (DEC- I):

O primeiro dispositivo a ser ensaiado foi o DEC-I com a seguinte configuração:

vidro/ FTO/ $\text{WO}_3(1\text{C})$ / amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$) / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ / FTO/ vidro.

Este dispositivo foi escolhido devido aos bons resultados nos testes preliminares usando os eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido com a concentração de LiClO_4 de ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$).¹ Este dispositivo foi submetido às análises por voltametria cíclica, transmitância e densidade de carga inserida/extraída ao longo de 1000 ciclos cronoamperométricos como demonstrado a seguir.

4.1.1- Voltametria cíclica e densidade de carga para diferentes ciclos

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 01, 200, 500 e 1000 do DEC-I estão apresentados na Figura 4.1. Cada voltamograma apresenta um pico catódico e um pico anódico, sendo que os picos catódicos referem-se à inserção dos íons lítio e elétrons no filme de WO_3 e os picos anódicos referem-se à extração desses íons e elétrons do filme de WO_3 .

Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos do DEC-I para os ciclos 01, 200, 500 e 1000, no intervalo de potenciais entre $-2,5$ V e $+2,5$ V e na velocidade de varredura de 50 mV/s.

Este gráfico (Figura 4.1) mostrou também que com o aumento do número de ciclos há um deslocamento dos picos catódicos e anódicos para menores valores de potencial e os picos ficaram mais definidos, o que pode ser observado comparando-se o ciclo 01 e o ciclo 200. O ciclo 1 apresentou um pico catódico localizado em $-1,18$ V e um pico anódico não muito bem definido em aproximadamente $1,72$ V, já o ciclo 200 mostrou um pico catódico bem definido localizado em $-1,2$ V e um pico anódico em $0,6$ V. Observa-se também que o ciclo 200 apresentou os maiores valores de correntes de picos catódicos e anódicos, sendo $-1,16$ mA/cm² e $1,05$ mA/cm², respectivamente.

Comparando-se o voltamograma do DEC-I (ciclo 01) com o voltamograma do dispositivo proposto por Pawlicka et al.², vidro/ITO/WO₃(2C)/amido-glicerol/CeO₂-TiO₂(1C)/ITO/vidro, observa-se que os picos catódicos para ambos os voltamogramas estão bem definidos e possuem valores muito próximos, entretanto o pico anódico do DEC-I como comentado anteriormente não está bem definido e encontra-se mais deslocado para os valores positivos de potencial em relação ao voltamograma do dispositivo estudado pela autora². Essas pequenas diferenças podem ser devidas à composição dos dois dispositivos que se diferenciam em número de camadas, isto é, espessura de filme eletrocromico, assim como devido à montagem do dispositivo.

Os gráficos de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 1, 200, 500 e 1000 do DEC-I estão apresentados na Figura 4.2. Este gráfico mostrou que o maior valor de densidade de carga obtido ao final de 60 s foi para o ciclo 200, -8,73 mC/cm², corroborando o voltamograma cíclico (Figura 4.1), pois os maiores valores de correntes de pico foram obtidos para o voltamograma do ciclo 200. Acima do ciclo 200, observa-se uma diminuição nos valores de densidade de carga com o aumento do número de ciclos, pois os valores de densidade de carga obtidos ao final de 60 s para os ciclos 200, 500 e 1000 foram: -8,73 mC/cm², -7,92 mC/cm² e -4,58 mC/cm². Este gráfico mostrou também que os processos de inserção (coloração) e extração (descoloração) dos íons lítios são rápidos, como, por exemplo, para o ciclo 01 em 10 s de potencial catódico aplicado o valor da densidade de carga atingiu - 4,19 mC/cm², sendo que o valor máximo obtido em 60 s foi de -5,16 mC/cm². Ao aplicar-se o potencial reverso durante 10 s, o valor da densidade de carga foi de -1,8 mC/cm². O ciclo 1000 apresenta uma diminuição na carga inserida ao final de 60 s, -4,58 mC/cm², e um aumento no valor de carga extraída ao final de 120 s, +1,30 mC/cm², o que pode ser devido à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração/descoloração. Ao comparar-se o valor de densidade de carga obtido para o ciclo 01

ao final de 60 s, $-5,16 \text{ mC/cm}^2$, com o valor obtido por Pawlicka et al. ² para um dispositivo eletrocromico similar contendo como eletrólito amido plastificado com etileno glicol, $-17,3 \text{ mC/cm}^2$, observa-se que o valor obtido para o presente dispositivo é muito menor, contudo este ciclo apresentou um alto valor de densidade ótica em 550 nm, 0,25, resultando num alto valor de eficiência de coloração, $48,6 \text{ cm}^2/\text{C}$, o qual é maior que o valor obtido para um dispositivo eletrocromico similar descrito por Nagai ³, $40 \text{ cm}^2/\text{C}$, com a seguinte composição vidro/ITO/ WO_3 /eletrólito/ITO/vidro, e muito maior que o valor obtido por Singh et al. ⁴, $1,05 \text{ cm}^2/\text{C}$, para um dispositivo composto por vidro/ITO/ WO_3 /PVA complexado com H_3PO_4 / ITO/vidro.

Figura 4.2 – Densidade de carga em função do tempo do DEC-I para os ciclos 01, 200, 500 e 1000, no intervalo de 60 s entre os potenciais de $-2,5 \text{ V}$ e $+2,5 \text{ V}$.

4.1.2- Espectros de transmissão para diferentes ciclos

Pelos espectros de transmissão (Figura 4.3), pode-se observar que a maior variação na transmitância ocorreu para o ciclo 01, sendo 38,4% entre os estados colorido e descolorido para $\lambda = 633 \text{ nm}$, valor este muito maior que o valor obtido para o ciclo 500, 23,4% entre os

estados colorido e descolorido. Já o ciclo 1000 apresentou uma variação na transmitância muito pequena, 3,4% em 633 nm, o que pode ser devido à degradação do sistema confirmando os resultados de densidade de carga (Figura 4.2). Estes valores obtidos para o ciclo 01 estão próximos dos valores obtidos por Pawlicka et al.² para dispositivos contendo como eletrólito amido plastificado com glicerol e amido plastificado com etileno glicol, cujas diferenças entre as transmitâncias dos estados colorido e descolorido (ΔT) foram aproximadamente 30% e 50%, respectivamente.

Figura 4.3 – Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR do DEC-I para os ciclos 01, 500 e 1000, para os potenciais de $-2,5$ V e $+2,5$ V.

4.2-Dispositivo eletrocrômico II (DEC- II):

vidro /FTO / $\text{WO}_3(1\text{C})$ / amido($[\text{O}]/[\text{Li}] = 8$) / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO / vidro.

Com o objetivo de aumentar a condutividade iônica do eletrólito e, conseqüentemente, melhorar o desempenho eletroquímico do dispositivo eletrocrômico, aumentou-se a quantidade de LiClO_4 , passando de 10 para 8 a razão $[\text{O}]/[\text{Li}]$ nas amostras de amido com

glicerol e, com este preparou-se e caracterizou-se um dispositivo eletrocrômico contendo WO_3 como eletrodo de trabalho e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo.

