JULIANA RAMOS DE ANDRADE

Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Físico- Química

Orientador: Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka

São Carlos

2015

Dedico esta tese a minha família, em especial minha mãe Maria do Céu, que sempre me apoiou para que eu chegasse ao final desta etapa, sem ao menos questionar sobre minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Ao longo destes 34 anos já ultrapassei alguns obstáculos, olhando para eles pareceram fáceis. Tudo é mais fácil após ser ultrapassado... Após a ultrapassagem, os obstáculos já não parecem tão difíceis, por não despertar um sentimento desafiador.

Lembro-me como se fosse hoje quando decidi que gostaria de ser Química, no último ano do ensino médio. E esse sonho demorou alguns anos para se tornar realidade, ingressei primeiramente na UNICEP no curso de Matemática Computacional, e após 1 ano consegui uma transferência para a UFSCar para o curso de Licenciatura em Química Noturno. Sim, noturno! Porque eu trabalhava o dia inteiro para o meu sustento, e após 5 anos obtive o diploma. Em seguida já obtive a aprovação no processo seletivo no mestrado em Físico-Química na USP, tendo como orientadora a Profa. Agnieszka, e foram mais 3 anos de trabalhos noturnos no laboratório, porque continuava no meu emprego diário agora como Técnica em laboratório.

E esta tese é o final de um ciclo de formação, do maternal aos 3 anos até o doutorado, assimilando conhecimentos, cálculos, experimentos praticados em laboratório que pareciam não ter fim além de vasta literatura.

E eu não chegaria até aqui se não tivesse Deus em primeiro lugar, meus pais e toda minha família que puderam me dar a oportunidade de estudar, e concretizar este sonho.

A Profa. Dra. Agnieszka, o meu reconhecimento pela oportunidade de uma bolsa do CNPq para realizar este trabalho durante estes 4 anos, além do desafio de passar 3 meses na Polônia, que foi uma experiência inesquecível, uma das melhores coisas que poderia ter acontecido neste período de doutorado.

A realização de um projeto de pesquisa como este só foi possível com o apoio de vários colaboradores. Aos colegas de laboratório, ao Prof. César Avellaneda, aos funcionários do CAQUI do IQSC que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma, o meu reconhecimento e gratidão.

Não poderia deixar de agradecer as minhas amigas Aline Zampar (cursinho), Grazielle Setti (graduação), Ellen Raphael (iniciação científica), Hyrla Cunha (doutorado), Maria José (CCDM) que me acompanham por muitos anos, na alegria e tristeza. E todo o grupo É Demais que neste último ano me proporcionaram fins de semana maravilhosos.

A Sara, minha querida avó que cuidou e cuida de mim e das minhas coisas, para que eu posso me dedicar ao meu trabalho.

RESUMO

ANDRADE, J. R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos**. 2015. 110f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Foram estudados os filmes finos eletrocromicos de WO_3 , MoO_3 e PEDOT:PSS e aplicados em pequenos dispositivos eletrocromicos. Os filmes finos de WO_3 foram produzidos por meio do processo de eletrodeposição galvanostática a partir de um sol de ácido peroxotungstênico. Realizaram-se dois estudos de eletrodeposição dos filmes de WO_3 : 1º) produziu-se filmes em diferentes correntes -0,45 -0,50, -0,60 e -1,0 mA com tempo de 600 segundos; 2º) produziu-se filmes variando os tempos de eletrodeposição de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 s com corrente de -0,45 mA. O tratamento térmico foi efetuado a 120 °C por 1 hora. Os filmes de WO_3 eletrodepositados com corrente -0,45 mA no tempo de 600 s foram estudados com maiores detalhes. Os filmes com espessura de 140 nm apresentaram mudança na coloração de transparente para azul em resposta a aplicação de potencial de -1,0 a 1,0 V. A variação em transmitância foi medida no visível ($\lambda = 633 \text{ nm}$) resultando em $\Delta T = 61 \%$. A densidade de carga foi de 35 mC/cm^2 e a estabilidade eletroquímica foi de até 3.000 ciclos. As medidas de difração de raios-X mostraram que a estrutura dos filmes de WO_3 é amorfa e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram uma superfície homogênea e sem rachaduras. O filme de PEDOT:PSS depositado por *dip-coating* apresentou uma espessura em torno de 400 nm, mudança de coloração de azul para transparente com a aplicação do potencial de -1,0 a 1,0 V e $\Delta T = 50 \%$ para o filme de uma camada. Os filmes de MoO_3 foram depositados pela técnica de *spin-coating* e avaliados conforme o número de camadas (1 a 10 camadas) sendo os melhores resultados foram obtidos para a amostra composta por 9 camadas. Este filme apresentou densidade de carga em torno de 25 mC/cm^2 e uma mudança de cor de transparente ($T = 80\%$) para azul ($T = 38\%$) após a aplicação de potencial de 1,5 e -1,5 V, respectivamente. Foram confeccionados e estudados dispositivos eletrocromicos (ECDs) com os filmes finos de WO_3 e PEDOT:PSS, eletrólitos poliméricos a base de hidroxipropilcelulose (HPC) e goma gelana (GGLA) e contra eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. As melhores respostas óticas foram obtidas com o dispositivo eletrocromico $\text{WO}_3/\text{HPC}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, sendo $\Delta T = 29\%$ e a densidade de carga de 12 mC/cm^2 . A melhor estabilidade em função do número de ciclos de coloração/descoloração de 5.500 foi obtido com o dispositivo eletrocromico $\text{WO}_3/\text{GGLA-PVP-NHS}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com $\Delta T = 29\%$.

ABSTRACT

ANDRADE, J. R. **Development of electrochromic devices**. 2015. 110f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Electrochromic WO_3 , MoO_3 and PEDOT: PSS thin films were deposited and characterized. WO_3 thin films were produced using the galvanostatic electrodeposition process from peroxotungstic acid sol. There were two studies of electrodeposition of WO_3 films: 1) films were produced in different streams -0.45 -0.50, -0.60 and -1.0 mA with a time of 600 seconds, and 2) produced films were electrodeposited varying times 100, 200, 300, 400, 500 and 600 s with a current of -0.45 mA. The heat treatment was performed at 120 °C for 1 hour. The WO_3 films electrodeposited with -0.45 mA current for 600 s were chosen and studied deeply. These films with a thickness of 140 nm showed change in color from transparent to blue in response to applied potential of -1.0 to 1.0 V. The variation in transmittance was measured at $\lambda = 633$ nm, resulting in $\Delta T = 61\%$, charge density of about 35 mC/cm^2 and electrochemical stability up to 3,000 cycles. X-ray diffractograms showed that the structure of the films is amorphous and scanning electron microscopy (SEM) images showed a homogeneous surface without cracks. The film of PEDOT: PSS deposited by dip-coating had a thickness around 400 nm, color change from blue to transparent upon applied potential of -1.0 to 1.0 V and $\Delta T = 50\%$ for the one layer film. The MoO_3 films were deposited by spin-coating and evaluated as the number of layers (1 to 10 layers) appointing the best results for the sample with 9 layers. This displayed the charge density of around 25 mC/cm^2 and a color change from transparent ($T = 80\%$) to blue ($T = 38\%$) after applying the potential of 1.5 and -1.5 V, respectively. Furthermore, the electrochromic devices containing WO_3 and/or PEDOT: PSS thin films, polymer electrolytes based cellulose and/or gellan gum and counter electrode of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ were assembled and characterized. The best responses of $\Delta T = 29\%$ and charge density of 12 mC/cm^2 were obtained for the electrochromic device with $\text{WO}_3/\text{cellulose}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ configuration. However, the best coloring/bleaching stability of 5,500 cycles was obtained with the electrochromic device $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ with glycerol configuration.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Eletrocromismo	9
1.2 Óxido de Tungstênio (WO_3)	11
1.3 Óxido de Molibdênio (MoO_3)	15
1.4 Polímeros condutores	18
1.5 Teoria de bandas para semicondutores	19
1.6 Dispositivos eletrocromicos	21
1.7 Eletrólitos nos dispositivos eletrocromicos	21
2 OBJETIVOS	23
3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS	24
3.1 Filmes finos eletrocromicos de WO_3 eletrodepositado	24
3.1.1 Preparação do sol	24
3.1.2 Caracterização do sol de WO_3	24
3.1.2.1 Espectroscopia no FT-IR e no Raman	24
3.1.3 Preparação do filme de WO_3	24
3.1.4 Caracterização eletroquímica do filme fino WO_3	25
3.1.5 Medidas óticas do filme fino de WO_3	25
3.1.6 Caracterização microestrutural do filme fino de WO_3	26
3.1.7 CIELAB	26
3.1.8 Elipsometria	26
3.2 Filmes finos eletrocromicos de PEDOT:PSS	27
3.3 Filmes finos eletrocromicos de MoO_3	27
3.4 Filmes finos de CeO_2 - TiO_2 (contra eletrodo)	28
3.5 Eletrólitos poliméricos	28
3.5.1 Goma gelana	28
3.5.2 Ágar e gelatina	29
3.5.4 Hidroxipropilcelulose (HPC)	30
3.5.5 Poli(di-fluorovinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF)	30
3.5.6 Poli(vinil butirato) (PVB)	31
3.5.7 Pectina	31

3.6 Dispositivos eletrocromicos (ECDs).....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Caracterizações do sol de WO ₃	33
4.1.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Raman	33
4.1.2 Propriedades eletroquímicas do WO ₃	34
4.1.3 Propriedades morfológicas e estruturais do WO ₃	40
4.1.4 Propriedades ópticas de WO ₃	46
4.1.5 Medidas ótico-eletroquímicas.....	48
4.1.6 Medidas de CIELAB	49
4.2 Filmes finos eletrocromicos de PEDOT:PSS.....	52
4.3 Filmes finos eletrocromicos de MoO ₃	54
4.4 Caracterizações do eletrólito sólido de PVdF	56
4.5 Resultados e discussões dos dispositivos eletrocromicos	58
4.5.1 Ágar	58
4.5.2 Gelatina.....	65
4.5.2 Pectina - BRS-Z.....	68
4.5.4 Quitosana	70
4.5.5 Goma Gelana - GGLA.....	72
4.5.6 Hidropropilcelulose - HPC	77
4.5.7 Poli(vinil butirato) – PVB.....	85
4.5.8 PVdF-HFP	88
8 CONCLUSÕES	92
Referência Bibliográfica	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrocromismo

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando interesse comercial, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Esses materiais são chamados cromógenos e são conhecidos pela capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a alterações nas condições do meio.¹ O eletrocromismo, efeito cromógeno, é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar a cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado.²

Os materiais eletrocromicos foram relatados primeiramente em 1704 por Diesbach³ que descobriu o azul da Prússia, cuja coloração muda de azul para transparente. Em 1815⁴ começaram as descobertas da mudança de coloração do óxido de tungstênio em atmosfera de H₂. Após cem anos, em 1930, Kobosew e Nekrassow⁵ demonstraram que o trióxido de tungstênio (WO₃) poderia ser colorido eletroquimicamente em solução ácida devido ao processo de redução. Em 1951 Brimm et al.⁶ descreveram uma coloração reversível referente a reação do tungstênio bronze.

O ano de 1953 foi muito importante na área dos materiais eletrocromicos, Kraus^{1, 7} descreveu detalhadamente o eletrocromismo do WO₃, mas isso não foi publicado ficando apenas num relatório de laboratório. Poucos anos depois Platt⁸ propôs o termo eletrocromismo e Deb⁹ descreveu uma reação eletroquímica crômica. Até agora, estes dois trabalhos foram os mais referenciados.

Em 1966 Deb¹⁰ publicou um estudo das propriedades óticas de filmes finos de MoO₃ depositadas a vácuo em quartzo, que adquiriram cor com irradiação de UV.

Hoje em dia muitos autores citam o trabalho de Deb¹¹ que descreveu o primeiro “verdadeiro” dispositivo eletrocromico, com filme de WO₃ imerso em um eletrólito contendo íons.

Existem duas classes de materiais, nos quais geralmente é observado o efeito da coloração eletrocromica: i) inorgânicos, como azul da Prússia e os óxidos de metais de transição e ii)

¹ KRAUS, T. Balzers AG, Lichtenstein, 1953. (Relatório Técnico não publicado)

orgânicos, tais como, polímeros condutores e bupiridinas. Cada classe apresenta diferenças morfológicas na fase, na estrutura do material, disposição de material e estequiometria.^{12,13}

Os materiais eletrocromicos podem ser classificados como anódicos e catódicos de acordo com o potencial onde ocorre o processo de coloração. Os materiais catódicos são coloridos durante o processo de eletrorredução, enquanto os anódicos são coloridos durante eletro-oxidação.¹⁴

Os óxidos de transição são os materiais mais explorados entre os materiais eletrocromicos. Comumente, estes óxidos são transparentes e tornam-se coloridos quando polarizados anódica ou catodicamente.

A tabela 1 apresenta exemplos dos óxidos de metais de transição mais pesquisados, suas propriedades de coloração, as técnicas mais comuns de deposição e eficiência eletrocromica.^{2, 15}

Tabela 1 - Exemplos de óxidos de metais eletrocromicos, as suas propriedades, as técnicas de deposição típicas e eficiência eletrocromica (cm^2C^{-1})^{2,15}

Classificação	Material eletrocromico	Cores de transição	Eficiência eletrocromica (cm^2C^{-1})	Métodos de deposição
Coloração catódica	WO ₃	Transparente/azul	115 (633 nm)	Evaporação térmica. Sputtering. Sol-gel
	MoO ₃		5 (633 nm)	Evaporação térmica
	Nb ₂ O ₅		90 (633 nm)	Sputtering. Sol-gel
	TiO ₂		8 (646 nm)	Sputtering. Evaporação térmica
Coloração anódica	NiO	Transparente/marrom escuro	50 (350-500 nm)	Sputtering
	IrO ₂	Transparente/ preto	15-18 (633 nm)	Sputtering. Deposição anódica
Coloração anódica e catódica	V ₂ O ₅	Cinza/ amarelo	80 (514 nm)	Sputtering
	Rh ₂ O ₃	Amarelo/ verde	20 (546 nm)	Sputtering
	CoO _x	Vermelho/ azul	30 (633 nm)	Sputtering

Existem diversos parâmetros que determinam se um material eletrocromico é eficiente. Os mais relevantes são:

i) tempo de resposta (τ), definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico, para a maioria dos materiais este tempo está na ordem de segundos;

ii) eficiência eletrocromica (η), a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre variação ótica e variação de carga melhor a eficiência eletrocromica do sistema, a unidade é cm^2C^{-1} que é sempre relacionada com um comprimento de onda (λ);

iii) memória óptica, que consiste na persistência da coloração após a aplicação do potencial, por um determinado tempo. Para o monitoramento desta característica, o eletrodo é mantido sob um potencial de oxidação ou redução para adquirir a coloração referente a esse estado. Em seguida, o circuito é desligado e a variação de cor é monitorada em condições de circuito aberto;

iv) estabilidade do material eletrocromico, o qual idealmente não deveria sofrer desgaste quando submetido a vários ciclos de redução e oxidação. Geralmente, a degradação está associada aos processos redoxes irreversíveis que ocorrem quando o material é submetido a potenciais mais elevados ou quando os íons são inseridos na matriz do material irreversivelmente.

É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo, mas continuamente são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos; são desenvolvidos novos materiais e componentes para os dispositivos, buscando a otimização dos mesmos.

1.2 Óxido de Tungstênio (WO_3)

Os óxidos de metais de transição têm atraído à atenção de um grande número de pesquisadores devido as suas potenciais propriedades destacando se como materiais funcionais avançados.¹⁶

O trióxido de tungstênio é um material eletrocromico muito estudado, devido à sua mudança de coloração reversível em condições de redução e oxidação e a possibilidade de obtenção de filmes finos.¹⁷

Além disso, pode ser obtido por técnicas de evaporação a vácuo ou diferentes tecnologias de deposição por molhamento.¹⁵ Também pode ser aplicado em diferentes dispositivos eletroquímicos como: janelas eletrocromicas^{10, 18}, dispositivos de armazenamento de energia¹⁹ e sensores químicos.^{20, 21}

Nos últimos 40 anos o WO_3 também vem sendo investigado para o desenvolvimento de catalisadores.²²

O WO_3 é classificado como material de coloração catódica, pois torna-se fortemente azul durante a redução por H^+ ou Li^+ , e transparente-amarelado depois de oxidado. Quando ocorre a inserção de íons na sua estrutura, a banda de energia proibida passa de 3,5 para 1,4 eV, favorecendo o salto de elétrons entre os íons de tungstênio com diferentes estados de valência, isto é $\text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$. O processo de inserção e extração envolve duas cargas, para cada íon inserido, um elétron é injetado no óxido vindo do circuito externo para compensação das cargas.²³

Segundo Deb²⁴ a mudança de coloração do WO_3 ocorre em função da criação de centros de cor, provavelmente devido à presença de elétrons em vacâncias de oxigênio.

A estrutura cristalina do óxido de tungstênio é composta por cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices e está representada na Figura 1 a fórmula química deste óxido é $\text{WO}_{6/2}$ ou WO_3 , isto é, cada oxigênio se liga a dois octaedros.²⁵

Figura 1 - Estrutura cristalina do WO_3 .²⁵

Os blocos octaédricos de WO_6 permitem diversos modos de ligações, com isso torna a estrutura cristalina do óxido de tungstênio interessante para diferentes aplicações.

Observa-se na Figura 2 da célula unitária da estrutura perovskita, o átomo central, C, está ausente na célula unitária, e corresponde a um defeito desta estrutura do WO_3 . Os átomos de tungstênio no centro do octaedro possuem estado de oxidação W^{+6} .²⁶

Figura 2 - Célula unitária da estrutura perovskita. A simetria octaédrica do WO_6 é enfatizada. ²⁶

O WO_3 existe em diversas variedades alotrópicas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional, apresentando três tipos diferentes de estruturas cristalinas, sendo elas: cubica, tetragonal e hexagonal. Estas estruturas cristalinas são importantes nas propriedades eletrocromicas deste material, pois devido ao tamanho dos defeitos, eles podem acomodar íons em seu interior, servindo como locais para sua intercalação e desintercalação.²⁷

Diversos estudos foram feitos e a sequência das estruturas cristalinas obtidas do trióxido de tungstênio em função da temperatura pode ser visualizada na Tabela 2. ²⁸

Tabela 2 - Mudanças de fase de WO_3 cristalino em função da temperatura. ²⁸

Temperatura (°C)	Cristal	Referências
< 17	Triclínico	29; 30
17-320	Monoclínico	29,31,32
320-720	Ortorrômbico	33
> 720	Tetragonal	32

A preparação de filmes de WO_3 pode ser por diferentes técnicas de deposição, produzindo materiais com diferentes propriedades, dependendo da técnica e condições usadas na deposição. Algumas das técnicas usadas são:

- A evaporação térmica utiliza WO_3 em pedaços que são aquecidos nas condições da pressão reduzida a temperaturas maiores que 1200 K. A essa temperatura, as espécies químicas tais como, WO_2 , WO_3 , W_2O_6 , W_3O_9 e W_4O_{12} sublimam. A condensação desses óxidos acontece no substrato formando o filme. Esta técnica apresenta poucas possibilidades de variação nos parâmetros de deposição. As principais variáveis são a temperatura do substrato, a pressão total na câmara e distância do substrato à fonte de vapor.²⁵

- *Dip-coating*, *spin-coating* ou *spray-coating* utilizando o processo sol-gel. O método de *dip-coating* é de molhamento, o qual consiste em mergulhar e retirar o substrato perpendicularmente em uma solução coloidal em velocidade constante. O *spin-coating* é o método de rotação, o qual se goteja a solução sobre o substrato e aplica-se uma rotação constante por um tempo pré-determinado. Esses dois métodos são muito utilizados por apresentar baixo custo de instalação e de fácil obtenção de camadas delgadas. O filme de WO_3 amorfo ou cristalino é obtido, após a sua deposição seguida por um tratamento térmico.^{34,35}

- Eletrodeposição utilizando o processo sol-gel. Este método consiste em utilizar uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: eletrodo de trabalho (substrato), um eletrodo de referência e um contra eletrodo. Após a adição da solução contendo os íons de tungstênio na célula aplica-se a corrente ou potencial constante utilizando um potenciostato/galvanostato.³⁶

Segundo Meulenkamp³⁷ todos os filmes eletrodepositados são amorfos antes de serem densificados.

Meulenkamp³⁷ relatou o mecanismo de eletrodeposição de WO_3 em detalhes. Os filmes contendo tungstênio podem ser depositados a partir de soluções aquosas de íons de tungstato, mas para obter filmes de boa qualidade é necessário a dissolução do pó do metal em H_2O_2 . Isso gera espécies peroxometálicas de composição incerta, mas a dissolução pode proceder de acordo com a Equação 1:¹⁵

- *Sputtering*. O filme é formado pela reação do tungstênio metálico com o oxigênio do plasma na superfície do substrato ou no próprio plasma.^{38, 39}

- Deposição a vapor químico (CVD). É feita uma pirólise ou pirólise por *spray* de uma solução que contenha tungstênio em substratos já aquecidos. As soluções mais comuns são $\text{W}(\text{CO})_6$ ^{40, 41} ou WCl_6 em solvente orgânico.⁴²

Entre as diversas tecnologias para a deposição de camadas delgadas o método de sol-gel parece ser muito interessante, quando comparado com técnicas de vácuo dispendiosos.⁴³ As vantagens são devido ao baixo custo de instalação e a possibilidade de obtenção de revestimentos de grande área, quando associada com os métodos de revestimento por imersão ou pulverização. Dentre os muitos relatos que descrevem diferentes técnicas de deposição de sol-gel poucos descrevem a eletrodeposição de filmes finos de trióxido de tungstênio eletrocromico amorfo (WO_3).^{44, 45, 37.}

Deepa⁴⁴ produziu filmes pela técnica de eletrodeposição, nano cristalinos e com alta transparência utilizando solução etanólica de ácido peroxitungstênico. Com bons resultados de aderência, estabilidade química, rápido branqueamento cinético (5 s) e boa capacidade de armazenamento de íons (22 mC/cm^2) e também uma alta eficiência de coloração ($60 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ em 550 nm).