4.2.1- Voltametria cíclica para o ciclo 100

A Figura 4.4 mostra o voltamograma cíclico do DEC-II para o ciclo 100. Comparando-se este voltamograma (Figura 4.4) com o voltamograma do dispositivo pesquisado por Pawlicka et al.², vidro/ITO/ $\text{WO}_3(2\text{C})$ /amido-glicerol/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /ITO/vidro, observa-se que os picos catódico e anódico do DEC-II são mais largos e não muito bem definidos em relação aos picos catódico e anódico do voltamograma obtido pela autora². Esta diferença pode ser devido às condições de preparação dos filmes finos. Neste voltamograma (Figura 4.4), observa-se o máximo das correntes de pico catódico e anódico em $-1,5\text{ V}$ e $0,25\text{ V}$, respectivamente, já o voltamograma do dispositivo pesquisado por Pawlicka et al.² apresenta as correntes de pico catódico e anódico em $-1,0\text{ V}$ e $-0,2\text{ V}$. Observa-se também, que os valores de densidade de correntes catódica ($-0,95\text{ mA/cm}^2$) e anódica ($0,67\text{ mA/cm}^2$) obtidos para o DEC-II são maiores do que os valores do dispositivo proposto pela autora², $-0,246\text{ mA/cm}^2$ e $0,241\text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Através deste gráfico, pode-se observar que o processo redox é completamente reversível.

Figura 4.4 – Voltamograma cíclico do DEC-II para o ciclo 100, entre o intervalo de potenciais de $-2,2$ V e $+2,2$ V e $v = 50$ mV/s.

4.2.2- Densidade de carga para diferentes potenciais aplicados

A Figura 4.5-a mostra a densidade de carga em função do tempo para diferentes potenciais aplicados no DEC-II. Através desta figura observa-se que os processos de inserção (coloração) e extração (descoloração) são muito rápidos. Para o potencial de $-2,3$ V, em 10 s, a carga inserida alcança o valor de $-3,6$ mC/cm² e nos próximos 50 s aumenta para $-5,6$ mC/cm². Estes valores são mais baixos quando comparados com dispositivos similares contendo eletrólitos baseados em amido plastificado com etileno glicol ² e DEC's com PVA complexado com H₃PO₄ e H₂SO₄ ⁴. Contudo, esses baixos valores de densidade de carga resultam em altos valores de densidade ótica (ΔOD) na faixa de 0,24 a 0,27, dependendo do potencial aplicado durante 60 s. A eficiência de coloração obtida a partir destes resultados é aproximadamente 50 cm²/C, a qual é muito maior que o valor obtido no dispositivo descrito por Singh et al. ⁴. O processo de extração é mais rápido, pois para 10 s de potencial reverso aplicado o dispositivo está quase transparente. A evolução da máxima densidade de carga para diferentes potenciais aplicados é mostrada na Figura 4.5-b, onde pode ser observado que

para menores valores de potencial entre 2,0 V e 2,2 V o valor obtido foi aproximadamente 4,8 mC/cm². Um pequeno aumento no potencial aplicado para 2,3 V, promove um aumento no valor de densidade de carga para 5,6 mC/cm², depois os valores de densidade de carga diminuem com o aumento de potencial.

Figura 4.5 – Densidade de carga em função do tempo para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (a), valores máximos de densidade de carga para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (b).

4.2.3- Transmitância em função do tempo para diferentes potenciais aplicados

A Figura 4.6-a mostra a mudança na transmitância em função do tempo em 630 nm do DEC-II durante um salto de potencial usando um intervalo de 60 s para diferentes potenciais aplicados entre $\pm 2,0$ V e $\pm 2,5$ V (estados colorido e descolorido). Nesta figura, uma resposta muito rápida pode ser notada depois da aplicação de um potencial oposto. Em 15 s o dispositivo fica azul (o valor da transmitância diminui 20%) e os próximos 45 s de potencial aplicado promovem uma coloração azul mais intensa, diminuindo a sua transmitância em mais 10%. Novamente a aplicação de um potencial reverso faz o dispositivo ficar transparente em 10 s. Os resultados dessas medidas mostram que depois de 60 s de aplicação de um potencial de $-2,0$ V a transmitância do dispositivo diminui de 65% para 38%, diferença muito

maior que em dispositivos similares com menores quantidades de sal na composição do eletrólito.² Uma diferença parecida na coloração/descoloração foi observada por Ozer e Lampert⁵, onde um dispositivo de $2,25 \text{ cm}^2$ composto de vidro/FTO/ WO_3 /eletrólito polimérico (α -PEO)/ NiO_xH_y /FTO/vidro apresentou uma diferença de 30% com um tempo de inserção de aproximadamente 50 s. No presente dispositivo, uma pequena diferença também foi observada na transmitância do estado colorido quando maiores potenciais foram aplicados. O aumento no potencial aplicado de $-2,0 \text{ V}$ para $-2,5 \text{ V}$ promoveu uma pequena diminuição nos valores de transmitância de 37,9% para 35,8% para a janela no estado colorido (Figura 4.6-b).

Figura 4.6 – Transmitância para $\lambda = 630 \text{ nm}$ em função do tempo, para diferentes potenciais aplicados no DEC-II (a), máxima transmitância alcançada depois de 60 s de diferentes potenciais aplicados no DEC-II (b).

4.2.4- Espectros de transmissão

O espectro de transmissão na região de 250 a 3000 nm para diferentes potenciais está apresentado na Figura 4.7. Nota-se nesse espectro uma diferença entre o estado descolorido e colorido de aproximadamente 18% em menores comprimentos de onda (550 nm) e de aproximadamente 30% para maiores comprimentos de onda (800 nm). Este resultado é

melhor do que os resultados obtidos para um DEC contendo eletrólito baseado em amido com quantidades menores de sal de lítio ² e comparável com DECs com eletrólitos poliméricos citados por Heusing e Aegerter ⁶.

Figura 4.7 – Espectros de transmissão na região do UV-Vis-NIR para diferentes potenciais aplicados durante 60 s no DEC-II.

4.2.5- Densidade ótica em função do tempo para diferentes potenciais aplicados

O gráfico de densidade ótica em função do tempo para diferentes potenciais (Figura 4.8) mostrou que o aumento do potencial aplicado de +/-2,0 V para +/-2,5 V promoveu o aumento da densidade ótica ao final de 60 s de 0,24 para 0,26. Como a densidade ótica expressa a relação entre as transmitâncias nos estados descolorido (T_d) e colorido (T_c), $\Delta OD = \log(T_d/T_c)$, este resultado corrobora o espectro de transmissão na região do UV-Vis-NIR (Figura 4.7), pois neste espectro a diferença entre os valores das transmitâncias nos estados coloridos e descoloridos aumentou com o aumento do potencial.

Figura 4.8 – Densidade óptica em função do tempo para diferentes potenciais aplicados no DEC-II.

4.2.6 – Memória ótica

O teste de memória (Figura 4.9) mostrou que, após a polarização do dispositivo com um potencial de $-2,2$ V durante 120 s, o valor da transmitância diminuiu constantemente de aproximadamente 35% (estado colorido) para aproximadamente 62% (estado descolorido) em 9 horas de circuito aberto. O presente resultado demonstra que este tipo de dispositivo pode ser bastante interessante para aplicação como janela eletrocrômica em arquitetura. Usando-o como superfície transparente em edificações seria suficiente sua coloração somente uma ou no máximo duas vezes por dia para manter o ambiente confortável do ponto de vista de iluminação.

Figura 4.9 – Transmitância em função do tempo em circuito aberto após a polarização do DEC-II com um potencial de $-2,2$ V durante 120 s.

4.3-Dispositivo eletrocrômico III (DEC-III):

vidro/FTO/ $\text{WO}_3\text{:Ta(2C)}$ / amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(2\text{C})$ /FTO/vidro.

Com o objetivo de melhorar a performance eletroquímica do óxido de tungstênio e, conseqüentemente, melhorar o desempenho eletroquímico do dispositivo eletrocrômico, dopou-se o óxido de tungstênio com tântalo e assim, preparou-se e caracterizou-se um dispositivo eletrocrômico contendo $\text{WO}_3\text{:Ta}$ como eletrodo de trabalho; amido, glicerol e LiClO_4 como condutor iônico e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo.