Em outro trabalho, Deepa⁴⁵ relata o estudo da densificação dos filmes eletrodepositados em diferentes temperaturas. Em 250°C foram observados canais abertos, que se acredita promover o movimento dos íons de lítio, uma vez que apresentou maior capacidade de armazenamento de íons ($67,4 \text{ mC/cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$), e eficiência de coloração de ($118 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ em 632 nm).

1.3 Óxido de Molibdênio (MoO_3)

Os óxidos de metais de transição exibem propriedades físico-químicas distintas, incluindo o comportamento de semicondutor de tipo-n, eletrocromico e armazenamento reversível de íons.⁴⁶

Os óxidos de metais de transição são compostos iônicos que estão formados de íons positivos metálicos e íons negativos de oxigênio. As interações eletrostáticas entre os íons positivos metálicos e os íons negativos de oxigênio resultam em ligações iônicas sólidas e firmes.⁴⁷

O óxido de molibdênio é um metal de transição, estudado por diversos pesquisadores por apresentar características interessantes, tais como: i) alta atividade eletroquímica, ii) estabilidade eletroquímica, iii) custo menor do que o WO_3 , Ni_2O_5 , IrO_2 , iv) apresenta uma absorção de luz mais intensa e uniforme que o TiO_2 e Nb_2O_5 , e v) é utilizado em células solares como contra eletrodo e em sensores químicos e biológicos.⁴⁸

A estrutura básica apresentada pela maioria dos óxidos eletrocromicos é na forma de octaedros (Figura 3), com um metal de transição (Me) no centro de seis átomos de oxigênio nas pontas, praticamente equidistantes, com composição MeO_6 .⁴⁹

Figura 3 - Representação do octaedro de um metal de transição.

Os óxidos de molibdênio apresentam estruturas organizadas na forma de octaedros (MoO_6) ou tetraedro (MoO_4).⁵⁰

A energia de gap dos filmes de MoO_3 está entre 2,8 e 3,2 eV dependendo do substrato e da temperatura de densificação.⁵¹

O óxido de molibdênio é um dos materiais mais interessantes para intercalação eletroquímica, pois apresenta uma estrutura bidimensional lamelar na fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) e é um composto com grande estabilidade⁵¹, podendo ser preparado por várias técnicas de deposição. Devido à possibilidade de intercalação/de-intercalação de íons, esses materiais podem ser utilizados em janelas eletrocromicas⁵², dispositivos ópticos⁵³ e microbaterias.⁵¹

A reação eletroquímica é geralmente uma reação reversível de intercalação simultânea de íons e de elétrons na estrutura do material, representada por Equação 2:

Com $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \dots$

A estrutura da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ é formada por um octaedro de composição MoO_6 , levemente distorcido, com um átomo de molibdênio no centro e seis átomos de oxigênio nas pontas. Essa distorção resulta numa diminuição das forças de repulsão cátion-cátion e uma forte tendência a formar uma estrutura em camadas.⁵⁴

O óxido de molibdênio em condições ambientes apresenta duas fases cristalinas polimorfas: $\alpha\text{-MoO}_3$ ⁵⁵ e $\beta\text{-MoO}_3$ ⁵⁶.

A fase $\alpha\text{-MoO}_3$ tem estrutura cristalina ortorrômbica e é termodinamicamente favorecida à temperatura ambiente.⁵⁵

A fase $\beta\text{-MoO}_3$ tem estrutura cristalina monoclinica e é equivalente à estrutura do WO_3 . Ela é formada por uma rede de octaedros conectados através de vértices onde todos os átomos de

oxigênio estão em posições duplamente coordenadas entre metais adjacentes.⁵⁶ Uma ilustração dessa estrutura pode ser vista na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura da fase β -MoO₃, mostrando a conexão através de vértices, formando uma figura tridimensional.

Devido às estruturas abertas desses compostos é possível fazer a intercalação de íons com raios pequenos, como o H⁺ e Li⁺.

Filmes de MoO₃ depositados por diferentes técnicas em temperatura ambiente apresentam estrutura amorfa^{51, 57} e coloração azul, que está relacionada à presença de vacância de oxigênio.

Muitas técnicas de deposição, tais como a evaporação⁵⁸, a deposição a vapor químico (CVD)^{59; 60}, *sputtering*⁶¹ e vários métodos clássicos, tais como processos de revestimento de sol-gel de rotação⁵⁷, a eletrodeposição⁶², têm sido utilizados para preparar filmes de MoO₃. Entre estes o método sol-gel de revestimento por imersão é adequado para baixo custo e grande área de preparação. Tornou-se um meio popular para preparar filmes homogêneos em grandes áreas de uma escolha variada de precursores em uma escala relativamente grande. O presente trabalho tem como objetivo produzir filmes de MoO₃ multicamadas via sol-gel método de *spin-coating* sobre substrato vidro-ITO e analisar o seu comportamento eletrocromico. A dependência das propriedades estruturais, ópticas e electrocrômicas sobre o número de camadas (espessuras) foi estudado.

Os compósitos baseados em MoO₃ são encontrados na literatura em diferentes composições, tais como: filmes finos de MoO₃-WO₃ produzidos pela técnica de deposição a vapor químico (CVD)⁶⁰, filmes finos de MoO₃-W¹⁶ e MoO₃-Ce⁶³ produzidos via sol-gel usando a técnica de *dip-coating*.

1.4 Polímeros condutores

Em 1977 Shirakawa et al.⁶⁴ descobriu as propriedades condutoras dos polímeros, observando que o poliacetileno dopado com iodo provocava aumento de condutividade de 10^{-8} para 10^3 S cm^{-1} .

A partir desta descoberta, o interesse nesses materiais vem crescendo continuamente e outros polímeros vem sendo estudados.

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Segundo De Paoli et al.⁶⁵ o mais adequado seria chamá-los de “polímeros conjugados” porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas. Além disso, é necessário que o polímero tenha uma deficiência ou excesso de elétrons π na cadeia conjugada, denominado dopagem intrínseca por analogia à inserção de elétrons ou buracos nos semicondutores inorgânicos tridimensionais.¹⁴

A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.⁶⁵

Nos semicondutores inorgânicos, a condutividade só é alcançada pela inserção de elementos (dopantes) que possam doar ou receber elétrons a fim de proporcionar um fluxo de elétrons e assim gerar portadores de corrente elétrica.

Assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero.

Na maioria dos polímeros condutores, como polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Na segunda metade de 1980, cientistas do laboratório da Bayer AG na Alemanha desenvolveram um derivado novo de politiofeno, o poli (3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT).⁶⁶

O PEDOT apresentava problemas com a solubilidade, então foi adicionado um polieletrólito, poli (ácido estireno sulfônico) (PSS), como dopante para equilibrar as cargas durante a polimerização produzindo o PEDOT:PSS.²⁶

O PEDOT tem ganhado considerável interesse comercial e científico nos últimos anos graças a um número de propriedades vantajosas como alta transparência na região do visível e excelente estabilidade térmica.⁶⁷

A maioria dos polímeros condutores possuem propriedades eletrocromicas. Podemos dividir esses polímeros pela energia de gap (E_g), $E_g \geq 3,0$ eV são polímeros opticamente transparentes ou fracamente coloridos quando desdopados e fortemente coloridos no seu estado dopado, exibindo assim bom contraste óptico. Ao contrário, os polímeros com $1,5 \leq E_g \leq 2,0$ eV são fortemente coloridos quando desdopados e fracamente coloridos no estado dopado.⁶⁸

O PEDOT:PSS é um polímero com alta condutividade (1 S cm^{-1})⁶⁹ comparável com metais. O PEDOT tem baixa energia de gap de 1,5 a 1,6 eV.⁷⁰ Dopando com os grupos SO_3^- do PSS (Figura 5), duas cargas positivas em excesso são injetadas ao longo de seis unidades monoméricas gerando boa condutividade. O PEDOT sozinho é hidrofóbico e o PSS é hidrofílico, portanto o PSS mantém segmentos de PEDOT dispersados em solução aquosa.^{71, 72.}

Figura 5 - Estrutura molecular do PEDOT:PSS.

1.5 Teoria de bandas para semicondutores

As propriedades ópticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies (átomos ou íons) nos retículos cristalinos, característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjuntos de níveis de energia que recebem o nome de “banda”.

A banda de maior energia ocupada por elétrons é conhecida como “banda de valência (BV)”, e a banda vazia de menor energia é denominada “banda de condução (BC)”. A variação de energia entre o topo da BV e o início da BC determina as propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores, e esta energia é chamada de “band gap” (E_g).

A condutividade eletrônica de um sólido é função da possibilidade de ocorrer transferência de elétrons da BV para a BC, onde estes elétrons poderão movimentar-se livremente. Esta transferência requer energia suficiente para que os elétrons passem pelo “band gap”.

Dependendo valor da energia pode-se dividir em quatro tipos de sólidos: Os isolantes e os semi-metais tem BV ocupada e BC vazia, a diferença é que os isolantes tem “band-gap” alta ($E_g > 5$ eV) e os semi-metais próximo a zero. Os condutores ou metais não têm “band gap” (BV e BC estão sobrepostas) e a condutividade elétrica aumenta com a diminuição da temperatura. Os semicondutores ($0 < E_g < 3$ eV), possuem BV está totalmente ocupada e a BC vazia, onde a sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura.⁷³

A energia do “gap” pode ser obtida pelo espectro de UV-Vis, do gráfico de absorbância em função de comprimento de onda. Ela é calculada pela Equação 3, onde E = energia do “gap” em eV e λ = comprimento de onda em nm.⁷³

$$E = 1240 / \lambda \quad (3)$$

A determinação do comprimento de onda é feita por extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva de absorbância, até o eixo de comprimento de onda. A Figura 6 ilustra um exemplo da determinação do comprimento de onda a partir do espectro de absorbância de um filme de WO_3 . Nesse caso o valor encontrado para a energia de “gap” pela Equação 3, foi de 3,5 eV.²³

Figura 6 - Espectro de absorbância de um filme de WO_3 eletrodepositado usando a corrente de - 0,45 mA por 600 s.

1.6 Dispositivos eletrocrômicos

A estrutura dos dispositivos eletrocrômicos é constituída de várias camadas sendo: um par de substratos de vidro, ou materiais flexíveis como PET (politereftalato de etileno), recobertas com camadas de ITO (óxido de índio dopado com estanho) como condutor eletrônico transparente, um filme eletrocrômico, um filme contra-eletrodo e um eletrólito sólido ou líquido. O princípio de funcionamento destes sistemas é promover a movimentação de íons com a aplicação de um potencial, através de filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível de íons dentro do material.¹⁵

Em uma janela eletrocrômica, ocorre uma reação redox não espontânea pela introdução de energia elétrica no sistema. No cátodo, íons ou moléculas sofrem redução ao receber elétrons, promovendo a mudança de coloração da janela. No ânodo são produzidos elétrons pela oxidação de íons do $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. A reação global na janela é a soma das duas semi-reações nos eletrodos. O eletrólito é também um material condutor, como uma solução eletrolítica, um sal fundido ou um sólido iônico. Durante a reação ocorre um fluxo constante de íons nos dois eletrodos. Íons positivos migram para o cátodo; íons negativos migram para o ânodo, e por esta razão é possível verificar a mudança de coloração nas janelas eletrocrômicas.

Comercialmente os dispositivos eletrocrômicos são aplicados principalmente em retrovisores automotivos, mas também há tentativas de aplicação como janelas de aeronaves, invenção patenteada em 2005 pela Gentex® e aplicada em 2007 no Boeing® 787 e em aeronaves executivas.⁷⁴

1.7 Eletrólitos nos dispositivos eletrocrômicos

Antigamente os dispositivos eletrocrômicos tinham seu desempenho limitado, devido ao fato de que eram utilizados eletrólitos líquidos. Os eletrólitos aquosos não são bons candidatos, devido à sua estreita janela de potencial o que resulta na degradação do dispositivo.⁷⁵ Além disso, há chances de vazamento dos eletrólitos que afeta a estabilidade ao longo prazo. O desempenho dos dispositivos eletrocrômicos melhorou após a utilização de eletrólitos não aquosos.

A maioria dos dispositivos eletrocrômicos no estado sólido tem sido desenvolvidos utilizando eletrólitos géis e poliméricos contendo sais de lítio mistos. Contudo o tempo de coloração e descoloração apresentado para os dispositivos sólidos são maiores do que para dispositivos líquidos, devido à baixa condutividade iônica polimérica.⁷⁶

Reynolds et al.⁷⁷ usaram eletrólitos poliméricos constituídos de PMMA (polimetacrilato de metila) e $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]/\text{LiClO}_4$ plastificado com carbonato de propileno (PC) e acetonitrila (ACN) para formar um gel altamente condutor. Eles observaram que os dispositivos duraram 10.000 ciclos de coloração/descoloração com perda final de 20% no contraste. Tung et al.⁷⁸ usou um eletrólito gel para a fabricação de um dispositivo eletrocromico com PEDOT/azul da Prússia como material eletrocromico. Este dispositivo após 300 ciclos de coloração/descoloração apresentou uma redução de contraste de 49% para 33%. Huang et al.⁷⁹ utilizou como eletrólito PEO (poli óxido de etileno) com LiClO_4 em PC para um dispositivo eletrocromico flexível constituído de PEDOT:PSS e PANI: PSS como polímeros condutores (PANI - polianilina). Já o eletrólito polimérico à base de gelatina contendo glicerol, como plastificante, foi utilizado num dispositivo eletrocromico de estado sólido e apresentou durabilidade de 25.000 ciclos.⁸⁰

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi preparar e estudar novos dispositivos eletrocromicos contendo filmes finos de WO_3 , MoO_3 ou PEDOT:PSS como camada eletrocromica, CeO_2 - TiO_2 ou azul da Prússia como contra eletrodo e eletrólitos a base de diversos polímeros naturais (ágar, pectina, gelatina, goma gelana, poli(ácido láctico) e quitosana) e sintéticos (PVdF-HFP e poli(vinil butirato)) visando obter novas soluções práticas.

3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

3.1 Filmes finos eletrocromicos de WO_3 eletrodepositado

3.1.1 *Preparação do sol*

A solução de WO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) para a deposição eletroquímica foi obtida por dissolução de 6,5 g de pó de tungstênio metálico (Fmaia) na mistura com 15 mL de H_2O_2 (30 %, Synth), 15 mL de ácido acético e 15 mL de etanol a 0°C sob agitação magnética e refluxo, durante 3 dias. Em seguida, a solução foi filtrada e seca utilizando um rotoevaporador resultando um pó de ácido peroxitungstênico. O pó amarelo fino foi então dissolvido em 75 mL de etanol absoluto (Aldrich) e a solução de cor amarela pálida ($1 \leq \text{pH} \leq 2$) foi armazenada no freezer e as propriedades permaneceram inalteradas por várias semanas.⁸¹

3.1.2 *Caracterização do sol de WO_3*

3.1.2.1 *Espectroscopia no FT-IR e no Raman*

Utilizou-se da técnica de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman para identificar as bandas vibracionais da solução de WO_3 .

O espectro de FT-IR da solução foi obtido em um espectrômetro da marca BOMEM modelo MB-102 (resolução de 4 cm^{-1}), utilizando pastilha de silício.

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Dimension P2 Raman com laser de 785 nm na faixa de 100 a 2000 cm^{-1} .

3.1.3 *Preparação do filme de WO_3*

A eletrodeposição galvanostática foi realizada em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos com uma placa de platina como contra eletrodo, um substrato de vidro recoberto com ITO (Delta Technologies CD-50IN-1505; $5-15 \Omega$; $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0,5 \text{ mm}$) como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl/KCl como o eletrodo de referência e a solução de WO_3 preparada como descrito anteriormente. Antes da deposição do filme

eletrocromico, os substratos de vidro foram limpos com acetona, etanol absoluto, Extran (Aldrich) e água Milli-Q®.

Realizou-se um estudo variando a corrente de eletrodeposição -0,45; -0,50; -0,60 e -1,0 mA todos com tempo de eletrodeposição de 600 s a temperatura ambiente.

Realizou-se também um estudo com os filmes finos eletrocromicos variando os tempos de eletrodeposição de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 s, em temperatura ambiente e corrente de -0,45 mA.

Os filmes resultantes transparentes foram sinterizados (densificados) à temperatura de 120 °C em uma mufla (EDGCON, modelo 1800) durante 1 hora ao ar, para a eliminação de água e compostos orgânicos, formando o óxido.

3.1.4 Caracterização eletroquímica do filme fino WO_3

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria com um Autolab PGSTAT 302N. As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, na faixa de potencial de -1,0 V a +1,0 V; o eletrodo de trabalho foi vidro/ITO/ WO_3 , o eletrodo de referência foi um fio de prata e uma placa de platina (1 cm x 1 cm) foi utilizada como contra eletrodo. O eletrólito foi uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em carbonato de propileno (PC).

3.1.5 Medidas óticas do filme fino de WO_3

Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registrados em modo de transmitância com um espectrofotômetro AG-8453 Agilent entre 190 nm e 1100 nm à temperatura ambiente acoplado a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. O vidro/ITO/ WO_3 (eletrodo de trabalho) foi colocado em célula eletroquímica especial com duas janelas de quartzo no caminho óptico e contendo o eletrólito 0,1 mol L⁻¹ LiClO₄/PC, o eletrodo de referência de fio de Ag e o contra eletrodo placa de platina. O potencial aplicado foi de -1,0 V a + 1,0 V.

3.1.6 Caracterização microestrutural do filme fino de WO_3

A estrutura dos filmes foi examinada por meio de difração de raios X utilizando um equipamento Rigaku Rotaflex RU200B com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) e um intervalo de ângulo de dispersão de $2\theta = 5^\circ$ a 60° com velocidade de 1° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes foram obtidas no microscópio Hitachi SU8010 (Universidade de Michigan) e LEO 440 com analisador EDX.

Medidas de microscopia de força atômica (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*) foram feitas utilizando um *Nanosurf easy Scan 2 AFM System* no modo contato equipado com sondas de silício com uma força constante de $0,2 \text{ N m}^{-1}$ e a frequência de ressonância de 13 kHz . Essa parte da caracterização foi realizada em colaboração com a Dra. Ivana Cesarino do laboratório GMEME (Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos)

3.1.7 CIELAB

Realizou-se medidas de Cielab nos filmes produzidos com diferentes potenciais ($-0,45$, $0,50$, $0,60$ e $1,0 \text{ mA}$). Obteve-se os valores de $L^*a^*b^*$ para os filmes descoloridos e coloridos, e a diferença de cor ΔE^* .

Para coloração dos filmes utilizou-se a técnica de cronocoulometria em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N *in situ* com um espectrofotômetro UV-Vis da marca Jasco, modelo 630-V, o eletrólito foi uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $LiClO_4$ em carbonato de propileno (PC) e o potencial utilizado foi de $-1,0 \text{ V}$ por 30 s .

3.1.8 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica que pode fornecer dados sobre a espessura de filmes finos com um mínimo de transparência. É efetuada por meio da utilização de luz polarizada para medir a diferença de fase entre a luz que foi apenas refletida e a luz que sofreu refração na camada de depósito e reflexão na superfície opaca do substrato, para novamente refratar para o meio. Esses dois feixes de luz são interceptados por leitores ópticos. Tanto os emissores quanto os receptores ópticos fazem parte de aparelhos chamados elipsômetros.

Os espectros de Δ e ψ foram adquiridos utilizando elipsômetro SENTECH SE 850 E. A análise foi conduzida na faixa de 250 a 850 nm em um ângulo incidente de 70°C em intervalos de

10 nm. A análise foi feita com o software SpectraRay3. Essas medidas foram realizadas em *Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Zabrze, Polônia*.

3.2 Filmes finos eletrocrômicos de PEDOT:PSS

Utilizou-se a solução de PEDOT:PSS (Aldrich) de alta condutividade para obter o filme eletrocrômico por meio da técnica de *dip-coating*. O substrato de vidro/ITO foi imerso e retirado da solução uma única vez com velocidade de 6 cm min^{-1} , depois o filme foi mantido a 100°C por 10 min em uma estufa da marca EDG, modelo FV-2.

As medidas opto-eletróquímicas foram realizadas *in situ* utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N e o espectrofotômetro UV-Vis modelo AG-8453 Agilent. O eletrólito foi uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em carbonato de propileno (PC) e o potencial utilizado foram de $-1,0 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$.

3.3 Filmes finos eletrocrômicos de MoO_3

Esses filmes foram produzidos pelo Prof. Dr. César O. Avellaneda da Universidade Federal de Pelotas e caracterizados no IQSC.

Preparou-se o sol de MoO_3 dissolvendo 1,9 mL de isopropóxido de molibdênio (Alfa Aesar) em 2,5 mL de isopropanol (99%) (Synth). Adicionou-se 0,6 mL de ácido acético glacial (Synth) como catalizador. A solução foi então submetida à agitação por 30 minutos em temperatura ambiente.

Os filmes foram depositados no substrato vidro/ITO limpo e seco pela técnica de *spin coating* a 3000 rpm durante 20 s utilizando um equipamento comercial Chemat Technology modelo KW-4A. Após cada camada os filmes foram hidrolisados por 2 minutos ao ar em temperatura ambiente e depois expostos a um tratamento térmico a 350°C por 30 min num forno da marca EDG, modelo 3000, para remover resíduos orgânicos e água.

A voltametria cíclica e cronocoulometria foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com potenciais de $-1,5 \text{ V}$ e $+1,5 \text{ V}$; o eletrodo de trabalho foi filme fino de MoO_3 , o eletrodo de referência foi de Ag e uma placa de Pt foi utilizada como contra

eletrodo. O eletrólito foi uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 (Aldrich) em carbonato de propileno (PC) (Aldrich).

3.4 Filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (contra eletrodo)

A rota proposta por Avellaneda⁸² foi seguida para a preparação do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Solubilizou-se 4,11 g de sal de cério ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_3)_6$) em 30 mL de isopropanol e adição de alcóxido de 2,2 mL de $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4$. Em seguida a mistura foi submetida à irradiação ultrassônica (Sonicator W385 Heat System-Ultrasonic, Inc. A 20 KHz), por 5 minutos. Após completa dissolução a solução foi mantida no escuro por 72 horas. A coloração da solução mudou de viscosa amarela para amarelo claro translúcida indicando a redução de $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ pelo isopropanol.⁸³ O filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foi depositado pela técnica de *dip-coating* com velocidade de retirada de $15,5 \text{ cm min}^{-1}$ com humidade relativa de 40 %. Os filmes passaram por um tratamento térmico a 100°C por 15 minutos na estufa (EDG, modelo FV-2) e depois na mufla EDGCON, modelo 1800 por 15 minutos a 450°C .