4.3.1- Voltametria cíclica e densidade de carga

A Figura 4.10 mostra os voltamogramas cíclicos do DEC-III para os ciclos 01, 200, 400 e 600. Nestes voltamogramas observa-se a presença de dois picos bem definidos, sendo que para o ciclo 01 o pico catódico referente à inserção dos íons lítio e elétrons no filme de

WO₃:Ta está localizado em -1,44 V e o pico anódico referente à extração dos íons lítio e elétrons do filme de WO₃:Ta está localizado em -0,17 V. Os respectivos valores de correntes catódica e anódica destes picos são: -0,47 mA/cm² e 0,41 mA/cm². Observa-se também, que, com o aumento do número de ciclos, há um pequeno deslocamento dos picos catódicos para menores valores negativos de potencial, como, por exemplo, os valores obtidos para os ciclos 01, 200, 400 e 600, que foram -1,44 V, -1,10 V, -1,34 V e -1,20 V, respectivamente. Já os picos anódicos estão localizados mais próximos uns dos outros, pois os valores obtidos para os ciclos 01, 200, 400 e 600 foram: -0,17 V, -0,23 V, -0,17 V e -0,14 V. O ciclo 200 foi o ciclo que apresentou os maiores valores de correntes catódica e anódica: -0,69 mA/cm² e +0,67 mA/cm².

Comparando-se o voltamograma para o ciclo 01 do DEC-III (Figura 4.10) com o voltamograma do dispositivo proposto por Pawlicka et al.², vidro/ITO/WO₃(2C)/amido-glicerol/CeO₂-TiO₂(1C)/ITO/vidro, observa-se que o DEC-III possui maiores valores de correntes catódica (-0,47 mA/cm²) e anódica (0,41 mA/cm²) do que o dispositivo proposto pela autora², -0,246 mA/cm² e 0,241 mA/cm², respectivamente. Nota-se também que os potenciais de picos catódico e anódico do DEC-III estão deslocados para maiores valores negativos de potencial do que os potenciais do dispositivo pesquisado por Pawlicka et al.².

Figura 4.10 – Voltamogramas cíclicos do DEC-III para os ciclos 01, 200, 400, 600, entre os potenciais de $-2,2$ V e $+2,2$ V, $v = 50$ mV/s.

Através da Figura 4.11, densidade de carga em função do tempo, observa-se que os maiores valores de densidade de carga ao final de 60 s foram obtidos para os ciclos 01 e 200, sendo $-7,51$ mC/cm² e $-6,66$ mC/cm² e os menores valores para os ciclos 400, 500 e 600, sendo $-5,49$ mC/cm², $-5,71$ mC/cm² e $-5,99$ mC/cm². Os baixos valores de densidade de carga obtidos para os ciclos 400, 500 e 600 podem ser devidos à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração/descoloração. Nota-se também que os processos de inserção (coloração) e extração dos íons (descoloração) são muito rápidos, como, por exemplo, para o ciclo 01 onde após 20 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga obtida foi $-6,57$ mC/cm², sendo que o valor máximo obtido ao final de 60 s foi $-7,51$ mC/cm². A inversão do potencial aplicado promoveu a diminuição da densidade de carga para $-1,08$ mC/cm² em 10s, e ao final de 120 s, estava muito próximo de zero, $-0,13$ mC/cm². Apesar de o ciclo 01 apresentar o maior valor de densidade de carga, este resultou em um baixo valor de densidade ótica em 550 nm, 0,153 e, conseqüentemente, num baixo valor de eficiência de coloração, 20,4 cm²/C, quando comparado com um dispositivo eletrocromico similar descrito por Nagai ³, 40 cm²/C, com a seguinte composição

vidro/ITO/ WO_3 /eletrólito/ITO/vidro. Entretanto, o presente dispositivo obteve um valor de eficiência de coloração muito maior que o valor obtido por Singh et al.⁴, $1,05 \text{ cm}^2/\text{C}$, para um dispositivo composto por vidro/ITO/ WO_3 /PVA complexado com H_3PO_4 / ITO/vidro.

Figura 4.11- Densidade de carga em função do tempo do DEC-III para os ciclos 01, 200, 400, 500 e 600, com intervalo de 60 s entre os potenciais $-2,2 \text{ V}$ e $+2,2 \text{ V}$.

4.3.2 – Espectros de transmissão

Através dos espectros de transmissão na região do UV-visível-NIR (Figura 4.12) para os ciclos 01, 400 e 600, observa-se que a maior variação entre os estados colorido e descolorido (ΔT) foi obtido para o ciclo 01, 17,6% em 633 nm e 13,2% em 550 nm. Já os ciclos 400 e 600 apresentaram uma variação muito pequena, 3,7% e 2,8% em 633 nm, respectivamente, o que pode ser devido à degradação do dispositivo, confirmando os resultados de densidade de carga (Figura 4.11). Comparando-se com os outros dispositivos já anteriormente apresentados neste trabalho, DEC-I e DEC-II, observa-se que o DEC-III apresentou uma diferença menor entre as transmitâncias dos estados colorido e descolorido

(ΔT) que os DEC-I e DEC-II, entretanto os potenciais usados no DEC-III foram menores ($\pm 2,2$ V) que os potenciais usados nos DEC-I ($\pm 2,5$ V) e a quantidade de sal usada no DEC-II ($[O]/[Li] = 8$) foi maior que a quantidade de sal usada no DEC-III ($[O]/[Li] = 10$).

Figura 4.12 – Espectros de transmissão no UV-visível-NIR do DEC-III para os ciclos 01, 400 e 600, nos estados coloridos ($-2,2$ V) e descoloridos ($+2,2$ V).

4.3.3- Densidade ótica em função do potencial aplicado

O gráfico de densidade ótica em função do potencial (Figura 4.13) mostra que para ambos os comprimentos de onda a densidade ótica aumenta com o aumento do potencial, ou seja, ao aumentar-se o potencial catódico ocorre uma maior inserção dos íons lítio e elétrons na camada eletrocromica de $WO_3:Ta$. Isso leva o dispositivo a apresentar a coloração mais intensa o que é evidenciado pelo valor da transmitância no estado colorido e, conseqüentemente, pela diferença na transmitância (ΔT) entre os estados colorido e descolorido. Para o comprimento de onda de 633 nm, o maior valor de densidade ótica foi obtido em 2,2 V e o menor em 1,0 V, 0,23 e 0,06, respectivamente. Já para o comprimento de

onda de 550 nm, o maior valor de densidade ótica foi obtido em 2,0 V e o menor valor em 1,0 V, 0,14 e 0,04, respectivamente.

Figura 4.13 – Densidade ótica em função do potencial do DEC-III, com intervalo de 60 s entre os potenciais catódicos, na faixa entre -1,0 e -2,2 V e anódico, +2,2 V.

4.4- Dispositivo eletrocrômico IV (DEC-IV):

vidro/FTO/Nb₂O₅: Mo(2C) /amido([O]/[Li] = 10)/ CeO₂-TiO₂(1C)/FTO/vidro.

Testou-se este dispositivo com o objetivo de substituir o óxido de tungstênio (WO₃) por pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), visto que o pentóxido de nióbio possui características similares ao óxido de tungstênio, pois é um material de coloração catódica que da mesma maneira que o WO₃ fica azul através da inserção dos íons lítio e elétrons em sua estrutura. A dopagem do pentóxido de nióbio com molibdênio faz com que a sua estabilidade e eficiência de coloração aumentem.⁷ Assim, preparou-se e caracterizou-se um dispositivo eletrocrômico contendo filme fino de Nb₂O₅:Mo como eletrodo de trabalho; amido, glicerol e perclorato de lítio como condutor iônico e filme fino de CeO₂-TiO₂ como contra-eletrodo.

4.4.1- Voltametria cíclica e densidade de carga

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 200, 500 e 1000 do DEC-IV estão apresentados na Figura 4.14. Cada voltamograma apresenta um pico catódico e um pico anódico, sendo que os picos catódicos referem-se à inserção dos íons lítio e elétrons no filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ e os picos anódicos referem-se à extração desses íons e elétrons do filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$. Estes voltamogramas (Figura 4.14) mostraram também que com o aumento do número de ciclos há um deslocamento dos potenciais de picos catódicos e anódicos e uma diminuição nos seus respectivos valores de correntes. Por exemplo, o ciclo 200 apresentou um pico catódico em $-0,92\text{ V}$ e um pico anódico em $+0,16\text{ V}$ com os seguintes valores de correntes catódicas e anódicas, $-1,28\text{ mA/cm}^2$ e $+1,16\text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Já o ciclo 1000 apresentou um pico catódico em $+0,28\text{ V}$ e um pico anódico em $+1,38\text{ V}$ e com os seguintes valores de correntes catódicas e anódicas, $-0,60\text{ mA/cm}^2$ e $+0,69\text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Também foi observado que o voltamograma cíclico obtido para este dispositivo demonstrou-se bastante similar aos voltamogramas cíclicos obtidos para os dispositivos com filmes finos de WO_3 (DEC-I, DEC-II e DEC-III). Assim como nos casos anteriores, observam-se também as mudanças nos voltamogramas cíclicos em função de número de ciclos o que pode ser devido à lenta degradação dos dispositivos.

Figura 4.14 – Voltamogramas cíclicos do DEC-IV para os ciclos 200, 500 e 1000, no intervalo de potências de $-2,5$ V e $+2,5$ V, velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os gráficos de densidade de carga em função do tempo (Figura 4.15) para o DEC-IV mostraram que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição no valor de densidade de carga inserida em 60 s, pois para o ciclo 200 este valor foi de $-10,38$ mC/cm² e para o ciclo 1000 o valor obtido foi de $-6,19$ mC/cm². Estes resultados corroboram os voltamogramas cíclicos obtidos para este mesmo dispositivo, pois ao passar do ciclo 200 para o 1000, os voltamogramas mostraram uma diminuição nos valores das correntes de picos catódicos, resultando em menores valores de cargas inseridas.

Através dos gráficos de densidade de carga em função do tempo (Figura 4.15), pode-se observar também que os processos de inserção (coloração) e extração (descoloração) dos íons lítios são muito rápidos, sendo que o processo de extração é muito mais rápido, pois para o ciclo 500 em 10 s a carga inserida foi $-4,01$ mC/cm², e ao final de 60 s o valor obtido foi de $-8,21$ mC/cm², e em 10 s de potencial reverso aplicado o valor da densidade de carga diminuiu para $-0,59$ mC/cm², ou seja, quase toda a carga foi extraída resultando ao mesmo tempo no aumento de transparência do dispositivo ao final dos 70 s.

O valor de densidade de carga obtido para o ciclo 500, $-8,21 \text{ mC/cm}^2$, resultou num baixo valor de densidade ótica em 550 nm, 0,179 e, conseqüentemente, obteve-se um baixo valor de eficiência de coloração, $21,9 \text{ cm}^2/\text{C}$, quando comparado com um dispositivo eletrocromico similar descrito por Nagai ³, $40 \text{ cm}^2/\text{C}$, com a seguinte composição vidro/ITO/ WO_3 /eletrólito/ITO/vidro. Contudo o valor de eficiência de coloração do presente dispositivo é muito maior do que o valor obtido por Singh et al. ⁴, $1,05 \text{ cm}^2/\text{C}$, para um dispositivo composto por vidro/ITO/ WO_3 /PVA complexado com H_3PO_4 /ITO/vidro.

Figura 4.15 – Densidade de carga em função do tempo para os ciclos 200, 500 e 1000, no intervalo de 60s entre os potenciais de $-2,5 \text{ V}$ e $+2,5 \text{ V}$.

4.4.2- Espectros de transmissão

Os espectros de transmissão (Figura 4.16) para os ciclos 100, 500 e 1000 mostraram uma boa variação na transmitância (ΔT) entre os estados coloridos e descoloridos, sendo que esta variação diminui com o aumento do número de ciclos, pois as variações nas transmitâncias em 633 nm para os ciclos 100, 500 e 1000 foram 18,5 % ; 13,9 % e 10,9 %;

respectivamente. Os espectros (Figura 4.16) mostraram também que as maiores variações nas transmitâncias ocorreram na região de 500-900 nm, pois acima de 900 nm as variações nas transmitâncias diminuíram, como, por exemplo, em 1000 nm as mudanças nas transmitâncias entre os estados colorido e descolorido para os ciclos 100, 500 e 1000 foram 10,6%; 7,3% e 5,7%, respectivamente. Comparando-se estes resultados (DEC-IV) com os resultados obtidos para os outros dispositivos apresentados anteriormente neste trabalho, DEC-I, DEC-II e DEC-III, observa-se que o presente dispositivo (DEC-IV) apresentou uma menor diferença entre os estados colorido e descolorido (ΔT) do que os DEC-I e DEC-II, mas em relação ao DEC-III os resultados obtidos estão muito próximos.

Figura 4.16 – Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR do DEC-IV para como depositado e os ciclos 100, 500 e 1000, para os potências de $-2,5$ V e $+2,5$ V.

4.5 - Dispositivo eletrocrômico V (DEC-V):

vidro/FTO/ $\text{NiO}_x(1\text{C})$ / amido-KOH/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1\text{C})$ /FTO/vidro.

Com o intuito de testar um dispositivo eletrocrômico contendo óxido de níquel, (NiO_x), como eletrodo de trabalho em substituição ao WO_3 , preparou-se e caracterizou-se

uma janela eletrocrômica utilizando o eletrólito à base de amido na forma de gel e como contra-eletródo óxido misto de cério e titânio, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Para a preparação do eletrólito à base de amido, utilizou-se hidróxido de potássio ao invés de perclorato de lítio, pois o NiO_x é um material de coloração anódica, cuja reação eletrocrômica ocorre através da inserção de íons OH^- e prótons em sua camada.

4.5.1- Voltametria cíclica e densidade de carga

Os voltamogramas obtidos (Figura 4.17) para os ciclos 01, 600, 1000, 2000 e 3000 apresentaram dois picos bem definidos e um pequeno decréscimo nos valores dos potenciais de picos catódicos (redução do níquel) e anódicos (oxidação do níquel) com o aumento do número de ciclos, como, por exemplo, para os ciclos 01, 600, 1000, 2000 e 3000 obtiveram-se os seguintes valores de potenciais catódicos e anódicos, 0,84 V e 1,08 V; 0,77 V e 1,03 V; 0,76 V e 1,03 V; 0,71 V e 0,98 V; 0,65 V e 1,00 V, respectivamente. Através destes voltamogramas observou-se também um aumento nos valores das correntes de pico com o aumento do número de ciclos, como, por exemplo, para os ciclos 01, 600, 1000, 2000 e 3000, obtiveram-se os seguintes valores de correntes catódicas e anódicas, $-0,22 \text{ mA/cm}^2$ e $0,15 \text{ mA/cm}^2$; $-0,30 \text{ mA/cm}^2$ e $0,22 \text{ mA/cm}^2$; $-0,32 \text{ mA/cm}^2$ e $0,26 \text{ mA/cm}^2$; $-0,36 \text{ mA/cm}^2$ e $0,35 \text{ mA/cm}^2$; $-0,38 \text{ mA/cm}^2$ e $0,46 \text{ mA/cm}^2$; respectivamente. Os picos dos ciclos 4000 e 5000 estão um pouco mais deslocados para os potenciais positivos em relação ao ciclo 3000 e, conseqüentemente, possuem maiores valores de potenciais de picos catódicos e anódicos, sendo 0,74 V e 1,03 V; 0,82 V e 1,06 V, para os ciclos 4000 e 5000 respectivamente.