3.5 Eletrólitos poliméricos

Os eletrólitos são compostos por: uma base polimérica (natural ou artificial), solvente, sal, e dependendo do eletrólito é necessário adicionar plastificante e/ou surfactante.

Foram preparados eletrólitos poliméricos a base de hidroxipropilcelulose (HPC), goma gelana (GGLA), poli(di-fluorovinilideno-*co*-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP), pectina BRS-Z, ágar, gelatina, poli (vinil butirato) (PVB), ácido polilático (PLA) e quitosana.

3.5.1 Goma gelana

Os eletrólitos géis a base de goma gelana foram produzidos pela Profa. Dra. Siti Rohana Binti Majid da Universidade da Malásia - Kuala Lumpur.

Foram produzidos eletrólitos a base de goma gelana dopado com LiCF_3SO_3 , LiClO_4 e $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Os eletrólitos sólidos a base de goma gelana dopado com LiCF_3SO_3 foram produzidos conforme literatura.⁸⁴

Dissolveu-se 1,0 g de goma gelana em 100 mL de água destilada, sob agitação em temperatura ambiente. Adicionou-se diferentes quantidades de sal (10-50 % em peso) de LiCF_3SO_3 , e agitou por 24 horas. A solução final foi transferida para uma placa Petri e colocada em uma estufa para secar a 45 °C até a formação de uma membrana, fina e transparente. Após a secagem as membranas foram guardadas em um dessecador.

Para a preparação da membrana de goma gelana dopado com LiClO_4 , dissolveu-se goma gelana (GGLA) (CP Kelco do Brasil S/A) e polivinilpirrolidona (PVP) (Aldrich), na proporção 1:1 em água Millipore Milli-Q com resistividade controlada 18,2 M Ω .cm a 60 °C. Adicionou-se 0,6 g de perclorato de lítio (LiClO_4), 0,1 g de 1-hidroxi-2,5-pirrolidinodiona (NHS) (Aldrich) e 0,5 g de glicerol (Aldrich) agitou-se a solução em temperatura ambiente durante 24 horas para se obter uma mistura homogênea. A solução final foi vertida numa placa de Petri de plástico e secou-se a 40 °C durante 48 horas, resultando em membranas transparentes, que foram armazenadas num dessecador para evitar a humidade do ar.

Na preparação do eletrólito a base de goma gelana dopado com $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$, utilizou-se o mesmo procedimento do eletrólito dopado com LiClO_4 , somente substituindo o LiClO_4 por 0,6 g de $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$.

3.5.2 Ágar e gelatina

O eletrólito sólido a base de $\text{Ágar}_n\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Ágar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e a base de $\text{Gelatina}_n\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ foram produzidos na Universidade do Minho, Portugal, pela Profa. Dra. Maria Manuela da Silva.

O eletrólito de ágar foi preparado conforme procedimento presente na literatura ⁵⁹. Adicionou-se 0,5 g de ágar (Aldrich) em 30 mL de água Milli-Q, sob aquecimento a 100 °C e agitação magnética até a dissolução completa. Foram adicionados a mistura 0,5 g de glicerol (Himedia, 99,5 % de pureza) como plastificante, 0,5 g de formaldeído (Panreac, Spain, 37% -38%), e 0,10 – 0,25 g de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, 98 % de pureza). As soluções resultantes foram colocadas em placas Petri, resfriadas a temperatura ambiente e depois secas em uma estufa entre 60 e 90 °C para formar membranas finas e transparentes.

O eletrólito $\text{Ágar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ foi preparado dissolvendo 0,5 g de ágar (Aldrich, Spain) em 30 mL de água Milli-Q, sob aquecimento a 100 °C e agitação magnética até a dissolução completa. Foram adicionados a mistura 0,5 g de glicerol (Himedia, 99,5 % de pureza) como plastificante e 1,11 g de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, 98 % de pureza). As soluções resultantes

foram colocadas em placas Petri, resfriadas a temperatura ambiente e secas em uma estufa a 60°C, por um período de 8 a 12 dias para formar membranas finas e transparentes.

O eletrólito de gelatina foi preparado conforme procedimento presente na literatura⁸⁵. As amostras de Gelatina_nZn(CF₃SO₃)₂ foram preparadas com n de 0,00 até 10,93 % em peso onde foram dissolvidos 2 g de gelatina incolor (Dr. Oetker) em 15 mL água Milli-Q a 50 °C com agitação magnética até a dissolução completa. Então, foram adicionados 1,25 g de glicerol como plastificante, 0,25 g de formaldeído como agente de ligações cruzadas e 0,15 mg ou 0,25 mg de Zn-(CF₃SO₃)₂ foram agitados até a formação de uma solução homogênea. A solução viscosa foi transferida para uma placa de Petri, resfriada até a temperatura ambiente e seca em estufa (60-90 °C) por 96 horas.

3.5.4 Hidroxipropilcelulose (HPC)

O eletrólito sólido a base de HPC sem a utilização da água no processo, foi produzido pelo PhD Przemyslaw Ledwón da Politechnika Slaska – Polônia. Foi depositada uma patente com este eletrólito sólido não aquoso a base de derivados de celulose.

Antes da utilização a hidroxipropilcelulose (HPC) (Sigma Aldrich), massa molecular média Mw = 100.000 foi seca por 12 horas em 120°C para remover a água. Em seguida 0,25 g de HPC foi dissolvido em 12 mL de cloreto de metileno (CH₂Cl₂) (Cinética 99,98%) sob agitação à temperatura ambiente para dissolução completa. Em seguida 0,15 g de polietileno glicol (PEG 300) (Synth), 0,05 g de tetrabutilamônio tetrafluoroborato (Bu₄NBF₄) (Sigma Aldrich) e 0,2 g de ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA; Fluka) foram adicionados à solução, a temperatura ambiente e sob agitação. A solução viscosa foi então colocada sobre uma lamina de vidro com um filme de CeO₂-TiO₂ depositado e colocada em uma estufa a 40 °C por 4 horas para a remoção de solvente.

3.5.5 Poli(di-fluorovinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF)

Eletrólitos sólidos de PVdF(LiClO₄) foram preparados pela dissolução de 1,47 g de PVdF-HFP (Sigma-Aldrich; peso molecular ~400000) em 4 mL de acetonitrila (Honeywell; pureza HPLC) e 3 mL de carbonato de propileno (PC; Prosynth), adicionou-se 0,1 g de perclorato de lítio (LiClO₄) (Sigma-Aldrich) e 0,07 g de polietileno glicol (PEG; Sigma-Aldrich) como plastificante, agitou-se a mistura por aproximadamente 1 h a temperatura de 60°C até a dissolução completa. A

solução viscosa foi colocada em uma placa Petri deixada em temperatura ambiente por 30 min e depois levada a estufa a vácuo a 80°C por 30 min formando um filme transparente.

A estabilidade térmica do eletrólito foi caracterizada por análise termogravimétrica em um equipamento da TA Instruments TG Q-50. Utilizou-se cadinho de alumina, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 60 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura programada foi de 25 °C até 900 °C.

3.5.6 *Poli(vinil butirato) (PVB)*

O eletrólito a base de PVB foi produzido pelo doutorando Lucas Ponez. Colocou-se sob agitação magnética e temperatura de 50 °C, 1,0 g de PVB (Butvar B-98) com 20 mL de propanona, até a completa dissolução. Em seguida adicionou-se 0,4g LiClO₄. Manteve-se a agitação por 2 horas, em seguida colocou-se as misturas em placas de Petri, deixando o solvente evaporar através da técnica *casting*. Na sequência as amostras foram secas em estufa por mais 2 horas e depois armazenadas em dessecador.

3.5.7 *Pectina*

O eletrólito a base de pectina foi preparado segundo método presente na literatura ⁸⁶. Adicionou-se 0,6 g de pectina comercial (BRS-Z da CP Kelco Limeira S.A.), 2,0 g de sorbitol (Aldrich) como plastificante e 0,24 g de LiClO₄ (Aldrich) foram dispersos em 20 mL de água Milli-Q e aquecida a 70 °C sob agitação, até a dissolução completa e a formação de uma solução viscosa homogênea. Esta solução foi vertida em uma placa de Petri e levada a estufa a 50 °C por 24 horas.

3.6 Dispositivos eletrocromicos (ECDs)

Os dispositivos (Figura 7) foram montados usando duas placas de vidro, com dimensões de 1x2 cm², recobertas por uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) com o valor de transmitância de 80 %. O eletrólito foi depositado sobre vidro|ITO|filme eletrocromico (WO₃ ou PEDOT:PSS), 0,5 cm de espaço livre foi deixado para o contato elétrico. Em seguida a lâmina CeO₂-TiO₂|ITO|vidro foi prensada em uma morsa por 24 horas sobre o eletrólito de tal forma que os

dois revestimentos ficassem frente a frente dentro do dispositivo montado. Uma fita condutora de Cu (3 M) com 0,5 cm de largura foi colada à extremidade livre de cada lâmina para o contato elétrico.

Eletrólitos poliméricos com condutividade iônica na ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ são aceitáveis para utilização em dispositivos eletrocromicos.⁸⁷

Figura 7 - Esquema de montagem da janela eletrocromica.

Os dispositivos eletrocromicos foram caracterizados por técnicas opto-eletroquímicas *in situ*. As voltametrias cíclicas e cronocoulometrias foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N e M101 módulo FRA 2, os espectros obtidos foram coletados por meio do software NOVA e GPES. Os potenciais que foram utilizados dependeram do tipo de eletrólito utilizado que variaram de 1,0 a 3,5 V. Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registrados em modo de transmitância com um espectrofotômetro AG-8453 Agilent entre 250 e 1100 nm. As medidas foram realizadas nos ECDs antes e após aplicação de potencial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações do sol de WO_3

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Raman

Na Figura 8 a é apresentado um espectro de FTIR típico do sol WO_3 . A banda larga em 3377 cm^{-1} corresponde ao alongamento vibracional de O-H. Orel et al.⁸⁸ relatou um banda larga nesta região para filmes preparados pelo método de sol-gel. Reichman e Bard⁸⁹, também relataram a presença de uma banda larga em 3500 cm^{-1} e atribuída à presença de água. Eles também demonstraram a presença de uma banda acentuada em 1650 cm^{-1} , devido ao alongamento O-H.

Segundo Busca⁹⁰ a banda em aproximadamente 1010 cm^{-1} nos espectros de FTIR e Raman (Figura 8b) corresponde à ligação de W=O . Observa-se na Figura 8 e na Tabela 3 que as bandas estão um pouco deslocadas no FTIR (1049 cm^{-1}) e no Raman (954 cm^{-1}) quando comparadas com os espectros do sol de WO_3 .

Daniel et al.⁹¹ realizou um estudo de espectroscopias de FTIR e Raman do pó de trióxido de tungstênio e trióxido de tungstênio hidratado e relatou pequenas diferenças no perfil dos espectros na região entre 600 e 950 cm^{-1} . Essas diferenças não foram evidenciadas para os espectros de WO_3 em solução como podemos observar na Figura 8.

Figura 8 - (a) Espectro FTIR típico de uma solução de WO_3 , (b) Comparação dos espectros de Infravermelho e Raman do sol de WO_3 .

A análise mais detalhada dos espectros de FTIR e Raman revela várias bandas que podem ser atribuídas às deformações e vibrações dos grupos orgânicos conforme detalhado na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das bandas de absorção no Raman e no FT-IR.

Raman (cm⁻¹)	FT-IR (cm⁻¹)	Identificação das Bandas
-	3377	Alongamento vibracional $\nu(\text{O-H})$ (associado) ^{91, 92}
-	2974	Deformação vibracional – $\delta(\text{C-H})$ de R-CH_3
-	2879	Deformação vibracional – $\nu(\text{C-H})$ de R-CH_3
-	1658	Deformação vibracional $\delta(\text{O-H})$ Deformação H-O-H ⁹³
1450	1450	Deformação vibracional – $\delta(\text{C-H})$ de $\text{CH}_3\text{-C}$ e (W-OH OH_2) ^{94, 95}
-	1382	Deformação vibracional – $\nu(\text{C-H})$ de R-CH_3
1071	1089	C-O alongamento vibracional
954	1049	$\nu(\text{W=O})$ ^{96, 97}
877 ¹	881	Deformação angular $\nu(\text{W-O})$ alongamento modo hexagonal WO_3 ^{98,44} $\nu(\text{O-W-O})$ e $\text{CH}_3\text{-W}$
437	437	$\nu(\text{W-OH}_2)$

4.1.2 Propriedades eletroquímicas do WO_3

Com o objetivo de verificar a influência do tempo e da corrente de eletrodeposição sobre a qualidade do filme foram preparados nove tipos de amostras em condições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação das amostras dos filmes de WO_3 .

Amostra	Corrente (mA)	Tempo (s)
W1	-0,45	600
W2	-0,50	600
W3	-0,60	600
W4	-1,00	600
W5	-0,45	100
W6	-0,45	200
W7	-0,45	300
W8	-0,45	400
W9	-0,45	500

A Figura 9 apresenta os valores de quantidade de carga catódica (colorido) e anódica (descolorido), nos potenciais +1,0V e - 1,0 V, no tempo de 60 segundos para os filmes de WO_3 eletrodepositados no tempo de 600 segundos.

Figura 9 – Densidades de carga catódica e anódica em função da corrente de eletrodeposição dos filmes de WO_3 durante 600 s.

Analisando a Figura 9, verifica-se que o filme W4 resultou na maior quantidade de carga inserida, mas não apresentou uma boa reversibilidade, sendo 0,78. Como a melhor reversibilidade, i.e., quantidade de carga inserida/quantidade de carga extraída de 0,94 foi para os filmes eletrodepositados com corrente -0,45 mA estes foram escolhidos para serem melhores caracterizados. Além disso, esses filmes não apresentaram rachaduras enquanto que nos outros filmes isso foi observado durante as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que a superfície continua contribuiu para melhor reversibilidade dos processos de coloração/descoloração, assim como para obtenção da coloração homogênea. As imagens de MEV dos filmes estão apresentadas na seção 4.1.3.

A Figura 10 apresenta o gráfico da eletrodeposição galvanostática do filme fino de WO_3 , por 600 s e corrente de -0,45 mA. É possível observar que o potencial diminui durante os primeiros 50 segundos devido à redução das espécies do ácido peroxitungstênico que estão próximas ao eletrodo de trabalho, obtendo um filme azul claro, que muda para transparente após ser retirado da solução ao final de eletrodeposição. Após a queda brusca do potencial ele se torna constante até o final da eletrodeposição, pois a eletrodeposição é controlada por difusão. Isso ocorre de forma semelhante para a eletrodeposição de filmes de azul da Prússia.⁹⁹

Figura 10 – Comportamento do potencial em função do tempo na eletrodeposição do WO_3 utilizando corrente de -0,45 mA.

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos no estudo da variação dos tempos de eletrodeposição entre 100 e 600 segundos com a corrente de -0,45 mA para filmes densificados a 120 °C. Foram realizadas medidas de cronocoulometria acoplada com UV-Vis.

Figura 11 - Variação de transmitância (ΔT %) versus carga inserida em 60 s nos filmes de WO_3 eletrodepositados com corrente de -0,45mA em tempos entre 100 e 600 s.

Analisando a Figura 11 o filme eletrodepositado no tempo de 600 s apresentou variação de transmitância de 77% ($\pm 5\%$), i.e., maior enquanto que o filme eletrodepositado no tempo de 300 s (73% $\pm 5\%$). Contudo, este último apresentou maior quantidade de carga inserida em 60 s de 36 mC cm^{-2} .

Os filmes de WO_3 eletrodepositados foram retirados do sol e densificados a 120 °C por uma hora para formar o trióxido de tungstênio, assim como para promover melhor aderência deles ao substrato de vidro/ITO. Essa boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo $\text{M}'\text{-O-M}$; onde M' é o metal presente no substrato e M o metal presente na solução como mostrado na Figura 12.³⁴

Figura 12 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme, e a densificação.⁴⁹

Para verificar a influência da densificação nas propriedades eletroquímicas dos filmes de WO_3 foram realizadas medidas eletroquímicas com filmes sem densificação. A quantidade de carga inserida dos filmes foi avaliada pela técnica de cronocoulometria nas condições de $-1,0V$ e $+1,0V$ e $60s/60s$. Como pode ser verificado na Figura 13, a carga inserida no filme de WO_3 sem tratamento térmico foi de 22 mC cm^{-2} enquanto no filme com tratamento térmico foi de 37 mC cm^{-2} . Além disso, a Figura 13 revela que o processo de extração foi mais efetivo no filme densificado do que no filme não densificado, uma vez que após $120s$ o valor de carga extraída foi menor do que inserida.

Figura 13 – (a) Coulometria do filme WO_3 depositado a $-0,45\text{ mA}$ por $600s$, sem densificação (linha preta) e densificado (linha vermelha) após aplicar os potenciais de $-1,0V$ e $+1,0V$ por $60s/60s$.

Assim, comparando o filme densificado (W1) com o filme sem densificar (Figura 13) observa-se que o filme (W1) apresenta uma carga inserida após 60 s de aplicação de potencial -1,0 V em torno de 39 % maior. Os testes de coloração/descoloração com os filmes sem densificar confirmaram também sua baixa estabilidade eletroquímica, evidenciado pela diminuição em 50 % a carga inserida em apenas 50 ciclos de aplicação dos potenciais de -1,0V/+1,0 V por 15s/15 s.

O filme densificado (W1) foi caracterizado mais detalhadamente pelas técnicas de voltametria cíclica e cronocoulometria. Os resultados de voltametria cíclica para o filme W1 densificado em 120 °C é apresentado na Figura 14. Foram registrados voltamogramas em diferentes velocidades de varredura de 50, 100, 200, 300 e 500 mV s⁻¹ na faixa de potencial de 1,0 V a +1,0 V vs. Ag em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄/PC. Pode-se observar que a densidade de corrente catódica alcança valor de -1,0 mA cm⁻² a -1,0 V para a menor velocidade de varredura, e valores ainda mais negativos para as demais velocidades, Quintanilha¹⁰⁰ relatou o mesmo comportamento para filme de WO₃ sintetizados eletroquimicamente. A redução do filme de WO₃ provoca a mudança de coloração de transparente para azul. Observa-se um pico anódico no potencial -0,1 V na velocidade de varredura 50 mV/s. Esse pico se desloca para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura devido à cinética do processo de oxidação e consequentemente a descoloração do filme¹⁰¹. Este comportamento é observado em todas as amostras desta pesquisa, com algumas alterações nos valores de potenciais. Deepa et al.¹⁰² reportaram resultados similares, sendo o pico do potencial anódico em -0,8 V na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ que se deslocou para -0,2 V em 100 mV s⁻¹, i.e., para potenciais mais positivos. No presente trabalho, os valores de corrente catódica também sofreram mudança em função de velocidade de varredura. Com o aumento da velocidade de varredura se deslocaram para valores mais negativos de densidade de corrente catódica, chegando a -2 mA cm⁻² (Figura 14).

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura de filme fino de WO_3 , amostra W1.

A estabilidade eletroquímica dos filmes foi avaliada pela técnica de cronocoulometria nas condições de $-1,0\text{V}/+1,0\text{ V}$ e $15\text{s}/15\text{ s}$. O resultado obtido evidenciou a diminuição da quantidade de cargas inseridas de 17 mC cm^{-2} medida no 5º ciclo para 14 mC cm^{-2} após 3.000 ciclos para o filme W1. Orel et al.⁸⁸ também reportaram a diminuição da inserção de carga de $42,2\text{ mC cm}^{-2}$ (6º ciclo) para $25,0\text{ mC cm}^{-2}$ (250º ciclo).

4.1.3 Propriedades morfológicas e estruturais do WO_3

As propriedades morfológicas e estruturais dos filmes interferem decisivamente nos parâmetros e características eletrocrômicas tanto dos filmes individuais quanto dos dispositivos eletrocrômicos.^{103, 104}

As medidas de difração de raios-X (Figura 15) mostraram que a estrutura apresentada pelos filmes é amorfa, conforme reportado pela literatura^{105; 106} para filmes preparados a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Os picos observados nos difratogramas são apenas do ITO, e o mesmo comportamento foi observado por Cadillo¹⁰⁷ com filmes preparados por *sputtering*, e Lin et al.¹⁰⁸ com filmes preparados por plasma.

Figura 15 – Difratomogramas de raios-X da amostra de vidro/ITO/ WO_3 (a). WO_3 (W1) foi densificado em 120 °C por 1 hora e amostra de vidro/ITO (b).

Com o objetivo de investigar a topografia do filme depositado foi usado microscópio de força atômica (AFM). Como comparação, a superfície do ITO (Figura 16) também foi analisada evidenciando uma morfologia plana e lisa com rugosidade de 2,9 nm. Ao contrário do ITO, o filme W1 depositado em substrato de vidro com ITO (Figura 17) apresentou uma morfologia mais rugosa, com rugosidade de 16,7 nm. Além disso, na Figura 17a são observadas algumas regiões mais claras distribuídas uniformemente. Comparando a Figura 17a com a Figura 17b pode-se afirmar que estes pontos são os topos das colinas formadas durante a deposição de WO_3 com altura média de $34,2 \pm 10,2$ nm e comprimento de $0,96 \pm 0,28$ nm. A presença dessas colinas pode ser devido à formação de núcleos, em fase inicial de eletrodeposição também observada na imagem de MEV (Figura 18).

Figura 16 - Imagens de AFM do vidro-ITO.

Figura 17 - Imagens de AFM do filme de WO_3 (W1) eletrodepositado; imagem 2D do topo (a) e imagem 3D (b).

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar as superfícies dos filmes. A Figura 18 mostra micrografias dos filmes finos W1 eletrodepositados e densificados em 120 °C, que revelam uma boa homogeneidade sem rachaduras. No entanto, a imagem da Figura 18Figura 19a mostra alguns pontos mais claros, o que pode ser atribuído à formação de aglomerados e/ou impurezas adsorvidas durante a deposição do filme. Estes pontos podem ser também devido à dissolução incompleta do ácido peroxotungstênico. Na amplificação de 1.000 x (Figura 18b) algumas regiões da superfície da película do WO_3 , revelam-se muito uniformes. No entanto, na amplificação superior a 20.000 x (Figura 18c) novamente existem algumas manchas distribuídas uniformemente com cerca de 150-200 nm de diâmetro. Isso pode ser devido aos pontos de nucleação formados no início da eletrodeposição, tal como já foi observado pela análise de AFM (Figura 17). A Figura 18d apresenta uma imagem da seção transversal da amostra vidro/ITO/ WO_3 /Mo preparada para realizar medidas elétricas não apresentadas neste trabalho,

pode-se observar na imagem uma camada com cerca de 140 nm de espessura do filme do tipo W1. Os filmes de WO_3 obtidos no presente trabalho são mais finos do que os filmes com 200-400 nm de espessura obtidos por Munro et al.⁸¹, que depositaram utilizando o método de imersão e os filmes obtidos por Kalagi et al.¹⁰⁹ que obtiveram os filmes por *sputtering*.^{51,106}

A Figura 19 apresenta as micrografias dos filmes W2 (-0,50 mA), W3 (-0,60 mA) e W4 (-1,00 mA) tempo de eletrodeposição de 600 s. Diferentemente das micrografias do filme W1, observa-se rachaduras e pontos de não aderência entre o filme de WO_3 eletrodepositado e o filme de ITO.

Figura 18 - Micrografias MEV dos filmes de W1 ampliadas 100x (a), 1000x (b), 20000 (c) e seção transversal de vidro/ITO/ WO_3 /Mo (d).

Figura 19 - Micrografias MEV dos filmes de (a) W2, (b) W3, (c) W4 ampliadas 1000x.

A espessura do filme W1 também foi medida pela técnica de elipsometria, que é determinada pela interferência entre a luz que reflete da superfície e a luz que atravessa o filme.¹¹⁰ Dependendo da fase de reflexão da superfície, a interferência pode ser construtiva ou destrutiva. A interferência envolve tanto a amplitude quanto a fase, e a informação da variação (Δ) de fase é muito sensível. As análises de espessura de filme também necessitam que uma porção da luz atravesse o filme e volte à superfície. Se o material absorve luz, a medida fica limitada para filmes finos e semi-opacos. Primeiramente um modelo matemático para a análise elipsométrica foi preparado. O melhor modelo foi obtido de acordo com o esquema da Figura 20. Para a obtenção do melhor modelo, valores de rugosidade, espessura e índice de refração foram inseridos para o cálculo, até que a curva de Psi e Delta se aproximassem do valor obtido por uma única análise.

Figura 20: Modelo multicamadas, valores de espessura e índice de refração calculados em 633 nm.

As Figura 21a e 21b apresentam os espectros de Psi (ψ) e Delta (Δ) experimental e teórico obtidos pela técnica de elipsometria para o filme W1. Os gráficos mostram boa concordância entre os dados em toda a faixa de varredura. Assim, o desvio padrão entre os dados teóricos e experimentais foram suficientemente baixos.

Figura 21: Resultados elipsométricos dos dados e do ajuste para a faixa de 250 nm a 850 nm (a) ψ e (b) Δ . A espessura do filme fino de WO₃ foi determinada em 633 nm.

Analisando os dados obtidos, pode se concluir que a espessura de camada do filme fino de WO_3 de 132 nm pode ser considerada, embora em escala diferente, dentro do erro estatístico bastante parecida ao valor de 143 nm obtido pelo MEV. A mesma observação pode ser feita para o valor de rugosidade que foi obtido entre 28 e 30 nm, sendo comparável, dentro do erro estatístico com o valor de 16,7 nm obtido por AFM.

4.1.4 Propriedades ópticas de WO_3

Os estudos espectro eletroquímicos *in situ*, i.e., aplicando os potenciais de -1,0 V a +1,0 V vs. Ag em 0,1 mol L^{-1} de LiClO_4/PC mostram os estados coloridos e descoloridos dos filmes de WO_3 para a amostra W1 (Figura 22). O filme W1 exibiu uma transparência de aproximadamente 70 % no visível (Figura 22a). A aplicação do potencial negativo (-1,0 V) promoveu a mudança de cor para azul (Figura 22b) e a mudança da transmitância do filme para menos de 10 % no mesmo comprimento de onda.

O comprimento de onda de 633 nm é mais sensível ao olho humano e a variação de transmitância entre estados transparente e colorido do filme W1 nesse comprimento de onda foi igual a 61 %. Este valor é melhor do que os resultados reportado por Cai et al.¹¹¹ para filmes de WO_3 e WO_3/PANI , $\Delta T = 35\%$ e $\Delta T = 25\%$, respectivamente, utilizando potencial de -0,7 V. Contudo o valor de 61% foi menor do que $\Delta T = 70\%$ relatados por Deepa et al.¹⁰², para filmes de WO_3 depositados sobre $\text{SnO}_2:\text{F}$ (ATO) com potencial catódico de -0,45 V por 30 min em temperatura ambiente. More et al.¹¹² reportou uma transmitância de 64 % em $\lambda = 550$ nm para filmes de WO_3 eletrodepositados por potênciodinâmica.

A rede de óxido de tungstênio pode acomodar cátions, como H^+ , Li^+ , etc., passando por uma transição de intervalência reversível e a mudança de cor, da seguinte forma Equação 4:¹⁵

Figura 22 – Curvas de transmitância em função do comprimento de onda obtidas em medidas de UV-Vis *in situ* do filme W1 colorido (-----) e descolorido (—) após aplicações dos potenciais -1,0 V e +1,0 V, respectivamente. Fotos do filme descolorido (a) e colorido (b).

Os filmes de WO_3 foram submetidos a ciclos de coloração/descoloração utilizando a técnica de cronocoulometria acoplada a um UV-Vis aplicando potenciais de -1,0 V e 1,0 V por 15s/15s no comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. Observou-se as alterações na absorbância com a inserção e extração de cargas como mostrado na Figura 23a. A Figura 23b apresenta os últimos 30 ciclos dos 3.000 ciclos realizados, em função do tempo para o filme W1. Nessa Figura observa-se as mudanças de absorbância de 0,2 (transparente) para 0,78 (azul) ao longo dos 30 ciclos, demonstrando um sistema estável. A partir desta análise pode-se afirmar que nem os processos de coloração nem de descoloração são afetados pelos ciclos de inserção e desinserção de carga sugerindo uma boa reversibilidade eletroquímica.

Figura 23 – Potencial aplicado e a resposta de absorbância *in situ* em função do tempo do filme de WO_3 (a). Últimos 30 ciclos *in situ* da resposta absorbância versus tempo do filme W1 com aplicação de potencial $\pm 1,0 \text{ V}$ (15 s/15 s) por 3000 ciclos.

A Figura 24 apresenta o gráfico da absorbância (ΔOD) versus as cargas inseridas (Q_{ins} , obtidas a partir de medidas eletroquímicas), para investigar as propriedades opto-eletroquímicas. São apresentados valores de densidade ótica para diferentes potenciais aplicados de -0,9 a -1,5 V, e pode-se observar uma relação linear entre ΔOD e a carga inserida.

Além disso, foi possível calcular a eficiência de coloração $\eta = 11 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$, por meio da Equação 5.¹⁰

$$\eta = \Delta OD / Q_{ins} \quad (5)$$

O valor η obtido para o filme W1 é menor quando comparado com o valor de $70 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$, WO_3 eletrodepositado em $\text{SnO}_2:\text{F}$ com corrente -0,45 V por 30 min¹⁰², e de $60 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ para os filmes finos obtidos através de *sputtering* relatado por Lee et al.¹¹³. Cheng et al.¹¹⁴ relataram valores na faixa de $16\text{-}22 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ para filmes de WO_3 porosos. A eficiência de coloração obtida é quase a mesma quando comparada com os valores de $12,6 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ obtido para o filme densificado a 100°C e $16,3 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ para o filme densificado a 250°C .¹⁸

Figura 24 - ΔOD em $\lambda = 633\text{nm}$ em função da carga inserida para o filme de WO_3 densificado a 120°C para os diferentes potenciais aplicados entre -0,9 V e -1,5 V com 15s de inserção.

4.1.5 Medidas ótico-eletroquímicas

A Figura 25 apresenta gráficos de voltametria cíclica e da variação da densidade ótica em função do potencial aplicado para os filmes de WO_3 eletrodepositado (W1). O comportamento das curvas é típico para esse sistema. As medidas foram registradas a uma velocidade de varredura de

50 mV s^{-1} , e o eletrólito foi a solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4/PC . O processo de inserção de Li^+ foi associado a região catódica indicando um controle difusional em estado sólido.¹¹⁵ A mudança de coloração da amostra de transparente para azul, no potencial de $-0,7 \text{ V}$ ocorre devido a inserção de cátions. Essas alterações podem ser observadas na Figura 25 onde há um visível aumento no valor da absorbância do filme. Na direção de potenciais positivos aparece um pico anódico à $-0,1 \text{ V}$, associado à extração de íons de lítio, que corresponde ao processo de descoloração.

Figura 25 – Voltametria cíclica (—) à 50 mV s^{-1} de filmes de WO_3 eletrodepositado (W1) e ΔOD (----) para $\lambda = 633 \text{ nm}$.

4.1.6 Medidas de CIELAB

O sistema CIELAB é utilizado desde 1976 e se baseia na diferença (Δ) entre os valores obtidos entre a amostra padrão e a amostra analisada.¹¹⁶

No CIELAB as cores são descritas ou por luminosidade (L^*), coordenada (a^*) (variando de vermelho a verde) e coordenada (b^*) (variando de amarelo a azul). A Figura 26 apresenta o significado geométrico destes conjuntos de coordenadas colorimétricas.

Figura 26 – O significado geométrico das coordenadas L^* a^* b^* .

O espaço $L^*a^*b^*$ utiliza três eixos:

L^* : eixo da luminosidade, variação do mais escuro (0) para o mais claro (100);

a^* : eixo da variação de cores de verde (-a) para o vermelho(+a);

b^* : eixo da variação do azul (-b) para o amarelo (+b).

Realizaram-se medidas de CIELAB nos filmes produzidos com diferentes potenciais (-0,45, 0,50, 0,60 e 1,0 mA). Obteve-se os valores de $L^*a^*b^*$ para os filmes descoloridos e coloridos. Os valores de L^* , a^* e b^* são definidos pelas equações 6, 7, e 8.¹¹⁷

$$L^* = 116 x \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16; \quad (6)$$

$$a^* = 500 x \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]; \quad (7)$$

$$b^* = 200 x \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]; \quad (8)$$

Onde X_n , Y_n e Z_n são as coordenadas do ponto neutro.

Ao realizar a medição da(s) amostra(s) contra o padrão desejado, o espectrofotômetro fornece os valores destas coordenadas, podendo ser positivas ou negativas.

A diferença de cor é denominada pela expressão ΔE^* , calculado conforme Equação 9:¹¹⁶

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (9)$$

Observa-se na Tabela 5 valores mais negativos em b^* para os filmes coloridos, indicando a cor azul característica de filmes de WO_3 reduzidos, e valores de b^* positivos para os filmes

descoloridos, característico de a solução peroxitungstênico ser amarelada. Os valores de L^* também são alterados se tornando mais escuros com o processo de coloração. Os valores de ΔE^* entre 43 e 61 são altos, como pode ser observado na Tabela 5 comprovando a mudança de coloração.

Tabela 5– Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^* para potencial -1,0 V (30 s) dos filmes de WO_3 eletrodepositados em diferentes correntes.

Filme	Potencial (V)	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
-0,45 mA	Sem potencial	98,85	-0,64	0,71	43
	-1,0	58,56	0,04	-15,65	
-0,50 mA	Sem potencial	99,46	-0,17	0,28	50
	-1,0	51,98	-0,39	-14,62	
-0,60 mA	Sem potencial	95,77	-0,25	0,68	61
	-1,0	35,92	2,6	-13,26	
-1,00 mA	Sem potencial	99,65	-0,24	0,13	57
	-1,0	46,17	0,89	-20,98	

Inicialmente quando a voltagem não é aplicada, o filme de WO_3 encontra-se transparente por isso observa-se valores de L^* entre 95 e 99, ao aplicar o potencial negativo os valores de L^* diminuem para a faixa de 35 a 58 no máximo, indicando a mudança da luminosidade do filme. Obteve-se valores negativos de b^* para todos os filmes após a aplicação do potencial negativo, isto indica a tonalidade azul, já para os filmes sem a aplicação de potencial observa-se valores positivos de b^* .

A maior diferença entre o estado descolorido e colorido, $\Delta E^* = 61$ foi encontrado para o filme eletrodepositado -0,60 mA, mas como já discutido anteriormente observou que a superfície do filme apresentou rachaduras, baixa reversibilidade e menor quantidade de carga inserida quando comparado com o filme eletrodepositado em -0,45 mA.

Kalagi et al.⁷⁰ obteve valores de $L^*a^*b^*$ para o filme de WO_3 sintetizado pelo método R.F. *Sputtering*: para os filmes descoloridos $L^*=90,52$, $a^*=-2,60$ e $b^*=10,54$, e para os filmes coloridos $L^*=60,37$, $a^*=-4,80$ e $b^*=-24,74$, no comprimento de onda de 490 nm e 420 nm, respectivamente, e $\Delta E^* = 46,5$.

Dalavi et al.¹¹⁸ registrou os valores de $L^*a^*b^*$ para filmes de WO_3 eletrodepositados, sendo para o filme descolorido $L^*=95,18$, $a^*=2,12$ e $b^*=0,3138$ e colorido $L^*=57,78$, $a^*=-21,79$ e $b^*=0,244$ e $\Delta E^* = 44,4$ no comprimento de onda de 630 nm.

Os valores de ΔE^* entre 0,5 e 0,9 representam aproximadamente o limite de percepção humana de uma diferença entre duas cores.¹¹⁶ Consequentemente, são perceptíveis as diferenças de coloração a olho nu com os valores de ΔE^* apresentados nesses trabalhos.

4.2 Filmes finos eletrocromicos de PEDOT:PSS

A Figura 27 apresenta a densidade de carga do filme de PEDOT:PSS. O valor de densidade de carga inserida é de $2,9 \text{ mC cm}^{-2}$ em 15 s e aumenta para $5,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em 60 s. Esses valores são melhores do que o valor de $2,2 \text{ mC cm}^{-2}$ apresentado por Rios.¹¹⁹

Figura 27 – Densidade de carga do filme de PEDOT:PSS.

A Figura 28a apresenta voltametrias cíclicas do filme de PEDOT:PSS de uma camada com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . O voltamograma cíclico do PEDOT:PSS não apresenta picos definidos de seus processos de oxirredução, mas sim uma longa faixa de oxidação que se inicia em potenciais acima de $-0,5 \text{ V}$ e uma longa faixa de redução que se inicia em potenciais acima de $0,5 \text{ V}$. A mudança de cor no filme é observada em potenciais acima de $-0,5 \text{ V}$, apresentando coloração azul em potenciais inferiores a esse valor e semitransparente em potenciais acima desse valor. A Figura 28 b reporta voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de 5 a 400 mV/s . Observa-se o deslocamento da longa faixa anódica para valores mais positivos e o aumento da corrente com o aumento da velocidade de varredura. O formato “retangular” do voltamograma cíclico do PEDOT é característico de material capacitivo, e no caso do PEDOT está relacionado à entrada de íons Li^+ no interior do filme para contrabalancear a carga do ânion macromolecular

$$\text{PEDT}^{\text{m}+} / (\text{PSS}^{\text{m}-}) + \text{n e}^{-} + \text{n Li}^{+} \rightleftharpoons \text{PEDT}^{(\text{m} - \text{n})} + (\text{PSS}^{\text{m}-})\text{Li}_{\text{n}}^{+} \quad (10)$$

(semitransparente)
(azul)

A Figura 29 apresenta o espectro UV-Vis do filme de PEDOT:PSS de uma camada com espessura de aproximadamente 460 nm medida pela técnica de perfilometria. Essa espessura é mais grossa do que relatada na literatura ¹²¹ de 2 nm para filmes de PEDOT eletrodepositado em substrato de ITO-PET. A variação de transmitância é de 50 % no comprimento de onda de 638 nm, com a aplicação do potencial de -1,0 V por 15 s, Sydam et al.¹²² reportou valores similares.

Figura 29 - Medidas de transmissão para filme de PEDOT:PSS sobre vidro/ITO.

A Figura 30 apresenta o espectro de absorção óptica do filme de PEDOT:PSS, ao longo de alguns ciclos de inserção e extração de íons com aquisição a cada 5 segundos. Observa-se uma variação na absorbância na região do visível, obtendo uma absorção máxima em 638 nm (1,9 eV), que é característica da transição π - π^* . A bandgap foi determinada pela extrapolação do fim da absorbância de π para π^* , o valor de $E_g=1,6$ eV condiz com a literatura.¹⁵

Figura 30 – Espectro de absorção óptica de vidro|ITO|PEDOT:PSS ao longo de alguns ciclos, utilizando os potenciais -1,0 V e +1,0 V.

4.3 Filmes finos eletrocromicos de MoO_3

Esses filmes foram obtidos em colaboração com o Prof. Dr. César O. Avellaneda da Universidade Federal de Pelotas.

A Figura 31 apresenta os valores de carga inserida e extraída conforme o número de camadas do filme de MoO_3 . Observa-se que com o aumento do número de camadas ocorre o aumento da inserção de carga até o filme de 8 camadas que apresentou a densidade de carga de aproximadamente 28 mC/cm^2 . No filme de 9 camadas ocorre uma pequena diminuição na inserção de carga para 26 mC/cm^2 mas verifica-se um aumento na sua extração, portanto esse filme foi escolhido como filme com a melhor reversibilidade eletroquímica

O valor de inserção de carga obtido para o filme de 9 camadas está na mesma ordem do reportado na literatura¹²³ de $25,6 \text{ mC/cm}^2$ para filmes de Mo obtidos pela técnica de deposição a vácuo.

Figura 31 – Densidades de carga catódica (Q_c) e anódica (Q_a) em função do número de camadas do filme de MoO_3 .

As medidas de voltametria cíclica para os filmes de MoO_3 com 9 camadas estão apresentadas na Figura 32. As medidas foram realizadas na velocidade de varredura de 50 mV/s , na faixa de potencial $-1,5 \text{ V}$ a $+1,5 \text{ V}$. Observa-se uma mudança no potencial versus a corrente. Esta mudança está associada a inserção de íons de Li^+ na região catódica de potencial de $-0,5 \text{ V}$ até $1,5 \text{ V}$, depois se inicia o processo de extração dos íons Li^+ ^{15, 124} tendo uma onda anódica máxima localizada no potencial $-0,16 \text{ V}$, este valor também foi reportado por Scarminio et al.¹²³ em filmes de Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão.

Figura 32 - Voltametria cíclica do filme de vidro|ITO|MoO₃ com 9 camadas.

As medidas óticas do filme fino de 9 camadas de MoO₃ revelou uma mudança de cor de transparente ($T = 80\%$) para um azul ($T = 38\%$) no comprimento de onda de 633 nm, este valor é maior comparado com 20 % apresentado na literatura.¹²³

4.4 Caracterizações do eletrólito sólido de PVdF

Eletrólitos poliméricos com elevada condutividade a temperatura ambiente para a utilização em dispositivos eletrocromicos são muito procurados por pesquisadores no todo mundo. Eletrólitos a base de fluoreto de polivinilideno (PVdF) tem sido amplamente estudado^{125,126,127,128}, pois apresentam elevada condutividade a temperatura ambiente, ideal para a aplicação em dispositivos eletrocromicos. Isto porque o PVdF tem uma constante dielétrica elevada ($\epsilon = 8,4$) para um polímero, contribuindo para uma maior ionização do sal de lítio e com isso proporcionando uma concentração elevada de portadores de carga. Além disso, espera-se obter eletrólitos poliméricos baseados em PVdF estáveis em potenciais positivos devido ao grupo funcional (-C-F).¹²⁹

A fórmula molecular do poli(di-fluorovinilideno-co-hexafluoropropileno) PVdF-HFP, está apresentada na Figura 33.

Figura 33 - Fórmula molecular poli(di-fluorovinilideno-co-hexafluoropropileno) PVdF-HFP.

A estabilidade térmica do eletrólito a base de PVdF-HFP foi estudada por TGA e as curvas da amostra são apresentadas na Figura 34.

A Figura 34 apresenta a curva de perda de massa onde foi possível verificar 3 faixas de degradação, sendo a primeira de 25 – 250 °C (com pico da derivada em 148 °C), a segunda de 250 – 350 °C (com pico da derivada em 294 °C) e a terceira de 350 – 900 °C (com pico da derivada em 468 °C). O primeiro fenômeno observado pode estar relacionado a moléculas de baixo peso molecular, já que a temperatura tende a degradar, inicialmente, moléculas de baixo peso molecular. A perda de massa acentuada de 63 % pode ser atribuída ao carbonato de propileno, ao polietileno glicol e a acetonitrila (ponto de ebulição 82 °C)¹³⁰ adicionados na preparação do eletrólito.

O segundo fenômeno em 300 °C observa-se uma perda de 3 % provavelmente de PVdF-HFP+LiClO₄, conforme relatado por Angulakshmi et al.¹³¹

O terceiro fenômeno, segundo Campos et al.¹³² o PVdF sofre degradação acima de 400°C. O resíduo em 900 °C é de 5 %.

Figura 34 - Termogravimetria do eletrólito PVdF-HPF(LiClO₄).

4.5 Resultados e discussões dos dispositivos eletrocrômicos

Os resultados apresentados a seguir são dos diversos dispositivos confeccionados e analisados com as seguintes configurações:

Serão apresentadas as propriedades óticas e eletroquímicas junto com a reversibilidade e estabilidade dos dispositivos eletrocrômicos.