Figura 4.17 – Voltamogramas cíclicos do DEC-V para os ciclos 01, 600, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000, velocidade de varredura de 10 mV/s.

O gráfico de densidade de carga em função do tempo (Figura 4.18) mostrou que o maior valor de densidade de carga ao final de 60 s foi obtido para o ciclo 3000, $-10,00 \text{ mC/cm}^2$ e o menor valor foi obtido para o ciclo 600, $-4,02 \text{ mC/cm}^2$. No intervalo entre os ciclos 01 e 1000, o ciclo 01 obteve o maior valor de carga inserida ao final de 60 s, $-6,27 \text{ mC/cm}^2$, sendo que nos próximos 10 s a carga diminuiu para $-1,92 \text{ mC/cm}^2$ e ao final de 120 s a carga ficou próxima de zero, $+0,44 \text{ mC/cm}^2$. Isso demonstrou que os processos de inserção e extração dos íons OH^- são reversíveis, pois ao final de 120 s os valores de densidade de carga estão muito próximos de zero.

Analisando-se a seguinte seqüência de ciclos: 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000, observa-se que para a seqüência 1000, 2000 e 3000 ocorre um aumento na densidade de carga inserida ao final de 60 s com o aumento do número de ciclos, pois os valores obtidos para os ciclos 1000, 2000 e 3000 foram: $-4,73 \text{ mC/cm}^2$, $-6,93 \text{ mC/cm}^2$ e $-10,0 \text{ mC/cm}^2$. Entretanto, ao se passar do ciclo 3000 para os ciclos 4000 e 5000, ocorre uma diminuição na densidade de carga ao final de 60 s, $-8,93 \text{ mC/cm}^2$ e $-8,49 \text{ mC/cm}^2$, respectivamente, para os ciclos 4000 e

5000. Esta diminuição nos valores de densidade de carga pode ser devido à lenta degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração/descoloração.

Figura 4.18 – Densidade de carga em função do tempo do DEC-V para os ciclos 01, 600, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000, com intervalo de 60 s entre os potenciais de $-1,0$ V e $+1,7$ V.

4.5.2- Espectros de transmissão

Pode-se observar pelos espectros de transmissão (Figuras 4.19 e 4.20) que as maiores variações nas transmitâncias (ΔT) entre os estados coloridos e descoloridos, ocorreram na região do visível entre 400 e 700 nm, sendo que para o ciclo 01 em 550 nm houve uma variação de 9,4% entre os estados colorido (46,4%) e descolorido (55,8%). Esta variação na transmitância em 550 nm aumentou com o aumento no número de ciclos até o ciclo 3000, pois para os ciclos 1000, 2000 e 3000, as variações obtidas foram: 16,8% (de 61,8% para 45,0%), 22,8% (de 61,9 para 39,1%) e 23,8 % (de 54,5% para 30,7%), respectivamente. Entretanto, diminuiu para os ciclos 4000 e 5000 atingindo os valores de 13,2% (de 38,8% para 25,6%) e 13,6% (de 39,9% para 26,3%), respectivamente. Estes resultados corroboram os resultados de densidade de carga (Figura 4.18) confirmando a lenta degradação do

dispositivo em função do número de ciclos de coloração/descoloração. Comparando-se com o dispositivo proposto por Nagai ³, vidro\ITO\WO₃\PEO-LiClO₄\NiO_x\ITO\vidro, observa-se que o autor obteve uma maior variação na transmitância em 550 nm, isto é, $\Delta T = 55\%$.

Ao se comparar o melhor resultado obtido para o presente dispositivo (DEC-V), ciclo 3000 e $\Delta T = 23,8\%$, com os melhores resultados obtidos em 550 nm para os dispositivos anteriormente apresentados neste trabalho (DEC-I, DEC-II, DEC-III e DEC-IV), observa-se que o valor obtido para o DEC-I, $\Delta T = 27,8\%$, é maior que o valor obtido para o DEC-V e os valores obtidos para os DEC-III e DEC-IV foram 13,2% e 18,9%, respectivamente, menores que o valor obtido para o DEC-V. Já o resultado obtido para o DEC-II, isto é, 21,2%, foi o que mais se aproximou do resultado obtido para o DEC-V.

Figura 4.19 – Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para os ciclos 01, 600 e 1000 do DEC-V, obtidos mediante a aplicação de $-1,0$ V (estado descolorido) e $+1,7$ V (estado colorido) durante 60 s.

Figura 4.20 – Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para os ciclos 2000, 3000, 4000 e 5000 do DEC-V, obtidos mediante a aplicação de $-1,0$ V (estado descolorido) e $+1,7$ V (estado colorido) durante 60 s.

4.5.3- Transmitância em função do tempo

O gráfico abaixo (Figura 4.21) de valores de transmitância em função do tempo, foi obtido mediante a aplicação de um potencial catódico de $-1,0$ V durante 60 s e posterior aplicação de um potencial anódico de $+1,7$ V durante 60 s. Nota-se, neste gráfico, que ao final da aplicação de um potencial catódico de $-1,0$ V em 60 s o dispositivo alcançou a sua máxima transparência, isto é, 58,5%. Em apenas 10 s de aplicação de um potencial anódico a sua transmitância diminuiu para 47,7%, e ao final de 120 s alcançou o valor de 46,8%. Estes resultados mostram que o processo de coloração do dispositivo é muito rápido, pois em 10 s de aplicação de um potencial anódico o valor de sua transmitância (47,7%) estava muito próximo do valor mínimo obtido ao final de 120 s (46,8%).

Figura 4.21 – Transmitância em função do tempo para $\lambda = 550$ nm do DEC-V.

4.5.4 – Densidade ótica e eficiência eletrocromica em função do número de ciclos

Os valores de densidade ótica (ΔOD) e eficiência eletrocromica (η) em função do número de ciclos do DEC-V estão apresentados nas Figuras 4.22-a e 4.22-b. Esses valores foram calculados a partir dos valores de transmitância (Figuras 4.19 e 4.20) e densidade de carga (Figura 4.18), utilizando-se as equações 3.3 e 3.4 (Capítulo 3).

Figura 4.22- densidade ótica em função do número de ciclos (a), eficiência eletrocromica em função do número de ciclos para $\lambda = 550$ e 633 nm (b).

Através das Figuras 4.22-a e 4.22-b, observa-se que o ciclo 600 obteve o maior valor de eficiência de coloração, 34,3 e 19,6 cm²/C, em 550 e 633 nm, respectivamente. Isto é devido ao fato de o ciclo 600 ter obtido o menor valor de densidade de carga inserida ao final de 60 s (Figura 4.18), -4,02 mC/cm², pois a eficiência de coloração é a razão entre a densidade ótica e a carga inserida. Apesar de o ciclo 3000 apresentar os maiores valores de densidade ótica, 0,25 e 0,14, para 550 e 633 nm respectivamente, este ciclo obteve baixos valores de eficiência de coloração, 24,9 e 13,6 cm²/C em 550 e 633 nm, respectivamente, e isto se deve ao alto valor de carga inserida ao final de 60 s (Figura 4.18), -10,0 mC/cm².

Comparando-se o valor obtido para a densidade ótica do DEC-V para o ciclo 3000, 0,14, em 633 nm, com o valor obtido por Chen, Wu e Ferng⁸ para o filme de Ni₂O₃ mediante a aplicação de +/-1,5 V em 630 nm, 0,42, observa-se que o valor obtido pelos autores⁸ foi maior. Entretanto, este resultado refere-se a apenas um filme de Ni₂O₃ e não a um dispositivo eletrocrômico, como o DEC-V, contendo dois filmes e mais o eletrólito. Logo, pode-se concluir que os valores de densidade ótica obtidos foram satisfatórios.