4.5.1 Ágar

Com o objetivo de obter dispositivos eletrocrômicos com polímeros naturais de fácil preparação e com o alto contraste cromático, foram usados eletrólitos poliméricos à base de ágar, que é um hidrocolóide extraído de diversos gêneros e espécies de algas marinhas vermelhas. A molécula de ágar consiste, de modo similar ao amido, em uma mistura heterogênea de dois polissacarídeos, agarose e agaropectina.¹³³

Foram preparadas seis tipos de dispositivos eletrocrômicos com filmes de WO₃ ou PEDOT:PSS como camada de eletrocrômica, filmes de CeO₂-TiO₂ como contra eletrodo, e eletrólitos à base de ágar com 0,10 – 0,25 g de Mg(CF₃SO₃)₂ ou 1,11 g de Eu(CF₃SO₃)₂.

A Tabela 6 apresenta as composições dos dispositivos eletrocrômicos, os potenciais utilizados nas análises cronocoulometrias e nas voltametrias cíclicas, os resultados da quantidade de carga inserida, os picos catódicos, a variação de transmitância e a quantidade de ciclos que os dispositivos foram submetidos.

Tabela 6 - Resultados dos dispositivos electrocrômicos com eletrólitos a base de ágar.

Eletrólito	Camada eletrocrômica / Contra eletrodo	Potencial (V)	Q _{ins} (mC/cm ²)	Pico catódico (V)	ΔT (%)	Quant. de ciclos	
Agar 0,10 g Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (15 s)	-0,5	-1,25	1	--	
		-2,5/+2,0 (15 s)	-0,7	-1,30	1		
		-3,5/+3,0 (15 s)	-5,5	-1,80	20		
Agar 0,15 g Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (15 s)	-1,0	-1,75	5	--	
		-2,5/+2,0 (15 s)	-1,2		8		
		-3,5/+3,0 (15 s)	-5,5		18		
Agar 0,20 g Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (15 s)	-0,6	-1,75	1	--	
		-2,5/+2,0 (15 s)	-0,8		1		
		-3,5/+3,0 (15 s)	-5,0		10		
Agar 0,25 g Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (15 s)	-0,8	-1,75	6	--	
		-2,5/+2,0 (15 s)	-1,2		6		
		-3,5/+3,0 (15 s)	-5,0		21		
Agar 1,11 g Eu(CF ₃ SO ₃) ₃	PEDOT/CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (15s)	-6,0	-1,5	19	100	
		-2,0/+1,8 (30s)	-8,0				
		-2,0/+1,8 (60s)	-10,0				
		-2,0/+1,0 (15s)	-3,5	-1,75	15		
		-2,0/+1,0 (30s)	-4,5				
		-2,0/+1,0 (60s)	-6,0				
	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/+1,8 (15s)	-1,3	-1,3	9	2000	
		-2,5/+1,8 (30s)	-1,8		11		
		-2,5/+1,8 (60s)	-2,5		13		

A Figura 35 apresenta os valores de carga catódica e anódica do ECD com configuração WO₃|Agar_nMg(CF₃SO₃)₂|CeO₂-TiO₂ em função da quantidade de sal de Mg(CF₃SO₃)₂ em gramas na membrana de ágar, registrados para potenciais de -2,5 V e 2,0 V (15 / 15 s). Obteve-se a maior inserção de carga (Qc) de -1,2 mC/cm² para o ECD de ágar com 0,25 g de Mg(CF₃SO₃)₂ e a melhor reversibilidade, como podemos observar na Figura 35, que a quantidade de carga catódica e anódica estão próximas .

Segundo Alves et al.¹³⁴ os eletrólitos a base de ágar com 0,20 g de Mg(CF₃SO₃)₂ apresentaram a maior condutividade de 1,0x10⁻⁶ S cm⁻¹ a 30 °C e 3,8x10⁻⁵ S cm⁻¹ a 70 °C.

Normalmente a condutividade iônica aumenta com a quantidade de sal, havendo um aumento do número de espécies iônicas presentes. Mas, nem sempre isso se verifica, pois pode haver outros fatores, como por exemplo, a formação de aglomerados de sal.

Para aplicações em dispositivos eletrônicos tais como baterias, e os ESPs terão de apresentar valores de condutividade iônica numa ordem de grandeza superior a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. No entanto, os valores de condutividade observados nos sistemas estudados são satisfatórios para a aplicação destes materiais em outros dispositivos que requerem valores mais baixos de condutividade, como por exemplo, em janelas eletrocromicas.

Analizando a Tabela 6 e a Figura 35 observa-se que os dispositivos com eletrólitos a base de ágar com $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ não apresentam uma relação linear entre o aumento da concentração do sal com a inserção de carga.

Figura 35 - Densidade de carga catódica (Q_c) e anódica (Q_a) em função da quantidade de sal de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ aplicação de potencial (15 / 15 s) de -2,5 / +2,0 V.

A densidade de carga do ECD com 0,25 g de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ testada em quatro potenciais diferentes, i.e., -2,5/ +2,0 V e -3,5/ +3,0 V está mostrada na Figura 36. Segundo os resultados obtidos a aplicação dos potenciais -3,5/+3,0 V resulta numa quantidade de carga inserida ($-5,0 \text{ mC/cm}^2$) maior quando comparada com a carga resultante ($-1,1 \text{ mC/cm}^2$) dos potenciais -2,5/+2,0 V. Esse aumento de densidade de carga interfere na variação de cor, alterando de 6 % para 21 %.

Figura 36 - Densidade de carga do ECD com eletrólito a base de Agar_{0,25g} Mg(CF₃SO₃)₂ aplicação de potencial (15/ 15 s) de -2,5/ +2,0 V (—) e -3,5/ +3,0 V (---).

Os voltamogramas do ECD com eletrólito a base de Agar_{0,25g} Mg(CF₃SO₃)₂ obtidos com os potenciais -2,5/+2,0 V e -3,5/+3,0 V e mostrados na Figura 37, revelam picos redox na mesma região independente do potencial utilizado, catódico e anódico. Enquanto o pico catódico é bem definido com o máximo em -1,8 V, o pico anódico é largo com o máximo em 0,25 V.

No voltamograma com potenciais -3,5/+3,0 V, além dos picos citado anteriormente também observa-se um aumento de corrente acentuado com o máximo em -3,5 V. Esse aumento de corrente pode ser atribuído a inserção de carga no filme de ITO e/ou evolução de hidrogênio da água do eletrólito o que indica que a utilização do potencial -3,5 V é elevado para esse tipo de ECD

Figura 37 - Voltametrias cíclicas do ECD com eletrólito a base de Agar_{0,25g} Mg(CF₃SO₃)₂ em condições de aplicação de potencial de -2,5 V/ +2,0 V (---) e -3,5V/ +3,0 V (—).

Foram produzidos ECDs com eletrólitos a base de ágar dopado com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$). O európio é um elemento da classe dos lantanóides e é utilizado com o intuito da preparação de OLED (*organic light-emitting diode*), mas neste trabalho não trataremos desta aplicação.

Comparando os resultados dos ECDs com os eletrólitos a base de $\text{Ágar}_{0,25\text{mg}} \text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\Delta T = 6\%$; $-2,5/+2,0\text{V}$) e $\text{Ágar}_{1,1\text{mg}} \text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\Delta T = 11\%$; $-2,5/+1,8\text{V}$), pode-se observar na Tabela 6 que obteve-se melhores resultados de variação de cor em potências menores para o ECD com triflato de európio.

A absorbância do ECD com a configuração $\text{WO}_3|\text{Agar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foi monitorada por 2000 ciclos de coloração e descoloração em $\lambda=633\text{nm}$. A Figura 38 mostra a mudança de absorbância a partir do ciclo 1000 até 2000. A análise da variação da absorbância durante 2000 ciclos revela a sua boa estabilidade até 1000 ciclos em torno de 0,1 e depois uma diminuição para 0,09 em 2000 ciclos. A inserção de carga teve um pequeno aumento de $-1,3 \text{ mC/cm}^2$ para $-1,6 \text{ mC/cm}^2$. Essa diminuição da variação de absorbância para o ciclo acima de 1333 (10000 s; Figura 38) entre o estado transparente e colorido foi de 0,39 no ciclo 1333 para 0,42 no ciclo 2000 (33333 s). No estado colorido houve um pequeno aumento de absorbância no mesmo intervalo de tempo de 0,48 para 0,49.

Figura 38 - Absorbância versus tempo por 1000 ciclos cronoamperométricos ($-2,5/+1,8 \text{ V}$) (15 / 15 s) do ECD com a configuração $\text{WO}_3|\text{Agar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ medido em $\lambda=633\text{nm}$.

As voltametrias cíclicas do ECD analisado estão mostrados na Figura 39 onde observa-se um pico catódico em $-1,5 \text{ V}$ e um anódico centrado em $-0,5 \text{ V}$ para o ciclo 10 e em 0 V para o ciclo 2000. Os dois voltamogramas, embora parecidos aos voltamogramas do dispositivo anterior revelam picos redox bem definidos em $-1,4 \text{ V}$ e $-0,3 \text{ V}$ para ciclo 10 e $-1,5 \text{ V}$ e 0 V para ciclo 2000.

Contudo, como no caso anterior houve um pequeno alargamento do pico anódico e seu deslocamento de -0,3 V para 0 V, provavelmente resultado de reações paralelas que ocorrem provavelmente no contra eletrodo ao longo dos ciclos.¹³⁴

Pode-se observar também que, não ocorre a diminuição de corrente após 2000 ciclos comprovando a boa estabilidade/reversibilidade do ECD. A diferença nos voltamogramas quando comparando com o ECD anterior portanto, é provavelmente devida ao eletrólito uma vez que tanto a camada eletrocromica de WO_3 quanto a camada de reservatório de íons de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram as mesmas nos dois dispositivos (Tabela 6).

Figura 39 - Voltametria cíclica para o ciclo 10 e para o ciclo 2000 (-2,5/+1,8 V) do ECD com a configuração de $\text{WO}_3|\text{Agar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Realizou-se um experimento com os EDCs a base de $\text{Ágar-Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ trocando a camada eletrocromica WO_3 por PEDOT:PSS. Como resultado, obteve-se os valores de cargas inseridas de -10 mC/cm^2 e $\Delta T_{638 \text{ nm}} = 19 \%$ para o ECD com a configuração PEDOT $|\text{Agar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Comparando os valores obtidos para o ECD/PEDOT com o ECD/ WO_3 ($-2,5 \text{ mC/cm}^2$, $\Delta T_{633 \text{ nm}} = 13 \%$), observa-se que o ECD/PEDOT apresentou valores maiores de carga inserida e de variação de transmitância para os potenciais -2,5/+1,0 V que são menores do que os utilizados para o ECD/ WO_3 (-2,5/+1,8 V). O ECD/PEDOT foi também testado em potenciais -2,5/+1,8 V, como mostra a Tabela 6.

Isto ocorre devido a estrutura do PEDOT:PSS promover uma maior mobilidade das cargas, mas em compensação a estabilidade eletroquímica (Figura 40) é menos estável comparando com o ECD com WO_3 .

A absorbância do ECD com configuração de PEDOT| Agar_nEu(CF₃SO₃)₃ | CeO₂-TiO₂, $\lambda=633$ nm foi monitorada por 100 ciclos cronoamperométricos de 30 s cada, i.e., de 15s/15s, e pode-se verificar uma diminuição na faixa de absorbância de 0,15 para 0,09.

Figura 40 - Absorbância versus tempo durante 100 ciclos cronoamperométricos (-2,0/+1,0 V) (15/15 s) do ECD com configuração de PEDOT| Agar_nEu(CF₃SO₃)₃ | CeO₂-TiO₂ em $\lambda=633\text{nm}$.

Na Figura 41 tem-se dois voltamogramas, onde podemos verificar as diferenças dos ECDs com camadas eletrocromicas diferentes, o ECD com camada eletrocromica WO_3 exibe picos redox definidos, enquanto que o ECD com PEDOT apresenta uma faixa de oxidação e redução, cujo perfil já foi observado para os filmes de PEDOT:PSS na seção 4.2.

Figura 41 - Voltametria cíclica dos ECDs (---) PEDOT| Agar_nEu(CF₃SO₃)₃ |CeO₂-TiO₂ e (—) WO₃| Agar_nEu(CF₃SO₃)₃ |CeO₂-TiO₂

4.5.2 Gelatina

Eletrólitos a base de gelatina vem sendo pesquisados há alguns anos.^{80, 136, 137, 138, 139} O interesse em dispositivos eletrocromicos com eletrólitos de gelatina deve-se ao fácil preparo das membranas, e por ser uma macromolécula natural em abundância, de baixo custo e biodegradável.

Foram preparados dois dispositivos eletrocromicos com eletrólito a base de gelatina e adição de diferentes quantidade de sal de Zn(CF₃SO₃)₂.

A Tabela 7 apresenta os potenciais utilizados e os resultados da quantidade de carga inserida, picos catódicos e variação de transmitância dos dispositivos com configuração WO₃|Gelatina_nZn(CF₃SO₃)₂|CeO₂-TiO₂.

Tabela 7 - Resultados de carga e diferença de transmitância dos dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de gelatina e configuração $\text{WO}_3/\text{Gelatina}_n/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Eletrólito	Potencial (V)	Q_{ins} (mC/cm^2)	Pico catódico (V)	ΔT (%)
Gelatina 0,15 g Zn (CF_3SO_3) ₂	-2,0/+1,8 (15 s)	-0,22	-1,65	15
	-2,5/+2,0 (15 s)	-0,24		
Gelatina 0,25 g Zn (CF_3SO_3) ₂	-2,0/+1,8 (30 s)	-0,22	-1,60	14,5
	-2,5/+2,0 (30 s)	-0,25	-1,60	
	-3,5/+3,0 (30 s)	-0,70	-2,10	

Segundo Alves et al.³² o eletrólito de gelatina sem $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ apresentou condutividade iônica de $1,0 \times 10^{-12}$ S/cm em temperatura ambiente e $1,0 \times 10^{-10}$ S/cm a 95 °C. A adição de 0,25 g de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ diminuiu a condutividade para $3,1 \times 10^{-10}$ S/cm em temperatura ambiente e $4,6 \times 10^{-7}$ S/cm a 95 °C. Estes valores são menores do que os apresentados por Ramadan et al.¹⁴⁰ nos eletrólitos sólidos a base de gelatina dopadas com 13 % LiClO_4 que apresentaram a condutividade de $1,0 \times 10^{-4}$ S/cm e com 10% LiCl a condutividade de $2,0 \times 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente.

A Figura 42 apresenta as densidades de carga dos ECDs com eletrólito a base de gelatina com 0,25 g $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, com aplicação de quatro potenciais -2,0/+1,8 V e -2,5/+2,0 V (15/15s).

A aplicação de diferentes potenciais não provocou um aumento significativo na inserção de carga, como pode-se observar na Figura 42.

Os ECDs com os eletrólitos a base de gelatina dopada com triflato de zinco foram os que apresentaram menor inserção de carga sendo de $-0,22 \text{ mC}/\text{cm}^2$ quando comparados com todos os ECDs estudados neste trabalho. Sentanin et al.¹⁴¹ e Al-Kahlout et al.¹³⁸ reportaram resultados de inserção de carga de $-3,3 \text{ mC}/\text{cm}^2$ em 15 s para ECDs contendo eletrólito sólido à base de gelatina dopados com ácido acético, utilizando o mesmo potencial. Ramadan et al.¹⁴⁰ reportou valores de $-35 \text{ mC}/\text{cm}^2$ para o dispositivo com configuração $\text{FTO}/\text{NiO}/\text{gelatina}/\text{WO}_3/\text{FTO}$.

Segundo Alves et al.³² a baixa inserção de carga pode ser resultada de um ITO com baixa condutividade, no entanto, pode-se também explicar em termos da taxa de transporte de elétrons através do ITO. Além disso, a baixa inserção de carga também pode ser atribuída a baixa condutividade do eletrólito. Eletrólitos com condutividade acima de 10^{-5} S/cm são bons para a aplicação em ECDs.

Figura 42 - Densidade de carga do ECD com eletrólito a base de gelatina_{0,25}gZn(CF₃SO₃)₂ medido durante a aplicação de potencial (15/ 15 s) de -2,0/ +1,8 V (—) e -2,5/ +2,0 V (---).³²

Apesar dos valores de densidade de carga relatados por Sentanin et al.⁵⁹ para os ECD a base gelatina dopado com ácido acético serem 10 vezes maior do que os apresentados neste trabalho para o ECD a base de gelatina_{0,25}gZn(CF₃SO₃)₂, a variação de transmitância $\Delta T_{633\text{ nm}} = 15\%$ é maior do que $\Delta T_{550\text{ nm}} = 11\%$ relatado por Sentanin et al.⁵⁹, além do processo de extração ser mais rápido (2 s) ao invés de 5 segundos como apresentados em trabalhos anteriores.^{31,59}

No experimento de voltametria cíclica (Figura 43), os ECDs com configuração WO₃|Gelatina_{0,25}gZn(CF₃SO₃)|CeO₂-TiO₂ apresentaram os mais baixos valores de correntes 10 $\mu\text{A}/\text{cm}$. Sim et al.¹⁴² apresentou valores semelhantes para os ECDs com eletrólito gel de uma blenda a base de PEMA/PVdF-HFP, já Ramadan et al.¹⁴⁰ relatou valores ainda mais baixos de correntes 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}$ para os processos catódicos e anódicos. No entanto, os valores de condutividade iônica dos eletrólitos a base de gelatina Zn(CF₃SO₃)₂ são cinco ordens menores comparado com os eletrólitos PEMA/PVdF-HFP, embora ambos apresentaram $\Delta T_{550\text{ nm}} = 15\%$, e seis ordens menor que o eletrólito a base de Gelatina(LiClO₄).¹⁴⁰

Figura 43 - Voltametria cíclica do ECD com eletrólito a base de gelatina^{0,25} $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ no intervalo do potencial de -2,0/ +1,8 V (---) e -2,5/ +2,0 V (—).

4.5.2 Pectina - BRS-Z

Uma das maiores preocupações da indústria e da sociedade moderna está em desenvolver novos materiais para substituir os polímeros sintéticos visando à preservação do meio ambiente. Os eletrólitos sólidos poliméricos a base de pectina, podem ser uma alternativa para atender essa demanda.

A pectina é um polissacarídeo e a matéria prima mais utilizada na sua fabricação é a casca de frutas cítricas tais como a laranja, lima, limão, e ocasionalmente *grapefruit*.¹⁴³

A propriedade mais conhecida das pectinas é a capacidade de formação de gel na presença de íons, açúcares e ácidos. A geleificação ocorre devido à desidratação parcial da molécula de pectina a um grau intermediário entre a solução e a precipitação.¹⁴³ As características físicas do gel são consequências da formação de contínuas redes tridimensionais com ligações cruzadas entre as moléculas.¹⁴⁴ As características químicas das pectinas que influenciam a força do gel são: grau de esterificação, massa molar, composição monossacarídica, acetilação, grau de amidação e conteúdo de cinzas.^{145, 146}

Os ECDs com eletrólito a base de $\text{pectina}_{0,24}\text{gLiClO}_4$ apresentaram os valores de condutividade de $\sigma = 4,8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ em temperatura ambiente⁸⁶ foram testados por 2600 ciclos cronocolométricos, com potenciais de $\pm 2,0 \text{ V}$, no intervalo de tempo de 15/15s.

Os ECDs de $\text{pectina}_{0,24}\text{gLiClO}_4$ apresentaram baixa carga de inserção de $-0,8 \text{ mC/cm}^2$. Além disso, após testes com 2600 ciclos observa-se que a densidade de carga diminui de $-0,8 \text{ mC/cm}^2$ no 10º ciclo para $-0,3 \text{ mC/cm}^2$ no 2600º ciclo, como mostrado na Figura 44. Leones et al.¹⁴⁷ reportou uma densidade de carga de $-0,3 \text{ mC/cm}^2$ em apenas 400 ciclos para ECDs a base de gelatina dopado com líquidos iônicos.

Pode-se observar também na Figura 44, que nem toda a carga inserida é extraída, o que provavelmente conduz a diminuição da inversibilidade do dispositivo, como discutido acima.

Apesar disto, o ECD exibiu uma variação de transmitância e consequentemente de cor de 15 %, o que é um resultado aceitável, principalmente por se tratar de um eletrólito gel a base de polímero natural. Este valor é também superior ao valor de 13,1 %, reportado para ECD com configuração $\text{WO}_3|\text{gelatina}(\text{C}_{2\text{min}})(\text{C}_2\text{SO}_4)|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.¹⁴⁷

Figura 44 - Densidade de carga do ECD com eletrólito a base de $\text{pectina}_{0,24}\text{gLiClO}_4$ durante a aplicação do potencial $-2,0 / +2,0 \text{ V}$ (15 / 15 s).

O voltamograma do ciclo 10 mostrado na Figura 45 apresenta dois picos redox, um catódico centrado em $-1,0 \text{ V}$ que é associado ao processo de coloração devido a redução do WO_3 e consequentemente a mudança do ECD para azul e um pico anódico centrado no potencial $-0,25 \text{ V}$, que pode ser atribuída ao processo de descoloração do WO_3 . Andrade¹⁴⁸ relatou pico catódico em $-1,4 \text{ V}$ e pico anódico em $0,25 \text{ V}$ para EDCs utilizando eletrólito de pectina com 30 $[\text{O}]/[\text{Li}]$ com 70% de glicerol.

Na Figura 45 observa-se um pico anódico largo e o aparecimento de um pequeno pico em torno de 0,5 V que podem indicar outra reação irreversível ocorrida no eletrólito $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ que auxilia na diminuição da diferença entre a coloração e a descoloração do ECD.¹⁴⁷

Figura 45 - Voltametria cíclica do ECD com configuração $\text{WO}_3|\text{pectina}_{0,24\text{g}}|\text{LiClO}_4|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, aplicação de potencial de -2,0 / +2,0 V com velocidade de 100 mV/s.

4.5.4 Quitosana

No intuito de pesquisar novos materiais utilizando matéria prima biodegradável, de baixo custo e naturais, foram preparados eletrólitos poliméricos com quitosana.

A quitosana é um amino polissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina.¹⁴⁹ A quitina é encontrada facilmente como subproduto da indústria pesqueira, através dos exoesqueletos de moluscos tais como, camarão, caranguejo e lagosta.¹⁵⁰

Foram preparados dois tipos de eletrólitos a base de quitosana, um adicionando 30 % de NH_4SCN e o outro 40 % de LiClO_4 .

A Tabela 8 apresenta as configurações dos ECDs preparados com os eletrólitos de quitosana, os potenciais utilizados nas caracterizações opto-eletoquímicas, e os resultados da quantidade de carga inserida e os picos catódicos.

Tabela 8 - Resultados dos valores de cargas inseridas e os picos catódicos dos dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de quitosana.

Eletrólito	Camada eletrocromica e Contra eletrodo	Potencial (V)	Q_{ins} (mC/cm ²)	Pico catódico (V)
0,5 g quitosana 30% NH ₄ SCN	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/ +2,0 (15 s)	-1,3	0,0
0,5 g quitosana 40% LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+2,0 (15 s)	-1,1	-0,5

As Figuras Figura 46 e Figura 47 exibem as caracterizações dos ECDs com a configuração: WO₃|quitosana(NH₄SCN)|CeO₂-TiO₂ e WO₃|quitosana(LiClO₄)|CeO₂-TiO₂, respectivamente.

Apesar dos ECDs de quitosana apresentarem quantidade de carga inserida de -1,4 mC/cm² e -1,3 mC/cm² como mostrado nas Figura 46a e Figura 47a, quase 10 vezes maior do que o obtido para os ECDs contendo eletrólito à base de gelatina, i.e., -0,22 mC/cm². Os picos redox do ECD com o eletrólito à base de gelatina e LiClO₄ também foram definidos, sendo o pico catódico em 0,5 V e o anódico em 1,0 V (Figura 47b). Isso não foi observado com o ECD contendo o eletrólito à base de gelatina e NH₄SCN. Adicionalmente, não foi observada nenhuma mudança de coloração para os dois tipos de ECDs, como pode ser observado na Figura 47c. Isto provavelmente ocorreu, porque os eletrólitos de quitosana dopados com NH₄SCN ou com LiClO₄ apresentaram pouca aderência aos substratos resultando nos baixos valores de carga inserida quando comparados com outros dispositivos discutidos anteriormente.

Figura 46 - (a) Cronocoulometria e (b) voltametria cíclica do ECD com eletrólito a base de quitosana com NH₄SCN aplicação de potencial de -2,0 / +2,0 V e velocidade de varredura de 100 mV/s.

Figura 47 - (a) Cronocoulometria, (b) voltametria cíclica aplicação de potencial de -2,0/ +2,0 V e velocidade de varredura de 100 mV/s e (c) espectros de transmitância, do ECD com eletrólito a base de quitosana dopado com 40% de LiClO_4 .

4.5.5 Goma Gelana - GGLA

A goma gelana (GGLA) é um polissacarídeo aniônico tendo a composição e estrutura produzida pela fermentação comercial e idêntica ao que ocorre naturalmente pelo *Sphingomonas elodea* sobre as plantas do tipo lírio. Uma vantagem de utilizar os polissacarídeos e os seus derivados é a sua capacidade de ser processado como filmes com boa aderência na superfície de vidros, bem como uma boa transparência.⁸⁴

Foram produzidos sete EDCs a base de goma gelana, dopado com LiCF_3SO_3 , ou LiClO_4 ou $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Na Tabela 9 estão apresentadas as configurações dos ECDs, sendo o potencial utilizado nas medidas opto-eletróquímicas, os picos catódicos e a quantidade de carga inserida, além da quantidade de ciclos de inserção/desinserção de carga.

Tabela 9 - Resultados das cargas inseridas, picos catódicos, variação de transmitância e quantidade de ciclos redox dos dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de goma gelana.

Eletrólito	Camada eletrocromica e Contra eletrodo	Potencial (V)	Q_{ins} (mC/cm ²)	Pico catódico (V)	ΔT (%)	Quant. de ciclos
GGLA – 40 % LiCF ₃ SO ₃	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/ +2,0 (30 s)	-0,43	-1,25	2	200
		-2,0/ +1,5 (30 s)	-0,9	-1,1	3	200
0,1g GGLA 50% LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/ +2,0 (30 s)	Não apresentou respostas eletroquímicas			
GGLA-PVP- NHS-0,6 g LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/+2,0 (15s)	-5,0	-1,0	26	1850
		-2,5/+2,0 (30 s)	-8,0			
		-2,5/+2,0 (60 s)	-11			
GGLA-PVP- NHS-0,5 g glicerol 0,6 g LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/+2,0 (30 s)	-2,5	-1,50	18	5500
		-2,5/+2,0 (60 s)	-2,8			
		-2,5/+2,0 (120 s)	-3,0			
GGLA-PVP- NHS-0,5 g sorbitol 0,6 LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/+2,0 (30 s)	-0,8	-1,75	3	--
		-2,5/+2,0 (60 s)	-0,9			
		-2,5/+2,0 (120 s)	-1,0			
GGLA-PVP- NHS 0,6 g NH ₄ CF ₃ SO ₃	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/+2,0 (30 s)	-2,5	-1,5	5	655

O ECD contendo o eletrólito à base de GGLA dopado com 40 % LiCF₃SO₃ exibiu uma baixa inserção de carga de -0,43 mC/cm² no potencial de -2,5 V/+2,0 V em 30 s, a variação de transmitância de 2 %. Após 200 ciclos de coloração/descoloração o dispositivo parou de colorir.

O ECD com a configuração WO₃| GGLA₅₀ % LiClO₄|CeO₂-TiO₂ não apresentou variação de coloração, ao adicionar PVP e NHS além do perclorato de lítio obteve resultados considerados bons, com $\Delta T_{633\text{ nm}}=26$ % (Figura 48c) e estabilidade de 1850 ciclos, além de alta inserção de carga -11 mC/cm² em 120 s (Figura 48a). A voltametria cíclica (Figura 48b) do ECD a base de goma gelana dopado com 50% de LiClO₄, não apresentou picos definidos e sim ondas discretas na região catódica e anódica, centrada em -1,1 V e 0 V, respectivamente.

Adicionou-se a esta mistura plastificantes glicerol ou sorbitol, e isto melhorou a aderência e maleabilidade dos eletrólitos, mas os ECDs com as membranas plastificadas com sorbitol

apresentaram menores inserções de carga e variação de cor (ver Tabela 9), e os ECDs com as membranas plastificadas com glicerol apresentaram a maior estabilidade química deste trabalho chegando aos 5500 ciclos de coloração/descoloração.

Figura 48 - (a) Cronocoulometria e (b) voltametria cíclica aplicação de potencial de -2,5 / +2,0 V com a velocidade de varredura de 100 mV/s, (c) Espectros de transmitância, do ECD com configuração WO_3 |GGLA-PVP-NHS- LiClO_4 | CeO_2 - TiO_2 sem plastificante.

As voltametrias cíclicas dos ECDs com configuração WO_3 |GGLA-PVP-NHS| CeO_2 - TiO_2 contendo eletrólito polimérico plastificado com glicerol, foram realizadas para caracterizar o comportamento da inserção/extração de íons de Li^+ utilizando os potenciais de -2,5/ 2,0 V. A Figura 49 apresenta-se dois voltamogramas um para o ciclo 5 e o outro para o ciclo 5500. A velocidade de varredura utilizada foi de 100 mV/s. Observa-se, picos de redução e oxidação bem definidos para o ciclo 5, pico catódico localizado em -1,6 V e pico anódico em -0,1 V. Os picos catódico e anódicos do ciclo 5500 não são definidos nesse voltamograma, isso é devido a diminuição da densidade de corrente, como por exemplo, no potencial de -0,07 V diminui de 0,1 mA/cm² para 0,01 mA/cm².

Além das justificativas já expostas para o ECDs contendo eletrólitos à base de pectina, outra explicação para esta diminuição na densidade de corrente pode ser devido à estrutura nano

porosa não-perfeita dos filmes finos de WO_3 e de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde as cargas se acomodam durante os processos de inserção e de extração.¹⁴⁷

Figura 49 – Voltametria cíclica do ECD com configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, potencial -2,5/ 2,0 V e a velocidade de varredura de 100 mV/s.

Medidas de cronocoulometria do ECD com a configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram realizadas utilizando os potenciais de -2,5 e 2,0 V. O gráfico de densidade de corrente em função do tempo para os ciclos 5, 500, 2105, 2600 e 5500 é apresentado na Figura 50. Nesta Figura observa-se que a densidade de carga diminui ao longo dos ciclos. Entre o ciclo 5 e ciclo 500 ocorre uma diminuição drástica na densidade de carga de $2,5 \text{ mC/cm}^2$ para $1,3 \text{ mC/cm}^2$. Para os ciclos seguintes isso não ocorre, podendo ser explicado como uma acomodação melhor das cargas, tanto no revestimento de WO_3 como no $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.¹⁴⁷

Os resultados obtidos para os ECDs com configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ por 5500 ciclos de coloração/descoloração são melhores do que os resultados reportados para os ECDs¹⁵¹ contendo eletrólitos à base de DNA dopado com sal de Er^{3+} que exibiram diminuição da densidade de carga de $-4,0 \text{ mC/cm}^2$ para $1,2 \text{ mC/cm}^2$ após 4000 ciclos.

Figura 50 – Densidade de carga do ECD com configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, potencial -2,5 V e 2,0 V.

A Figura 51 apresenta a mudança na transmissão espectral do ECD com configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ após 5500 ciclos. Observa-se que após 5500 ciclos de coloração e descoloração o ECD não apresentou diminuição na variação de cor com o valor de $\Delta T = 16\%$ em $\lambda = 633\text{ nm}$. Este é um excelente resultado comparado com Leones et al.¹⁵¹ que reportou valor de $\Delta T = 7,0\%$ para o 10º ciclo no comprimento de onda de 550 e 633 nm para dispositivo com a configuração $\text{WO}_3|\text{DNA}_{12,5}\text{Er}^{3+}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Porém, o valor de diferença de transmitância entre o estado colorido e transparente obtido para o ECD com configuração $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ é comparável com $\Delta T = 18\%$ em 60 s utilizando o potencial de -2,0 V no primeiro ciclo e descrito por Costa et al.¹⁵² para dispositivos com configuração vidro|FTO| WO_3 |amido ($[\text{O}]/[\text{Li}] = 10$)| $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ |FTO|vidro.

Figura 51 - Espectros de transmitância do ECD com a configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Assim pode se enfatizar que o ECD com configuração de $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS-Glicerol}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou um comportamento interessante onde, apesar da diminuição drástica da densidade de carga e corrente após 5500 ciclos de coloração e descoloração, a diminuição da variação de cor foi mínima apenas 2 %. Como já destacado acima, este é um bom resultado quando comparado com outros ECDs como, por exemplo, com a configuração de $\text{WO}_3|\text{Gelatina}(\text{C}_2\text{min})(\text{C}_2\text{SO}_4)|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para o qual foi reportada a diminuição nos valores de mudança de coloração de 13 % no ciclo 10 para 2% no ciclo 400.¹⁴⁷

4.5.6 Hidropropilcelulose - HPC

O desenvolvimento de um eletrólito a partir de derivado de polímero natural solúvel em solvente orgânico foi motivado pelo fato de que a maioria dos componentes usados nos dispositivos eletroquímicos serem sensíveis à água, portanto a sua presença pode diminuir o desempenho do mesmo.

Foram montados quatro tipos de ECDs com eletrólitos a base de HPC. A diferença entre eles foi a camada eletrocromica e o contra eletrodo como mostra a Tabela 10.

A Tabela 10 apresenta as configurações dos ECDs, e os resultados de quantidade de carga inserida, pico catódico, variação de transmitância e quantidade de ciclos de coloração/descoloração.

Tabela 10 - Resultados de quantidade de carga inserida, pico catódico, variação de transmitância e quantidade de ciclos de coloração/descoloração dos dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de HPC.

Eletrólito	Camada eletrocromica e Contra eletrodo	Potencial (V)	Q _{ins} (mC/cm ²)	Pico catódico (V)	ΔT (%)	Quant. de Ciclos
0,5 HPC 0,4 DBS 0,1 Bu ₄ NBF ₄ 0,32 PEG 300	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,8/+2,0 (15 s)	-3,7	0,0 e - 0,65	16	--
		-2,8/+2,0 (30 s)	-6,6		20	
		-2,8/+2,0 (60 s)	-12,0		29	
0,5 HPC 0,4 DBS 0,1 Bu ₄ NBF ₄ 0,32 PEG 300	PEDOT/CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,2 (15 s)	-1,5	Sem picos	10	--
		-2,0/+1,2 (30 s)	-2,3		15	
		-2,0/+1,2 (60 s)	-3,1		20	
0,5 HPC 0,4 DBS 0,1 Bu ₄ NBF ₄ 0,32 PEG 300	WO ₃ /PB _{300s}	-1,5/+1,2 (15s)	-1,0	0,5	15	--
		-1,5/+1,2 (30s)	-1,5		17	
		-1,5/+1,2 (60s)	-2,1		19	
0,5 HPC 0,4 DBS 0,1 Bu ₄ NBF ₄ 0,32 PEG 300	ITO/WO ₃	-1,5/+1,2 (15s)	Não apresentou respostas eletroquímicas			
		-1,5/+1,2 (30s)				
		-1,5/+1,2 (60s)				

Realizou-se testes com o ECD com o filme fino de WO_3 como camada eletrocromica e o ITO como contra eletrodo com a configuração de $\text{WO}_3|\text{HPC}|\text{ITO}$. Como estes testes não resultaram na alteração de cor houve a necessidade da utilização de um filme fino como contra eletrodo de modo similar à configuração dos dispositivos discutidos anteriormente.

A Figura 52 apresenta a densidade de carga do dispositivo com a configuração de vidro|ITO| WO_3 |HPC| CeO_2 - TiO_2 |ITO|vidro, após aplicar os potenciais de -2,8/ +2,0 V por 15, 30 e 60 s.

Figura 52 - Densidade de carga do dispositivo eletrocromico $\text{WO}_3|\text{HPC}|\text{CeO}_2$ - TiO_2 para tempos de 15, 30 e 60 s de aplicação de potenciais de -2,8/ +2,0 V.

Analisando a Figura 52 observa-se um aumento na quantidade de carga inserida de 4 mC/cm^2 em 15 s para 12 mC/cm^2 com o tempo de 60 s. Os valores de carga inserida em 15 s são comparáveis com o valor de 3,2 mC/cm^2 apresentado por Sentanin¹⁴¹ em dispositivos com $\text{WO}_3|\text{gelatina}+\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2|\text{CeO}_2$ - TiO_2 , e o valor de carga inserida em 60 segundos são melhores do que o reportado para o ECD vidro|ITO| WO_3 |d-PCL530|siloxano_nLiEr|ITO|vidro¹⁵³ no qual em 50 segundos houve a inserção de 10,8 mC/cm^2 . As medidas de voltametrias cíclicas mostradas na Figura 53 foram realizadas para caracterizar o comportamento de inserção/extração de íons. As velocidades de varredura usadas foram 20, 50, 100, 200, 300 e 500 mV/s.

Figura 53 – (a) Voltametrias cíclicas do ECD com a configuração de $\text{WO}_3|\text{HPC}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para velocidades de varredura entre 20 a 500 mV/s. (b) Dependência da varredura de potencial com a corrente do pico I'/I'' .

A análise das Figuras Figura 53a e b revela um incremento na densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura onde a densidade de corrente catódica muda de $-0,04 \text{ mA/cm}^2$ em $-0,8 \text{ V}$ (20 mV/s) para $-0,14 \text{ mA/cm}^2$ em $0,8 \text{ V}$ (500 mV/s). As voltametrias apresentam dois picos catódicos um em $0,5 \text{ V}$ e outro em $-0,81 \text{ V}$ no voltamograma registrado com 20 mV/s, estes valores se deslocam para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura. Apenas um pico anódico é observado em $1,1 \text{ V}$ no voltamograma registrado com 20 mV/s e este é deslocado para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura.

O ECD com configuração de $\text{WO}_3|\text{HPC}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mostra uma dependência do potencial de pico catódico e anódico com a velocidade de varredura, indicando um comportamento quase-reversível. Além disso, existe uma tendência à linearidade da corrente do pico anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura indicando processos com dependência da difusão (Figura Figura 53b).¹⁵⁴

A Figura 54 apresenta os espectros de transmitância do dispositivo em questão. O melhor resultado obtido foi para o tempo de 60 s apresentando uma variação de $\Delta T = 29 \%$ em $\lambda = 633 \text{ nm}$. Estes resultados apresentados são melhores do que os resultados de Avellaneda¹⁵⁵ que obteve $\Delta T = 23 \%$, Sentanin¹⁴¹ que reportou $\Delta T = 18 \%$ para dispositivo utilizando WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e Fernandes¹⁵³ que relatou $\Delta T = 11,3 \%$ para ECDs com eletrólitos de poli(ϵ -caprolactona)/siloxano dopado com $\text{Li}^+/\text{Er}^{3+}$.

Figura 54 - Espectros de transmitância do ECD com configuração de ITO|WO₃|HPC|CeO₂-TiO₂|ITO.

Foi produzido um dispositivo com o mesmo eletrólito de HPC, modificando a camada eletrocromica para PEDOT:PSS.

A Figura 55 apresenta a voltametria cíclica do dispositivo com a configuração de vidro|ITO|PEDOT:PSS|HPC|CeO₂-TiO₂|ITO|vidro, para diferentes velocidades utilizando os potenciais de -2,0 V e 1,2 V. Nesta Figura observa-se um aumento da corrente com o aumento da velocidade, conforme foi observado no dispositivo anterior com WO₃. Podemos verificar a ausência de picos definidos no voltamograma do ECD com a composição de PEDOT:PSS|HPC|CeO₂-TiO₂ assim como ocorreu no voltamograma do filme de PEDOT:PSS onde observa-se somente uma longa faixa de redução entre 0,7 V e -0,9 V e uma faixa de oxidação que se inicia em -1,5 V.

Figura 55 - Voltamogramas cíclicos do ECD com a configuração de vidro|ITO|PEDOT|HPC:PSS|CeO₂-TiO₂|ITO|vidro.

As medidas de cronocoulometria são apresentadas na Figura 56. Como já relatado para os outros ECDs deste trabalho observa-se, que com o aumento de tempo da aplicação do potencial de -2,0 V, ocorre um incremento na inserção de carga de $-1,7 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s evoluindo para $-3,5 \text{ mC/cm}^2$ em 60 s.

Figura 56 - Evolução da densidade de carga do ECD com configuração ITO|PEDOT:PSS|HPC|CeO₂-TiO₂|ITO durante o processo de inserção e extração.

Os espectros de UV-Vis mostrado na Figura 57 foram obtidos para verificar a variação de cor com o aumento do tempo de inserção de carga aplicando o potencial -2,0 V. Pode-se observar que a variação de cor dobra de 10% para 20% em 638 nm com o aumento do tempo de inserção de carga de 15 s para 60 s. Além disso, o ECD se apresenta reversível em relação a variação de cor, isto é comprovado com as curvas de transmitância coincidirem com a curva antes de colorir.

Figura 57 - Espectros de transmitância do ECD com configuração ITO|PEDOT:PSS|HPC|CeO₂-TiO₂|ITO.

A variação da transmitância, ΔT obtido para o ECD com a composição de PEDOT:PSS|HPC é menor do que o exibido para o ECD contendo trióxido de tungstênio como a camada eletrocromica (WO_3 |HPC) que apresenta valor de $\Delta T=29\%$ em 60 s. Contudo, em compensação o potencial utilizado no PEDOT:PSS foi mais baixo, sendo de -2,0 V/ +1,2 V ao invés de -2,8 V/ 2,0 V utilizado para o ECD com WO_3 .

Os ciclos cronoamperométricos no intervalo de potenciais de -2,0 e 1,2 V, repetidos a cada 30 s, foram feitos para verificar a estabilidade do dispositivo com a configuração de vidro|ITO|PEDOT:PSS|HPC| CeO_2 - TiO_2 |ITO|vidro registrando-se a densidade de corrente em função do tempo (Figura 58a). Após a aplicação de potencial de -2,0 V foi observada a corrente catódica, que se tornou estável com o tempo, assim como a corrente anódica no potencial +1,2 V.

Medidas de tempo resposta (τ), Figura 58b, foram realizadas pela técnica de cronoabsorimetria, i.e., medidas simultâneas de saltos duplos de potencial e transmitância em função do tempo em segundos.^{156,157}

Utilizando esta associação de técnicas torna-se possível obter informações como, por exemplo, variação de cor, estabilidade do ECD ao longo do tempo, além do tempo resposta (τ).

Figura 58 – (a) Gráfico de I (mA/cm^2) em função do tempo para ciclos cronoamperométricos de 30 s e potenciais de -2,0 e 1,2 V por 11 ciclos. (b) Cronoabsorimetria para o ECD com configuração ITO|PEDOT:PSS|HPC| CeO_2 - TiO_2 |ITO, monitorado a 638 nm.

Segundo Quintanilha et al.¹⁵⁸ não há critérios específicos para se determinar (τ), sendo esse podendo ser definido pela variação total da transmitância ou por uma fração desta. Muitos trabalhos calculam τ como o tempo necessário para a alteração de 2/3 da variação total do contraste óptico. Sendo assim o τ para este ECD é de 7 segundos na aplicação de potenciais positivos, e quando o potencial é invertido, o tempo de resposta diminui para 1 segundo.

A variação de cor obtida do resultado apresentado na Figura 58 b é menor do que a apresentada na Figura 59, isso ocorre por que o ECD é quase reversível, e após vários testes de coloração e descoloração a variação de cor diminui.

O teste de memória em circuito aberto mostrado na Figura 59, mostra que após a aplicação de -2,0 V por 40 s, a transmitância diminui 10%, então o potencial é desligado e a transmitância é monitorada por 260 s revelando um aumento de 2 %.

Figura 59 – Transmitância em função do tempo em circuito aberto do ECD com configuração de ITO|PEDOT:PSS|HPC|CeO₂-TiO₂|ITO.

Após o desligamento da aplicação do potencial (-2,0 V), pode-se observar na Figura 59 uma taxa de descoloração de 0,01 %/s. Extrapolando esse valor temos que o ECD vai demorar 3 horas e 40 minutos para descolorir, retornando ao estado inicial. Este pode ser considerado um bom valor, quando comparado com o apresentado por Kobayashi et al.¹⁵⁹, que reporta o alcance de uma absorbância de 0 após 80 s para ECD flexível com eletrólitos gel de PVB. Contudo, precisa ressaltar que a configuração dos dispositivos comparados é bem diferente e não foram encontrados sistemas parecidos na literatura.