4.6 – Referências Bibliográficas

1. DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
2. PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D. C.; GUIMARAES, K. V.; AVELLANEDA, C. O. Electrochromic devices with solid electrolytes based on natural polymers. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 416, p. 105-112, 2004.
3. Nagai, J. Characterization of evaporated nickel oxide and its application to electrochromic glazing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 31, p. 291-299, 1993
4. SINGH, K.P.; SINGH, R.P.; GUPTA, P.N. Polymer based solid state electrochromic display device using PVA complex electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 78, p. 223-229, 1995.
5. OZER, N.; LAMPERT, C. M. Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, p. 147-156, 1998.
6. HEUSING, S.; AEGERTER, M. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices, **In: SAKKA, S. , ed. Applications of sol-gel technology**. Boston : Kluwer, 2005. p. 719-760.
7. AEGERTER, M. A.; SHMITT, M. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2105-2111, 2001.
8. CHEN, W. F.; WU, S. Y.; FERNG, Y. F. The electrochromic properties of nickel oxide by chemical deposition and oxidization. **Materials Letters**, v. 60, p. 790-795, 2006.

CAPÍTULO 5 - ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS CONTENDO AMIDO, GLICEROL E HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o decorrer deste trabalho, surgiu a possibilidade de pesquisar um dispositivo eletrocromico contendo óxido de níquel como material eletrocromico, mas para que este material fosse usado como eletrocromo seria necessário utilizar um condutor iônico contendo íons hidróxidos, pois a reação eletroquímica responsável pela mudança de coloração do óxido de níquel ocorre através da inserção de elétrons, íons OH^- e prótons em sua camada. Com este objetivo, foram preparados diversos filmes contendo amido plastificado com glicerol nas porcentagens de 10, 25, 30, 40 e 50%. A todos estes filmes foi adicionado hidróxido de potássio entre as porcentagens de 10 e 35%, necessário para promover a condução iônica. A principal diferença entre estes eletrólitos e os eletrólitos à base de amido usados nos quatro primeiros dispositivos eletrocromicos é a substituição do sal perclorato de lítio pela base hidróxido de potássio, pois os eletrólitos à base de amido com perclorato de lítio podem ser usados em dispositivos eletrocromicos contendo WO_3 e Nb_2O_5 como material eletrocromico, ou seja, são usados em filmes eletrocromicos, cuja reação eletroquímica responsável pela mudança de coloração ocorre através da inserção de íons lítio e elétrons em sua camada. Os filmes de amido, glicerol e hidróxido de potássio foram primeiramente submetidos às medidas de impedância e a partir delas os valores das suas condutividades iônicas foram calculadas.

5.1- Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância para a amostra com 30% de glicerol e 35% de KOH nas temperaturas de 22°C e 80°C estão apresentadas através dos gráficos de Nyquist, Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente. Como os gráficos de Nyquist obtidos para os outros filmes são semelhantes aos apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, utilizou-se este filme (glicerina 30%/KOH 35%) como exemplo.

Figura 5.1 – Diagrama de Nyquist para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 22°C.

Observa-se, neste gráfico (Figura 5.1), duas regiões, a região de controle cinético na forma de um semicírculo em altas frequências (referente à parte resistiva) e a região controlada pelo transporte de massa na forma de uma reta em menores valores de frequência (referente à parte capacitiva). Este comportamento também foi observado por Dragunski ¹ para os filmes de amido plastificado com glicerol e contendo perclorato de lítio e é geralmente observado em eletrólitos sólidos poliméricos ^{2,3}. O cálculo da resistência é realizado utilizando o modelo do circuito resistor-capacitor em série (circuito RC//).

A impedância (Z) de um resistor não possui componente imaginária e sim apenas uma componente real (Equação 5.1):

$$Z = R + 0j = R \quad (5.1)$$

onde R é a resistência e $j = \sqrt{-1}$ é o número imaginário.

Já a impedância (Z) de um capacitor possui apenas uma componente imaginária que é uma função da frequência e capacitância (Equação 5.2):

$$Z = 0 - j/\omega C \quad (5.2)$$

onde ω é a frequência em $\text{radianos}\cdot\text{s}^{-1}$ e é igual a $2\pi f$, f é a frequência em Hz, C é a capacitância e $j = \sqrt{-1}$ é o número imaginário.

Analisando-se a reta referente à parte capacitiva (Figura 5.1), observa-se que quanto menor a frequência maior é a impedância do capacitor, ou seja, a impedância do capacitor varia inversamente com a frequência, o que pode ser comprovado através da equação 5.2. Assim, em altas frequências a impedância de um capacitor tende a zero e em baixas frequências ela tende ao infinito.

Logo, as extrapolações para a determinação da resistência do eletrólito são feitas nas regiões de altas a médias frequências para diminuir a contribuição da parte capacitiva. Esta extrapolação das duas partes do semicírculo até o eixo x é feita utilizando um ajuste pelo aparelho Eco Chemie-Autolab PGSTAT 30 com módulo FRA2. Como já comentado, este ajuste é equivalente a um circuito RC//.

Sabendo-se que a equação de impedância para um circuito resistor-capacitor em série pode ser representada pela seguinte expressão:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (5.3)$$

sendo que o termo $R/(1+\omega^2 C^2 R^2)$ é referente à parte real da impedância, quando se faz a extrapolação da curva no eixo x, a parte imaginária tende a zero, então o valor da resistência da amostra é obtida da parte real. Assim, obtendo o valor da resistência da amostra, pode-se calcular a condutividade iônica da mesma, através da equação 3.7 (Capítulo 3):

$$\sigma = 1 / (R \cdot s) \quad (3.7)$$

Para a amostra em questão, obteve-se o seguinte valor de resistência através da extrapolação do semicírculo no eixo x:

$$R = 2,19 \cdot 10^{+3} \, \Omega;$$

$$\text{tendo a área superficial da amostra } s = 1,77 \, \text{cm}^2;$$

$$\text{e a espessura } l = 0,038 \, \text{cm}$$

Assim, calcula-se o valor da condutividade iônica através da equação 3.7:

$$\sigma = 1 / (R \cdot s) = 0,038 / 2,19 \cdot 10^{+3} \cdot 1,77 = 9,8 \cdot 10^{-6} \, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Ao se aumentar a temperatura, observa-se o desaparecimento do semicírculo referente à parte resistiva e apenas uma reta referente à parte capacitiva, como pode ser observado na Figura 5.2. Este comportamento também foi observado por Dragunski ¹.

Figura 5.2 – Diagrama de Nyquist para o filme de amido com 30% de glicerol e 35% de KOH na temperatura de 80°C.

O valor da resistência é obtido através da extrapolação da reta referente à parte capacitiva no eixo x, e calcula-se a condutividade iônica da mesma maneira demonstrada anteriormente:

$$R = 9,75 \, \Omega;$$

Tendo a área superficial da amostra $s = 1,77 \, \text{cm}^2$ e a espessura $l = 0,038 \, \text{cm}$, obtém-se o seguinte valor de condutividade iônica através da equação 3.7:

$$\sigma = 2,2 \cdot 10^{-3} \, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

5.1.1- Medidas de condutividade para as amostras contendo 30% de glicerol e várias porcentagens de KOH

As condutividades iônicas dos filmes contendo 30% de glicerol e várias porcentagens de KOH estão apresentadas na Figura 5.3. Observa-se que os maiores valores de condutividade iônica foram obtidos para os filmes com 35%, 15% e 10% de hidróxido de potássio, $4,35 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $7,24 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $2,03 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente, sendo que o maior valor foi obtido para a maior porcentagem de hidróxido de potássio, isto é, 35%. Para as quantidades intermediárias de hidróxido de potássio, 20%, 25% e 30%, foram obtidos os menores valores de condutividade iônica, sendo $6,79 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $6,47 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $3,91 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Através destes valores obtidos, observa-se um comportamento não linear, ou seja, o aumento da concentração de KOH não aumentou necessariamente a condutividade iônica, exceto para as seqüências 10%, 15%, 35% e 25%, 30%, 35%.