Foram realizados testes opto-eletróquímicos com ECD com o eletrólito a base de HPC, alterando a camada do contra eletrodo para o filme fino de azul da Prússia (PB) obtido por eletrodeposição no tempo de 300s.

Na Figura 60 verificamos um comportamento diferente do que o apresentado pelos outros ECDs, que é a densidade de carga inserida menor do que a extraída. Nesse ponto, precisa ressaltar que o PB é também um material eletrocromico, sendo colorido nos potenciais anódicos¹⁶⁰. Além

disso, observa-se que a inserção de carga não aumenta linearmente com o tempo de aplicação do potencial, como por exemplo, após 60 s de aplicação do potencial obteve-se o aumento da densidade de carga somente até 11 s, se mantendo a mesma após esse tempo.

Figura 60 - Evolução da densidade de carga do ECD com configuração ITO|WO₃|HPC|PB_{300s}|ITO durante o processo de inserção e extração.

Os voltamogramas do ECD com configuração vidro|ITO|WO₃|HPC|PB_{300s}|ITO|vidro mostrados na Figura 61 apresentaram picos redox que são deslocados com o aumento da velocidade de varredura. Isto se deve ao fato de que os íons podem não ser capazes de alcançar a superfície do eletrodo rápido o suficiente devido a vários fatores, incluindo a viscosidade e a condutividade dos eletrólitos.¹⁶¹

Os picos catódicos e anódicos estão localizados praticamente no mesmo potencial, i.e., 0,4 e 0,9 respectivamente. Isso indica que as reações redox no ECD são quase reversíveis, que pode ser confirmado pelos espectros de transmitância da Figura 62, apesar da cronocoulometria não apresentar boa reversibilidade.

Figura 61 - Voltamogramas cíclicos do ECD com configuração vidro|ITO|WO₃|HPC|PB_{300s}|ITO|vidro.

A Figura 62 exibe a mudança na transmissão espectral após a inserção de carga nos tempos de 15, 30 e 60 s. Obteve-se o maior valor de $\Delta T_{650\text{nm}} = 19\%$ para 60 s em 650 nm e 22 % em 550 nm.

Figura 62 - Espectros de transmitância do ECD com configuração $\text{WO}_3|\text{HPC}|\text{PB}_{300\text{s}}$.

4.5.7 Poli(vinil butirato) – PVB

Continuando a busca de eletrólitos poliméricos não aquosos para os ECDs, uma vez que os dispositivos eletroquímicos são sensíveis à água, sugeriu-se utilizar um polímero sintético e comercial insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos.

O PVB é utilizado na fabricação de vidros laminados para veículos, com o objetivo de blindagem dos mesmos. Isso é devido à característica de interagir fortemente com o vidro, devido às ligações secundárias. Além disso, o PVB apresenta um alto valor de transmitância na região do ultravioleta e visível, é tenaz e possui uma boa flexibilidade. O PVB é também capaz de formar membranas incolores e transparentes a partir das suas soluções com diferentes sais de lítio.

Foram preparados dois ECDs a base de PVB com diferentes sais de lítio. A Tabela 11 apresenta a composição do ECD, os potenciais utilizados nas medidas eletroquímicas e os resultados de carga inserida, pico catódico e variação de transmitância.

Tabela 11 - Resultados de carga inserida, pico catódico e variação de transmitância dos dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de PVB.

Eletrólito	Camada eletrocromica e Contra eletrodo	Potencial (V)	Q_{ins} (mC/cm ²)	Pico catódico (V)	ΔT (%)
1 g PVB 0,3g LiBF ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,0/+1,8 (30 s) -2,5/+2,0 (30 s) -3,5/+3,0 (30 s)	Não apresentou respostas eletroquímicas		
1 g PVB 0,4g LiClO ₄	WO ₃ /CeO ₂ -TiO ₂	-2,5/ +2,0 (15 s) -2,5/ +2,0 (30 s)	-2,5 -6,1	-1,25	17

Os ECDs com eletrólitos PVB/LiBF₄ não apresentaram coloração, já com a mistura PVB/LiClO₄ obteve-se valores de $\Delta T=17$ %. Esses valores são melhores do que $\Delta T=10,5$ % (-2,0/+1,5 V em 15 s/15 s) apresentados por Sentanin.⁵⁹

No voltamograma cíclico do ECD com configuração ITO|WO₃|PVB-LiClO₄|CeO₂-TiO₂|ITO (Figura 63) observa-se um pico catódico centrado em -1,25 V e dois picos anódicos um em -0,5 V e outro em -0,5 V. O potencial utilizado foi de -2,5 /+2,0 V e a velocidade de varredura de 100 mV/s.

Como discutido anteriormente o aparecimento do segundo pico anódico pode indicar uma reação irreversível ocorrida no contra eletrodo diminuindo a quantidade de ciclos de coloração e descoloração deste ECD.

Os resultados de cronocoulometria do ECD com configuração ITO|WO₃|PVB-LiClO₄|CeO₂-TiO₂|ITO (Figura 64) também evidenciam que não é extraída toda a carga inserida, independente do tempo de inserção.

Na Figura 64 observa-se que com o aumento do tempo de inserção de 15 s para 30 s, aumenta a inserção de carga de -0,7 mC/cm² para -1,2 mC/cm², respectivamente. Esses valores são menores do que -5,5 mC/cm², apresentado na literatura¹⁶⁰ para os ECDs com configuração ITO|PB|PVB-LiI/I₂|CeO₂-TiO₂|ITO. Novamente, neste ponto precisa mencionar que a comparação entre os diversos dispositivos eletrocromicos descritos na literatura científica é bastante complicada uma vez que os mesmos possuem diferentes composições. Nesse caso, a diferença consiste tanto no filme eletrocromico quanto no sal usado. Portanto, a diferença em quantidade de carga inserida pode ser devida tanto ao sal quanto à compatibilidade de camada eletrocromica com o eletrólito. A diferença do sal consiste mais no contra íon já que o cátion de lítio foi presente nos dois sistemas contudo, o raio iônico dos dois contra íons é similar sendo, que para I⁻ é de 0,220 nm¹⁶² e do ClO₄⁻ é 0,226 nm¹⁶³. Para lembrar, enquanto o WO₃ muda de coloração para o azul nos potenciais catódicos o azul da Prússia nos potenciais anódicos.

Figura 63 - Voltamograma cíclico do ECD com configuração vidro|ITO|WO₃|PVB(LiClO₄)|CeO₂-TiO₂|ITO|vidro.

Figura 64 - Evolução da densidade de carga do ECD com configuração vidro|ITO|WO₃|PVB(LiClO₄)|CeO₂-TiO₂|ITO|vidro durante o processo de inserção e extração.

4.5.8 PVdF-HFP

Com o objetivo de verificar o desempenho das membranas de PVdF-HFP foram preparados e caracterizados pequenos dispositivos com a configuração vidro|ITO|WO₃|PVdF-HFP/LiClO₄|CeO₂-TiO₂|ITO|vidro.

A resposta da densidade de carga foi obtida pelas medidas de cronocoulometria utilizando os potenciais de -2,5/+1,5 V no intervalo de tempo 30 /30 s e 60/60 s (Figura 65). A partir destas medidas, pode-se verificar que no tempo de 30 s obtém-se uma inserção de carga de -2,8 mC/cm², e aumentando o tempo para 60 s ocorre um incremento da quantidade de carga inserida para -3,3 mC/cm². Estes valores são superiores aos obtidos por Alves et al.⁸⁵ de -0,2 mC/cm² em 15 s com mesmo potencial para os eletrólitos a base de gelatina Zn(CF₃SO₃)₂. Observa-se, que a extração de carga é mais rápida que a inserção de carga, ocorrendo à descoloração em 9 s. A variação de transmitância $\Delta T = 24\%$ em 633nm (60/60s).

Figura 65 - Cronocoulometria do ECD com a configuração de ITO|WO₃|PVdF-HFP(LiClO₄)|CeO₂-TiO₂|ITO com aplicação de potencial -2,5 V/ +1,5 V nos tempos 30 s e 60 s.

A Figura 66 mostra a variação da cronoamperometria e cronocoulometria em função do tempo durante intervalos de potencial repetidos de 15 s entre -2,5 V e 1,5 V, do ECD com eletrólito a base de PVdF-HPD. Após a aplicação de -2,5 V foi observada a corrente catódica, que é constante com o tempo.

Figura 66 - Gráfico de cronocoulometria e cronoamperometria em função do tempo para ciclos de 15 s e potenciais de -2,5/ 1,5 V dos ECDs com eletrólito de PVdF-HFP e LiClO_4 .

Os resultados de voltametria cíclica para o ECD com configuração $\text{ITO}|\text{WO}_3|\text{PVdF-HFP-LiClO}_4|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2|\text{ITO}$ são apresentados na Figura 67. Foram registrados voltamogramas em diferentes velocidades de varredura de 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV/s na faixa de potencial de 1,5 V a -2,5 V.

Observam-se na Figura 67 dois picos bem definidos de par redox quasi-reversível¹⁵ um anódico em torno de -0,1 V e um catódico em 1,2 V referente ao Li^+ . A densidade de corrente catódica alcança o valor de $-0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a -1,2 V para a maior velocidade de varredura e anódica $0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ em 500 mV/s .

Com a variação da velocidade de varredura observa-se, que os picos anódicos se deslocam para valores de potenciais mais positivos, e ocorre um incremento na densidade de corrente de $-0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (20 mV/s) para $-0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (500 mV/s) em -1,2 V, como já observado e discutido nos ECDs anteriores.

O processo de redução que ocorre em -1,2 V modifica a coloração do dispositivo de transparente para azul, e o processo de oxidação que inicia-se em -1,0 V chegando ao valor máximo do pico em -0,1 V descolore o dispositivo tornando transparente.

Em um processo reversível, a corrente de pico, tanto anódico quanto catódico, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, é linear.¹⁵ No presente estudo observa-se, na Figura 68 que a relação não é totalmente linear, por isso é classificado como um sistema quase reversível.

Figura 67 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura do ECD com configuração ITO|WO₃|PVdF-HFP-LiClO₄|CeO₂-TiO₂|ITO.

Figura 68 - Valores de corrente anódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do ECD com configuração ITO|WO₃|PVdF-HFP-LiClO₄|CeO₂-TiO₂|ITO.

Essas informações corroboram com a Figura 69 que a condutividade máxima de $1,7 \times 10^{-4}$ S/cm é no potencial -0,5 V indicando que o processo de oxidação ocorreu e que o eletrólito chegou ao máximo de sua condutividade quando o WO₃ está na forma oxidada, quando a condutividade começa a cair isso significa, que o WO₃ está voltando para a forma reduzida. Arof et al.¹⁶⁴ reportou o mesmo valor de condutividade para eletrólitos PVdF-HFP-NaI, e Saikia et al.¹²⁶ reportou o valor de condutividade máxima de $7,5 \times 10^{-3}$ S/cm para o eletrólito com a composição de 25 % PVdF-HFP, 60 % (PC+DEC) e 15% LiClO₄.

Figura 69 - Gráficos (a) condutividade (S/cm) *versus* potencial (V) do ECD com configuração ITO|WO₃|PVdF-HFP (LiClO₄)|CeO₂-TiO₂|ITO.

8 CONCLUSÕES

O processo sol-gel para obtenção dos filmes finos de WO_3 , MoO_3 e PEDOT:PSS mostrou resultados satisfatórios em relação às propriedades oxirredução destes filmes.

O filme de WO_3 com 140 nm de espessura foi preparado com sucesso por meio do método eletrogalvanostático. Os difratogramas de raios-X revelaram a natureza amorfa dos filmes. As imagens de MEV e AFM confirmaram a presença de pontos de nucleação e uma superfície com 16,7 nm de rugosidade. Verificou-se que os filmes preparados por este método têm propriedades eletrocrômicas reversíveis durante 3.000 ciclos cronoamperométricos durante a comutação entre a cor azul e transparente, e 61 % de diferença de transmitância a $\lambda=633$ nm. A partir das medidas opto-eletroquímicas a eficiência de coloração obtida foi $\eta = 11 \text{ cm}^2/\text{C}$. Com base nestas propriedades, verificou-se que os filmes finos de WO_3 preparados por método sol-gel e depositados galvanostaticamente mostraram-se muito promissores para aplicações em dispositivos opto-eletroquímicos.

Os filmes eletrocrômicos de PEDOT:PSS foram obtidos através do processo sol-gel pela técnica de *dip-coating* de uma camada e apresentaram espessura de 460 nm com variação de transmitância em torno de 50 % em $\lambda=638$ nm.

Os filmes finos de MoO_3 foram preparados pelo processo de sol-gel e pela técnica de *spin-coating* e apresentaram propriedades eletrocrômicas satisfatórias. Obteve-se valor de densidade de carga de $26 \text{ mC}/\text{cm}^2$ e uma mudança de coloração/descoloração de 42 % em $\lambda=633$ nm.

Os filmes de PEDOT:PSS e MoO_3 , também se apresentaram promissores para aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

O ECD com a configuração de $\text{WO}_3/\text{HPC}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ contendo o filme de WO_3 depositado com a corrente de -0,45 mA por 600 s (tipo W1) e eletrólito sólido a base de hidroxipropilcelulose apresentou propriedades ópticas satisfatórias, com transmissão em torno de 59 % no estado descolorido e 30 % no estado colorido em $\lambda=633$ nm, apresentando assim uma variação de transmitância máxima em torno de 29 %.

O ECD com configuração PEDOT:PSS|HPC| $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou valores inferiores na variação de transmitância em relação ao ECD com configuração de $\text{WO}_3/\text{HPC}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, sendo o valor máximo de $\Delta T=20$ % em 60 s. Este valor pode ser considerado bom para dispositivos eletrocrômicos e, apesar do ΔT ser menor do que para a janela com filme eletrocrômico de WO_3 o eletrólito se tornou mais estável nesta configuração, pois se utilizou um potencial menor para a variação de cor.

O ECD com configuração $\text{WO}_3|\text{GGLA-PVP-NHS}|\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com glicerol apresentou boa estabilidade durante 5.500 ciclos, com $\Delta T=16\%$ em $\lambda=633\text{ nm}$.

Da análise geral do estudo efetuado pode ser concluir que os dispositivos eletrocromicos com eletrólitos na forma de membranas a base de polímeros naturais são promissores para serem considerados em futuras aplicações práticas.

Referência Bibliográfica

- [1] LAMPERT, C. M.; GRANDPVIST, C. G. **Large-area chromogenics**: materials and devices for transmittance control. Washington: Society of Photo Optical, 1990. 606p.
- [2] 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.
- [3] DIESBACH (1704). In: **Gmelin, Handbuch der norganischen chemie**. Frankfurt: Deutsche Chemische Gesellschaft, 1930. v. 59, p. 671.
- [4] BERZELIUS, J. J.; HISINGER, W. **Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogie**. Estocolmo: Nordstrom, 1815. v. 4, p. 293.
- [5] KOBOSEW, N.; NEKRASSOW, N. I. Formation of free hydrogen atoms in the cathode polarisation of metals. **Chemie**, v. 36, p. 529-544, 1930.
- [6] BRIMM, E. O.; BRANTLEY, J. C.; LORENZ, J. H.; JELLINEK, M. H. Sodium and potassium tungsten bronzes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5427-5432, 1951.
- [7] AEGERTER, M. A.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; ATIK, M. Electrochromism in materials prepared by sol-gel process. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 8, p. 689-696, 1997.
- [8] PLATT, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field **Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 862-863, 1961.
- [9] DEB, S. K. A novel electrophotographic system. **Applied Optics**, v. 3, p. 192-195, 1969.
- [10] DEB, S. K.; CHOPOORI, J. A. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 13, p. 4818-4825, 1966.
- [11] DEB, S. K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin-films of tungsten oxide. **Philosophical Magazine**, v. 27, n. 4, p. 801-822, 1973.

- [12] LAMPERT, C. M. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 11, p. 1-27, 1984.
- [13] MORTIMER, R. J. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 147, 1997.
- [14] DOMINGUES, S. H. **Estudo dos materiais eletrocromicos: poli(3-octiltiofeno) e óxido de tungstênio**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) -Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [15] MONK, P. M. S.; MONTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism and electrochromic devices**. Cambridge: Cambridge University, 2007. 504p.
- [16] DHANASANKAR, M.; PURUSHOTHAMAN, K. K.; MURALIDHARAN, G. Effect of tungsten on the electrochromic behaviour of sol-gel dip coated molybdenum oxide thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 542-545, 2010.
- [17] GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 1-15.
- [18] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for electrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21-22, p. 2329-2334, 2011.
- [19] GRANQVIST, C. G. Solar energy materials. **Advanced Materials**, v. 15, n. 21, p. 1789-1803, 2003.
- [20] HEMBERG, A.; KONSTANTINIDIS, S.; VIVILLE, P.; RENAUX, F.; DAUCHOT, J. P.; LLOBET, E.; SNYDERS, R. Effect of the thickness of reactively sputtered WO₃ submicron thin films used for NO₂ detection. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 171, p. 18-24, 2012.
- [21] SONE, B. T.; SITHOLE, J.; BUCHER, R.; MLONDO, S. N.; RAMONTJA, J.; RAY, S. S.; IWUOHA, E.; MAAZA, M. Synthesis and structural characterization of tungsten trioxide nanoplatelet-containing thin films prepared by Aqueous Chemical Growth. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 164-170, 2012.
- [22] AI, M. Activity of WO₃-based mixed-oxide catalysts. 1. Acidic properties of WO₃-based catalysts and correlation with catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 49, n. 3, p. 305-312, 1977.
- [23] GONZALEZ-BORRERO, P. P.; SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; BALDISSERA, G.; PERSSON, C.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.; DA SILVA, A. F.

Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 6, p. 061909, 2010.

[24]DEB, S. K. Applied optics supply. **Optical Society of America**, v. 3, p. 1, 1969.

[25]SONMEZ, G.; SHEN, C. K. F.; RUBIN, Y.; WUDL, F. A red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): the dawning of the PECD era. **Angewandte Chemie**, v. 116, n. 12, p. 1524-1528, 2004.

[26]ROUXINOL, F. P. M. **Estudo do processo de deposição e propriedades de filmes de óxido de tungstênio obtidos por uma nova técnica de deposição**. 2003. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) -Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

[27]CHENG, K. H.; JACOBSON, A. J.; WHITTINGHAM, M. S. Hexagonal tungsten trioxide and its intercalation chemistry. **Solid State Ionics**, v. 5, p. 355-358, 1981.

[28]MONTANARI, B. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de WO₃. Propriedades e aplicações**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) -Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

[29]TANISAKI, S. On the phase transition of tungsten trioxide below room temperatura. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 15, n. 4, p. 566-573, 1960.

[30]SALJE, E. K. H. R., S.; POBELL, F.; MORRIS, D.; KNIGHT, K. S.; HERRMANNSDORFER, T.; DOVE, M. T. Crystal structure and paramagnetic behaviour of epsilon-WO_{3-x}. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 31, p. 6563-6577, 1997.

[31]WOODWARD, P. M. S., A. W.; VOGT, T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 10, p. 1305-1315, 1995.

[32]LOOPSTRA, B. O. R., H. M. Further refinement of structure of WO₃. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. B25, n. 7, p. 1420-1421, 1969.

[33]KEHL, W. L. H., R. G.; WAHL, D. The structure of tetragonal tungsten trioxide. **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 2, p. 212-215, 1952.

[34]COSTA, E. **Preparação e Caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂**. 1998. 83f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) -Escola de Engenharia de São Carlos - Instituto de Física de São Carlos - Instituto de Química de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 1998.

- [35]MELO, L. D. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura.** . 2001. 81f. Dissertação (Mestrado em Física) -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [36]SU, L.; XIAO, Z.; LU, Z. All solid-state electrochromic window of electrodeposited WO₃ and prussian blue film with PVC gel electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 320, p. 285-289, 1998
- [37]MEULENKAMP, E. A. Mechanism of WO₃ electrodeposition from peroxy-tungstate solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1664-1671, 1997.
- [38]MADHAVI, V.; KONDAIAH, P.; HUSSAIN, O. M.; UTHANNA, S. Structural, optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered WO₃ thin films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 454, p. 141-147, 2014.
- [39]RIGHETTONI, M.; PRATSINIS, S. E. Annealing dynamics of WO₃ by in situ XRD. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 199-204, 2014.
- [40]DIMITROVA, Z.; GOGOVA, D. On the structure, stress and optical properties of CVD tungsten oxide films. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 333-340, 2005.
- [41]CHEN, W.-H.; NAYAK, P. K.; LIN, H.-T.; CHANG, M.-P.; HUANG, J.-L. Synthesis of nanostructured tungsten carbide via metal-organic chemical vapor deposition and carburization process. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 44-48, 2014.
- [42]REGRAGUI, M.; ADDOU, M.; OUTZOURHIT, A.; BERNEDE, J. C.; IDRISSE, E. E.; BENSEDDIK, E.; KACHOUANE, A. Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films. **Thin Solid Films**, v. 358, n. 1-2, p. 40-45, 2000.
- [43]BRINKER, C. J. S. G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** San Diego: Academic Press, 1990. 908p.
- [44]DEEPA, M.; KAR, M.; AGNIHOTRY, S. A. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance. **Thin Solid Films**, v. 468, n. 1-2, p. 32-42, 2004.
- [45]DEEPA, M.; SRIVASTAVA, A. K.; SINGH, S.; AGNIHOTRY, S. A. Structure-property correlation of nanostructured WO₃ thin films produced by electrodeposition. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 9, p. 2576-2585, 2004.
- [46]HAHN, B. P.; STEVENSON, K. J. Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum-rhenium oxides. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 2, p. 6917-6925, 2010.