Figura 5.3 – Logaritmo da condutividade iônica em função da porcentagem de KOH a 30°C, para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol.

Os resultados das condutividades iônicas em função da temperatura para os filmes de amido com 30% de glicerol e várias porcentagens de hidróxido de potássio estão apresentados na Figura 5.4. Nota-se para todas as amostras que ocorre um aumento linear da condutividade iônica com o aumento da temperatura. Por exemplo, para a amostra com 10% de hidróxido de potássio, a condutividade passou de $1,36 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C para $1,46 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 69°C ; a amostra com 35% de hidróxido de potássio passou de $3,71 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 27°C para $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 67°C . Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos por Dragunski¹ para os filmes de amilopectina contendo 30% de glicerol, cujos valores de condutividade obtidos para a razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$ foram de $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 24°C e $5,11 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 85°C , e para a razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 4$ foram de $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 24°C e $1,70 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 65°C , observa-se que os valores obtidos para o filme com 35% de KOH estão mais próximos dos valores obtidos pelo autor¹ do que os valores obtidos para o filme com 10% de KOH.

Figura 5.4 – Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol e com várias porcentagens de KOH.

A Figura 5.4 mostra que para estes dados a relação entre o log da condutividade iônica (σ) e a temperatura (T) possui uma melhor concordância com a equação de Arrhenius

(equação 5.4), em relação aos outros modelos mencionados na introdução deste trabalho (VTF e WLF).

$$\log \sigma = \log A + (-E_a/2,303RT) \quad (5.4)$$

onde A é uma constante independente da temperatura e é proporcional ao número de transporte iônico; E_a é a energia de ativação aparente, relacionada ao deslocamento do íon e R é a constante dos gases ideais tendo valor de $8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Como a equação de Arrhenius é uma equação do primeiro grau, onde o termo $-E_a/2,303R$ é o coeficiente angular da reta, pode-se determinar o valor da energia de ativação para cada amostra, obtendo-se o coeficiente angular das retas apresentadas na Figura 5.4, e substituindo-se o valor de R . Os valores obtidos para as energias de ativação estão apresentados na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Energia de ativação versus percentagem de KOH, para amostras de amido plastificado com 30% de glicerol.

Comparando-se os valores obtidos na Figura 5.5 com os valores apresentados na Figura 5.4, observa-se que as amostras com os maiores valores de condutividade iônica, 35,

15 e 10%, obtiveram os menores valores de energia de ativação, 77,2, 68,5 e 91,0 kJ·mol⁻¹, respectivamente. Para estas amostras a barreira de energia a ser vencida para transportar os íons é menor, quando comparada com outras amostras o que leva ao aumento da condutividade iônica. Estes valores estão próximos da faixa de valores obtidos por Dragunski ¹, 50-90 kJ·mol⁻¹, para filmes de amido plastificados com 30% de glicerol e várias razões [O]/[Li].

Observa-se também, neste gráfico (Figura 5.5), que, com exceção da amostra com 35% de KOH, os maiores valores de energia de ativação foram obtidos para as amostras com maiores porcentagens de KOH, 20, 25 e 30%, indicando que um aumento na quantidade de íons requer uma maior energia de ativação necessária para a movimentação dos íons.

5.1.2- Medidas de condutividade para três amostras com 40% de glicerol e 10, 20 e 35% de KOH

Os resultados de condutividade iônica em função da temperatura para os filmes com 40% de glicerol estão apresentados na Figura 5.6. Através deste gráfico, observa-se que o maior valor de condutividade a 30°C foi obtido para o filme com 20% de KOH, $1,59 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, o segundo maior valor para o filme com 10% de KOH, $4,05 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e o menor valor a 30°C para o filme com 35% de KOH, $4,44 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nota-se também que a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura para as três amostras analisadas, como, por exemplo, para a amostra com 20% de KOH, a condutividade passou de $1,59 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30°C para $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 77°C e a amostra com 35% de KOH passou de $4,44 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30°C para $1,42 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 57°C. Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos por Guimarães ⁴ para o filme de amilopectina plastificada com 40% de etileno glicol e razão [O]/[Li] = 10, cujos valores obtidos foram de $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C, e

$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 85°C , observa-se que os valores obtidos para a amostra com 20% de KOH estão mais próximos dos valores obtidos pela autora ⁴.

Figura 5.6 – Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido contendo 10, 20 e 35% de KOH e plastificadas com 40% de glicerol.

Este gráfico (Figura 5.6) mostra também que estes dados possuem uma melhor concordância com a equação de Arrhenius e seus valores de energia de ativação foram calculados da mesma maneira que para as amostras com 30% de glicerol e estão apresentados na Tabela 5.1. Nota-se nessa tabela (Tabela 5.1) que as amostras com 20 e 35% de hidróxido de potássio obtiveram os maiores valores de energia de ativação, devido possivelmente a um aumento das espécies carregadas, ou seja, o aumento da porcentagem de hidróxido de potássio faz com que a quantidade de íons K^+ e OH^- provenientes do hidróxido de potássio seja maior e, conseqüentemente, maior será a energia necessária para o transporte dos íons. Ao se comparar estes valores de energia de ativação com os valores obtidos por Guimarães ⁴, para um filme de amido plastificado com 40% de etileno glicol e razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$, que foi de

aproximadamente $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, observa-se que os valores obtidos para as presentes amostras são maiores que os valores obtidos pela autora ⁴.

Tabela 5.1 – Valores de energia de ativação para amostras de amido contendo 10, 20 e 35% de KOH e plastificadas com 40% de glicerol

% de KOH	Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
10	78,1
20	85,9
35	92,8

5.1.3- Medidas de condutividade para três amostras contendo 50% de glicerol e 10, 20 e 30% de KOH

Os resultados de condutividade iônica em função da temperatura para os filmes com 50% de glicerol estão apresentados na Figura 5.7. Nota-se, neste gráfico, que para as três amostras a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura, sendo que os maiores valores de condutividade foram obtidos para o filme com 10% de KOH, sendo $2,35\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 30°C e $7,13\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 77°C . Os menores valores de condutividade foram obtidos para o filme com 20% de KOH, sendo $4,59\cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 30°C e $1,87\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 70°C . Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos por Guimarães ⁴ para a amostra com 50% de etileno glicol e razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$, os quais foram $1,7\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C e $2,7\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 85°C , observa-se que os valores obtidos para a amostra com 10% de KOH estão mais próximos dos valores obtidos pela autora ⁴.

Figura 5.7 – Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para amostras de amido contendo 10, 20 e 30% de KOH e plastificadas com 50% de glicerol.

Estas amostras com 50% de glicerol apresentam uma relação linear entre a condutividade iônica e a temperatura, e possuem uma melhor concordância com a equação de Arrhenius, cujos valores das energias de ativação estão apresentados na Tabela 5.2. Através desta tabela (Tabela 5.2), pode-se observar que as amostras com 10 e 30% de hidróxido de potássio obtiveram os menores valores de energia de ativação. Ao comparar os valores obtidos na Tabela 5.2 com os apresentados na Figura 5.7, observa-se que as amostras com os maiores valores de condutividade, 10 e 30% de KOH, foram as amostras que obtiveram os menores valores de energia de ativação, isto é, 65,2 e 71,1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. A energia necessária para a movimentação dos íons destas amostras é menor quando comparadas com amostras anteriores. Assim, há uma maior facilidade para a movimentação iônica resultando em um maior valor de condutividade iônica. Estes valores também são maiores que os valores obtidos por Guimarães⁴ para um filme de amido plastificado com 50% de etileno glicol e razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$, o qual foi, aproximadamente de 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 5.2 – Valores de energia de ativação para amostras de amido contendo 10, 20 e 30% de KOH e plastificadas com 50% de glicerol

% de KOH	Ea (kJ.mol ⁻¹)
10	65,2
20	80,7
30	71,1

5.1.4- Medidas de condutividade para duas amostras contendo 35% de KOH e 10 e 25% de glicerol

Fez-se também medidas de condutividade iônica em função da temperatura para duas amostras com 35% de KOH e 10 e 25% de glicerol, que estão apresentados na Figura 5.8. Através deste gráfico, nota-se que para as duas amostras a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura e a amostra que obteve os maiores valores de condutividade foi a amostra com 25% de glicerol, sendo $4,92 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 30°C e $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 78°C . Comparando-se os valores obtidos para a amostra com 25% de glicerol com os valores obtidos por Guimarães ⁴ para um filme com 25% de etileno glicol e razão $[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$, os quais foram $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C e $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 85°C , observa-se que os valores para a presente amostra estão próximos dos valores obtidos pela autora ⁴.

Figura 5.8 - Logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura, para as amostras com 35% de KOH e plastificadas com 10 e 25% de glicerol.

Os valores de energia de ativação foram calculados através da equação de Arrhenius da mesma maneira que para as amostras anteriores e cujos valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.3. Nota-se nessa tabela (Tabela 5.3) que a amostra com 25% de glicerol obteve o menor valor de energia de ativação, indicando que a maior porcentagem de glicerina fez com que a plastificação fosse mais efetiva, diminuindo as ligações hidrogênio intermoleculares entre as cadeias poliméricas e fazendo com que o transporte dos íons fosse favorecido e, conseqüentemente, aumentando a condutividade iônica. Estes valores estão dentro da faixa de valores obtidos por Guimarães ⁴ para filmes de amido plastificados com 10 e 25% de etilenoglicol e razão $[O]/[Li] = 10$.

Tabela 5.3 – Valores de energia de ativação para duas amostras contendo 35% de KOH e plastificadas com 10 e 25% de glicerol

% de Glicerol	Ea (kJ·mol ⁻¹)
10	114,5
25	58,4

5.2 - Espectros de transmissão no UV- visível-NIR

Os espectros de transmissão na região do UV-visível-NIR para os filmes poliméricos com as porcentagens de glicerina/KOH 10/35, 20/30, 25/35 e 40/35 estão apresentados na Figura 5.9. Através desse gráfico, observa-se que os filmes mais transparentes foram as amostras com as porcentagens glicerina/KOH: 40/35 e 20/30, alcançando os valores de aproximadamente 50% e 47% na região do visível, respectivamente. Entretanto, o eletrólito com o maior valor de condutividade iônica, porcentagem glicerina/KOH: 25/35, apresentou um menor valor de transmitância na região do visível, aproximadamente 40%.

Os valores obtidos para estas amostras mostraram que estes filmes possuem uma transparência satisfatória para serem usados em dispositivos eletrocromicos.

Figura 5.9 – Espectros de transmissão no UV-Vis-NIR para filmes de amido com as seguintes porcentagens de glicerina/KOH: 10/35, 20/30, 25/35 e 40/35.

5.3 – Referências Bibliográficas

1. DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
2. GRAY, M. F. **Solid Polymer Electrolytes**. New York: VCH, 1991. 245 p.
3. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: Wiley, 1987. 346 p.
4. GUIMARÃES, Karine Valadares. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido plastificado com etileno glicol, carbonato de propileno e mistura de etileno glicol com poli(etileno glicol)**. 2003. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, os filmes finos de WO_3 , $\text{WO}_3\text{:Ta}$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ e NiO_x preparados pelo processo sol-gel e depositados pela técnica de *dip-coating* demonstraram um bom desempenho eletroquímico quando submetidos às análises eletroquímicas nos seus respectivos dispositivos eletrocromáticos.

Nos quatro primeiros dispositivos eletrocromáticos (DEC-I, DEC-II, DEC-III e DEC-IV) utilizaram-se eletrólitos sólidos compostos por amido, glicerol e perclorato de lítio. Através de suas curvas de densidade de carga em função do tempo, pode-se observar nesses quatro primeiros dispositivos eletrocromáticos que os processos de inserção e extração dos íons lítio são reversíveis. O dispositivo que obteve o maior valor de densidade de carga inserida ao final de 60 s foi o DEC-IV, sendo $-10,4 \text{ mC/cm}^2$ para o ciclo 200, e o dispositivo que obteve o menor valor foi o DEC-I, sendo $-5,16 \text{ mC/cm}^2$ para o ciclo 01. Entretanto, o DEC- I obteve a maior variação entre o estados colorido e descolorido para $\lambda = 633 \text{ nm}$, 38,4%, resultando num alto valor de eficiência eletrocromática, $77,5 \text{ cm}^2/\text{C}$. Já o DEC-IV obteve uma variação menor, 18,5 % para $\lambda = 633 \text{ nm}$, o que é devido a menor transparência do dispositivo no estado descolorido.

O teste de memória feito para o DEC-II mostrou que após a sua polarização com um potencial de $-2,2\text{V}$ durante 120s, este demorou 9 horas para que a transmitância do estado

descolorido fosse restabelecida, mostrando que este dispositivo pode ser bastante interessante para aplicação como janela eletrocromica em arquitetura.

O quinto dispositivo eletrocromico (DEC-V) contendo NiO_x como material eletrocromico, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo e um eletrólito na forma de gel composto por amido e KOH, obteve um valor de densidade de carga inserida comparável ao DEC-IV, $-10,0 \text{ mC/cm}^2$ para o ciclo 3000. Entretanto, esse dispositivo obteve uma maior variação na transmitância (23,8%) em 550 nm do que o DEC-IV (18,9%), o que provavelmente é devido a presença do NiO_x como eletrocromo, pois os espectros de transmissão obtidos para o DEC-V mostraram ser muito diferentes do espectro de transmissão obtido para o DEC-IV.

Na segunda parte deste trabalho, foram preparados e caracterizados diversos filmes compostos por amido, glicerol e hidróxido de potássio com o objetivo de serem usados em dispositivos eletrocromicos contendo óxido de níquel como material eletrocromico, sendo que o melhor valor de condutividade iônica foi obtido para o filme com 25% de glicerina e 35% de KOH, $4,92 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 30°C e o segundo melhor valor de condutividade iônica foi obtido para o filme com 30% de glicerol e 35% de KOH, $4,35 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 30°C . Os espectros de transmissão obtidos para os filmes de amido, glicerol e hidróxido de potássio, mostraram que estes possuem uma transparência satisfatória na região do visível, aproximadamente 50%. Entretanto, a amostra com o melhor valor de condutividade iônica, 25% de glicerina e 35% de KOH, apresentou um baixo valor de transmitância na região do visível, aproximadamente 40%. Esses resultados mostram que esses filmes possivelmente poderão ser usados em dispositivos eletrocromicos contendo NiO_x como eletrocromo, entretanto é necessário uma caracterização mais detalhada de suas propriedades, através das técnicas de Raios-X, MEV, DSC, TGA e FTIR.

Desta maneira, conclui-se que os filmes de amido plastificado com glicerol são bastante promissores para serem usados como eletrólitos sólidos poliméricos em dispositivos eletrocromáticos.