- [47]BOLINK, H. J.; CORONADO, E.; OROZCO, J.; SESSOLO, M. Efficient polymer light-emitting diode using air-stable metal oxides as electrodes. **Advanced Materials**, v. 21, n. 1, p. 79-82, 2009.
- [48]LEMOES, M. J. R.; ANDRADE, J. ; CARREÑO, N. L. V. ; AVELLANEDA, C. O. Filmes finos sol-gel de MoO₃. In: CIC CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20., 2011, Pelotas. **Anais...** Rio Grande do Sul. UFPel, 2011. p.105.
- [49]FERREIRA, F. F. **Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos**. 1998. 145f. Dissertação (Mestrado em Física) -Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- [50]SPEVACK, P. A.; MCINTYRE, N. S. A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 1. Calcination and reduction studies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 97, n. 42, p. 11020-11030, 1993.
- [51]JULIEN, C.; KHELFA, A.; HUSSAIN, O. M.; NAZRI, G. A. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 156, n. 3, p. 235-244, 1995.
- [52]TSUMURA, T.; INAGAKI, M. Lithium insertion/extraction reaction on crystalline MoO₃. **Solid State Ionics**, v. 104, n. 3-4, p. 183-189, 1997.
- [53]DEB, S. K. Physical Properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. **Proceedings the Royal of Society Lond A**, v. 304, n. 1477, p. 211-231, 1968.
- [54]GESARI, S.; IRIGOYEN, B.; JUAN, A. Estudio estructural del MoO₃ y sus planos cristalinos. **Quimica Nova**, v. 20, n. 1, p. 99-102, 1997.
- [55]CORÀ, F.; PATEL, A.; HARRISON, N. M.; ROETTI, C.; CATLOW, C. R. A. An ab-initio Hartree-Fock study of α-MoO₃. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 959-967, 1997.
- [56]STOYANOVA, A.; IORDANOVA, R.; MANCHEVA, M.; DIMITRIEV, Y. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and H₂O₂. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 11, n. 8, p. 1127-1131, 2009.

- [57]ALCÁZAR, J. C. B. **Preparação e caracterização de filmes finos eletrocromicos de MoO₃ pelo processo sol-gel**. 2013. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.
- [58]MIYATA, N.; SUZUKI, T.; OHYAMA, R. Physical properties of evaporated molybdenum oxide films. **Thin Solid Films**, v. 281-282, n. 1-2, p. 218-222, 1996.
- [59]RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; SILVA, M. M.; PAWLICKA, A. Agar-based gel electrolyte for electrochromic devices application. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n. 1, p. 264, 2012.
- [60]IVANOVA, T.; GESHEVA, K. A.; POPKIROV, G.; GANCHEV, M.; TZVETKOVA, E. Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃.WO₃ films and their application in electrochromic devices. . **Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 119, n. 3, p. 232-239, 2005.
- [61]SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A.; GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. **Thin Solid Films**, v. 302, n. 1-2, p. 66-70, 1997.
- [62]YAO, D. D.; OU, J. Z.; LATHAM, K.; ZHUIYKOV, S.; O'MULLANE, A. P.; KALANTAR-ZADEH, K. Electrodeposited a- and b-phase MoO₃ films and investigation of their gasochromic properties. **Crystal Growth Design**, v. 12, n. 4, p. 1865-1870, 2012.
- [63]DHANASANKAR, M.; PURUSHOTHAMAN, K. K.; MURALIDHARAN, G. Enhanced electrochromism in cerium doped molybdenum oxide thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1969-1972, 2010.
- [64]CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- [65]FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p. 13-18, 2000.
- [66]JAWAHARLAL NEHRU CENTRE FOR ADVANCED SCIENTIFIC RESEARCH (JNCASR). **Material aspects of PEDOT:PSS**. 2010. Disponível em: < www.jncasr.ac.in/shruti/chapter2.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2013.
- [67]LOUWET, F.; GROENENDAAL, L.; DHAEN, J.; MANCA, J.; VAN LUPPEN, J.; VERDONCK, E.; LEENDERS, L. PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 135–136, p. 115-117, 2003.

[68]NEVES, S.; SANTOS, R. F.; GAZOTTI, W. A.; POLO FONSECA, C. Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers. **Thin Solid Films**, v. 460, n. 1–2, p. 300-305, 2004.

[69]SIGMA-ALDRICH. **Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)**. 2010. Disponível em: <
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=pt®ion=BR> > Acesso em:
 14 out. , 2014.

[70]SUN, J.; GERBERICH, W. W.; FRANCIS, L. F. Transparent, conductive polymer blend coatings from latex-based dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 2, p. 115-121, 2007.

[71]KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 21, p. 2077-2088, 2005.

[72]KAWAHARAA, J.; ERSMANA, P. A.; ENGQUIST, I.; BERGGRENC, M. Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays. **Organic Electronics**, v. 13, n. 3, p. 469-474, 2012.

[73]CARDOSO, W. S. L., C.; DE PAOLI, M.-A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.

[74]CORPORATION, G. **Aerospace overview**. 2009. Disponível em: <
<http://www.gentex.com/aerospace/aerospace-overview> > Acesso em: 11 jun. 2013.

[75]PANTALONI, S.; PASSERINI, S.; SCROSATI, B. Solid-state thermoelectrochromic display. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, n. 3, p. 753-755, 1987.

[76]BRAZIER, A.; APPETECCHI, G. B.; PASSERINI, S.; VUK, A. S.; OREL, B.; DONSANTI, F.; DECKER, F. Ionic liquids in electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 14, p. 4792-4797, 2007.

[77]SCHWENDEMAN, I.; HWANG, J.; WELSH, D. M.; TANNER, D. B.; REYNOLDS, J. R. Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 634-637, 2001.

[78]TUNG, T.-S.; HO, K.-C. Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian blue. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 4, p. 521-537, 2006.

- [79]HUANG, L.-M.; CHEN, C.-H.; WEN, T.-C. Development and characterization of flexible electrochromic devices based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid). **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5858-5863, 2006.
- [80]AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. F.; AL-KAHLOUT, A.; HEUSING, S.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 2, p. 228-233, 2008.
- [81]MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 131-137, 1998.
- [82]AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 335, n. 1-2, p. 245-248, 1998.
- [83]BAUDRY, P.; RODRIGUES, A. C. M.; AEGERTER, M. A.; BULHOES, L. O. Dip-coated TiO₂.CeO₂ films as transparent counterelectrode for transmissive electrochromic devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 319-322, 1990.
- [84]NOOR, I. S. M.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; DJURADO, D.; CLARO NETO, S.; PAWLICKA, A. Characteristics of gellan gum-LiCF₃SO₃ polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 225, n. 4, p. 649-653, 2012.
- [85]ALVES, R. D.; RODRIGUES, L. C.; ANDRADE, J. R.; FERNANDES, M.; PINTO, J. V.; PEREIRA, L.; PAWLICKA, A.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E.; BERMUDEZ, V. Z.; SILVA, M. M. Gelatin/zn(CF₃SO₃)₂ polymer electrolytes for electrochromic devices. **Electroanalysis**, v. 25, n. 2, p. 1483-1490, 2013.
- [86]ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.
- [87]PRZYLUSKI, J.; WIECZOREK, W.; FLORJANCZYK, Z. **Conducting polymers -transport phenomena**. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications Ltd, 1993. v. 140-142, p.180-181.
- [88]OREL, B.; KRASOVEC, U. O.; MACEK, M.; SVEGL, F.; STANGAR, U. L. Comparative studies of "all sol-gel" electrochromic devices with optically passive counter-electrode films, ormolyte Li⁺ ionconductor and WO₃ or Nb₂O₅ electrochromic films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 56, n. 3-4, p. 343-373, 1999.
- [89]REICHMAN, B.; BARD, A. J. Electrochromic process at WO₃ electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic-oxidation of W. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n. 4, p. 583-591, 1979.

- [90]BUSCA, G. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 5366-5410, 2007.
- [91]DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FIGLARZ, M. Infrared and Raman-study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·XH₂O tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 235-247, 1987.
- [92]YAMADA, S.; YOSHIDA, S.; KITAO, M. Infrared-absorption of colored and bleached films of tungsten-oxide. **Solid State Ionics**, v. 40-1, p. 487-490, 1990.
- [93]YOSHIIKE, N.; KONDO, S. Electrochemical properties of WO₃·X(H₂O).2. The influence of chystallization as hydration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 131, n. 4, p. 809-812, 1984.
- [94]WHITE, R. E. **Handbook of industrial infrared analysis**. New York: Springer, 1995. 440 p.
- [95]OREL, B.; GROSELJ, N.; KRASOVEC, U. O.; JESE, R.; GEORG, A. IR spectroscopic investigations of gasochromic and electrochromic sol-gel - Derived peroxotungstic acid/ormosil composite and crystalline WO₃ films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 5-22, 2002.
- [96]BADILESCU, S.; MINH-HA, N.; BADER, G.; ASHRIT, P. V.; GIROUARD, F. E.; TRUONG, V.-V. Structure and infrared spectra of sol—gel derived tungsten oxide thin films. **Journal of Molecular Structure**, v. 297, p. 393-400, 1993.
- [97]HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of electrodeposited WO₃ films and its application to electrochemical wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4181-4188, 2002.
- [98]GRIFFITH, W. P.; WICKINS, T. D. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part VI. Vibrational spectra and structure. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, v. 1, p. 397-400, 1968.
- [99]BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GIMENEZ-ROMERO, D.; SETTI, G. O.; FARIA, R. C.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; GARCIA-JARENO, J. J.; VICENTE, F. Synchrotron structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates containing K(+): A revisited analysis of electrochemical redox. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 34, p. 13264-13271, 2008.

[100]QUINTANILHA, R. C. **Montagem de um dispositivo eletrocromico constituído por poli(o-metoxianilina) e óxido de tungstênio**. 2010. 78f. Dissertação (Mestrado - Ciências Exatas) - Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

[101]HEUSING, S. A., M. A. IN: APARICIO, M.; JITIANU, A.; KLEIN, L. C. **Sol-gel processing for conventional and alternative energy**. Boston: Springer, 2012. 397p.

[102]DEEPA, M.; SRIVASTAVA, A. K.; SHARMA, S. N.; GOVIND; SHIVAPRASAD, S. M. Microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide thin films produced by surfactant mediated electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2342-2352, 2008.

[103]MONTEIRO, A.; COSTA, M. F.; ALMEIDA, B.; TEIXEIRA, V.; GAGO, J.; ROMAN, E. Structural and optical characterization of WO₃ deposited on glass and ITO. **Vacuum**, v. 64, n. 3-4, p. 287-291, 2002.

[104]SIVAKUMAR, R.; GOPALAKRISHNAN, R.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and characterization of electron beam evaporated WO₃ thin films. **Optical Materials**, v. 29, n. 6, p. 679-687, 2007.

[105]KUDO, T. A new heteropolyacid with carbon as a heteroatom in a kegglin-like structure. **Nature**, v. 312, n. 5994, p. 537-538, 1984.

[106]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, n. 4, p. 371-386, 1993.

[107]CADILLO, F. R. **Microestruturas em filmes finos de WO₃ - aplicações em microbaterias**. 2007. 134f. Tese (Doutorado) -Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

[108]LIN, Y. S.; TSAI, T. H.; LU, W. H.; SHIE, B. S. Lithium electrochromic properties of atmospheric pressure plasma jet-synthesized tungsten/molybdenum-mixed oxide films for flexible electrochromic device. **Ionics**, v. 20, n. 8, p. 1163-1174, 2014.

[109] KALAGI, S.S.; MALI, S.S.; DALAVI, D.S.; INAMDAR,A.I.; IM, H.; PATIL, P.S. Transmission attenuation and chromic contrast characterization of R.F. sputtered WO₃ thin films for electrochromic device applications. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 501-508, 2012.

[110]WOOLLAM, J. A. **Ellipsometry solutions**. 2014. Disponível em: < http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html > Acesso em: 14 out. 2013.

- [111]CAI, G. F.; TU, J. P.; ZHOU, D.; ZHANG, J. H.; WANG, X. L.; GU, C. D. Dual electrochromic film based on WO₃/polyaniline core/shell nanowire array. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 51-58, 2014.
- [112]MORE, A. J.; PATIL, R. S.; DALAVI, D. S.; MALI, S. S.; HONG, C. K.; GANG, M. G.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smart window application. **Materials Letters**, v. 134, p. 298-301, 2014.
- [113]LEE, S. H.; CHEONG, H. M.; TRACY, C. E.; MASCARENHAS, A.; CZANDERNA, A. W.; DEB, S. K. Electrochromic coloration efficiency of a-WO₃-y thin films as a function of oxygen deficiency. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 11, p. 1541-1543, 1999.
- [114]CHENG, G. P.; JIANG, Y. M.; CHEN, Y. L.; YANG, S. Y.; HE, S. G.; LIANG, H.; DUAN, X. W. Combined effects of pectic enzymes on the degradation of pectin polysaccharides of banana fruit. **Pakistan Journal of Botany**, v. 43, n. 3, p. 1501-1506, 2011.
- [115]ARMAND, M.; DALARD, F.; DEROO, D.; MOULIOM, C. Modeling the voltammetric study of intercalation in a host structure - application to lithium intercalation in RUO₂. **Solid State Ionics**, v. 15, n. 3, p. 205-210, 1985.
- [116]FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p. 391-433
- [117]RIO, P. **Fundamento da colorimetria**. 2012. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.PDF> Acesso em: 23 ago. 2014.
- [118]DALAVI, D. S.; KALAGI, S. S.; MALI, S. S.; MORE, A. J.; PATIL, R. S.; PATIL, P. S. Electrochromic properties of electrodeposited tungsten oxide (WO₃) thin film. **Solid State Physics**, v. 1447, n. 1, p. 451-452, 2012.
- [119]RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metiltiofeno)** 2007.92f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [120]LISOWSKA-OLEKSIK, A.; KAZUBOWSKA, K.; KUPNIEWSKA, A. Ionic transport of Li⁺ in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 501, n. 1-2, p. 54-61, 2001.
- [121]ZHOU, C.; LIU, Z.; DU, X.; RINGER, S. P. Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 15-16, p. 1636-1641, 2010.

- [122]SYDAM, R.; DEEPA, M.; SRIVASTAVA, A. K. Electrochromic device response controlled by an in situ polymerized ionic liquid based gel electrolyte. **Rsc Advances**, v. 2, n. 24, p. 9011-9021, 2012.
- [123]SCARMINIO, J.; URBANO, A.; BICA DE MORAES, M. A.; ROUXINOL, F. P.; TRANSFERETTI, B. C. Caracterização do eletrocromismo em filmes de óxidos de W e Mo obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 22, n. 1, p. 8-12, 2003.
- [124]AVELLANEDA, C. **Desenvolvimento de janelas electrocrômicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 104f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) -Escola de Engenharia de São Carlos - Instituto de Física de São Carlos - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [125]MOHAMED, N. S.; AROF, A. K. Investigation of electrical and electrochemical properties of PVDF-based polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 132, n. 1-2, p. 229-234, 2004.
- [126]SAIKIA, D.; KUMAR, A. Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC + DEC)-LiClO₄ polymer gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 16, p. 2581-2589, 2004.
- [127]COSTA, C. M.; GOMEZ RIBELLES, J. L.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; APPETECCHI, G. B.; SCROSATI, B. Poly(vinylidene fluoride)-based, co-polymer separator electrolyte membranes for lithium-ion battery systems. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 779-786, 2014.
- [128]CAO, J.; WANG, L.; FANG, M.; HE, X.; LI, J.; GAO, J.; DENG, L.; WANG, J.; CHEN, H. Structure and electrochemical properties of composite polymer electrolyte based on poly vinylidene fluoride-hexafluoropropylene/titania-poly(methyl methacrylate) for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 246, p. 499-504, 2014.
- [129]SONG, J. Y.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 77, n. 2, p. 183-197, 1999.
- [130]SIGMA-ALDRICH. **Acetonitrile**. 2000. Disponível em: <
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/34851?lang=pt®ion=BR> > Acesso em: 27 out. 2014.
- [131]ANGULAKSHMI, N.; THOMAS, S.; NAHM, K. S.; STEPHAN, A. M.; ELIZABETH, R. N. Electrochemical and mechanical properties of nanochitin-incorporated PVDF-HFP-based polymer electrolytes for lithium batteries. **Ionics**, v. 17, n. 5, p. 407-414. 2011.

[132]CAMPOS, J. S. C.; RIBEIRO, A. A.; CARDOSO, C. X. Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 136, n. 2–3, p. 123-128, 2007.

[133]DEPARTMENT, F. A. A. **Properties, manufacture and application of seaweed polysaccharides - agar, carrageenan and algin**. 2013. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB730E/AB730E03.htm> > Acesso em: 27 out. 2014.

[134]ALVES, R. D.; RODRIGUES, L. C.; ANDRADE, J. R.; PAWLICKA, A.; PEREIRA, L.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E.; SILVA, M. M. Study and characterization of a novel polymer electrolyte based on agar doped with magnesium Triflate. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 570, n. 1, p. 1-11, 2013.

[135]RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455-1459, 2010.

[136]AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. E.; AL-KAHLOUT, A.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅: Mo thin film and gelatin-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1648-1654, 2007.

[137]VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1404-1408, 2007.

[138]AL-KAHLOUT, A.; VIEIRA, D.; AVELLANEDA, C. O.; LEITE, E. R.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows. **Ionics**, v. 16, n. 1, p. 13-19, 2010.

[139]VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.

[140]RAMADAN, R.; KAMAL, H.; HASHEM, H. M.; ABDEL-HADY, K. Gelatin-based solid electrolyte releasing Li⁺ for smart window applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 127, p. 147-156, 2014.

[141]SENTANIN, F. **Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas**. 2012. 132f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) -Escola de Engenharia de São Carlos - Instituto de Física de São Carlos - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2012.

[142]SIM, L. N.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Characteristics of PEMA/PVdF-HFP blend polymeric gel films incorporated with lithium triflate salt in electrochromic device. **Solid State Ionics**, v. 209, p. 15-23, 2012.

- [143]MAY, C. D. Industrial pectins: sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, p. 79-99, 1990.
- [144]THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. V. Chemistry and uses of pectin - A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.
- [145]PAGÁN, J.; IBARZ, A.; LLORCA, M.; PAGÁN, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. **Food Research International**, v. 34, p. 605-612, 2001.
- [146]SAHARI, M. A.; AKBARIAN, A. M.; HAMED, M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. **Food Chemistry**, v. 83, p. 43-47, 2003.
- [147]LEONES, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; FERREIRA, R. A. S.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; PAWLICKA, A.; CARLOS, L. D.; MANUELA SILVA, M. Novel polymer electrolytes based on gelatin and ionic liquids. **Optical Materials**, v. 35, n. 2, p. 187-195, 2012.
- [148]ANDRADE, J. R. **Eletrólitos poliméricos géis à base de pectina**. 2010. 157f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2010.
- [149]TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, v. 15, p. 306-312, 2005.
- [150]DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [151]LEONES, R.; FERNANDES, M.; SENTANIN, F.; CESARINO, I.; LIMA, J. F.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; PAWLICKA, A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; SILVA, M. M. Ionically conducting Er^{3+} -doped DNA-based biomembranes for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 327-333, 2014.
- [152]COSTA, R. G. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; HEUSING, S.; AEGERTER, M. A. Optoelectrochemical characterization of electrochromic devices with starch based solid electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 447, p. 363-371, 2006.

[153]FERNANDES, M.; FREITAS, V. T.; PEREIRA, S.; FORTUNATO, E.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; REGO, R.; DE ZEA BERMUDEZ, V. Green Li⁺ and Er³⁺ doped poly(ϵ -caprolactone)/siloxane biohybrid electrolytes for smart electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 123, p. 203-210, 2014.

[154]BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 2001. 368p.

[155]AVELLANEDA, C. A. O. **Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas preparadas pelo processo sol-gel**. . 1999. 102f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

[156]CAMURLU, P.; CIRPAN, A.; TOPPARE, L. Synthesis, characterization, and electrochromic properties of conduction poly(hexanedioic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl ester) and its copolymer with thiophene. **Synthetic Metals**, v. 146, p. 91, 2004.

[157]L., S.; CIRPAN, A.; CAMURLU, P.; TOPPARE, L. Conducting polymers of succinic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl) ester and their electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 190, 2006.

[158]QUINTANILHA, R. C.; VICHESSI, I. R. R. B.; NAIDEK, E. L. K.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 677-688, 2014.

[159]KOBAYASHI, N.; MIURA, S.; NISHIMURA, M.; GOH, Y. Gel electrolyte-based flexible electrochromic devices showing subtractive primary colors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1643-1647, 2007.

[160]ASSIS, L. M. N.; PONEZ, L.; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI, K.; PAWLICKA, A. A green-yellow reflective electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 299-304, 2013.

[161]DESAI, S. S. **Fabrication of dual layer conducting polymer electrochromic devices using novel electrolytes**. 2012. 323p. Doctor of Philosophy -School of Chemistry, Wollongong, 2012, 2012.

[162] WIRED CHEMIST. **Metallic, covalent and ionic radii (r)***. 2015.
Disponível em: < <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii> > Acesso em: 10 jan. 2015.

[163]KENNEDY, K. G.; MILES, D. T. Electrochemistry of ferrocene-modified monolayer-protected gold nanoclusters at reduced temperatures. **Journal of Undergraduate Chemistry Research**, v. 4, p. 145, 2004.

[164] NOOR, M.M.; BURDAIDAH, M. H.; CAREEM, M.A.; MAJID, S.R.; AROF, A.K. An optimized poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)–NaI gel polymer electrolyte and its application in natural dye sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 159-167, 2014.

Apêndice A

Artigos completos publicados em periódicos

1. ANDRADE, J. R.;CESARINO, I.; ZHANG, R.; KANICKI, J.; PAWLICKA,A. Properties of electrodeposited WO₃ thin films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.604, p.71 83,2014.
2. NAVARRO, J. R. G.; MAYENCE, A.; ANDRADE, J.; LEROUGE, F.; CHAPUT, F.; OLEYNIKOV, P.; BERGSTRÖM, L.; PAROLA, S.; PAWLICKA,A. WO₃ Nanorods created by SelfAssembly of highly crystalline nanowires under hydrothermal conditions. **Langmuir**, v.30, p.10487 10492, 2014.
3. ALVES, R. D.; RODRIGUES, L. C.; Andrade, J. R.; FERNANDES, M.;PINTO, J. V.; PEREIRA, L.; PAWLICKA, A.;MARTINS, R.; FORTUNATO, E.;DE'ZEA'BERMUDEZ, V.; SILVA, M. M. Gelatin *n* Zn(CF₃SO₃)₂ polymer electrolytes for electrochromic devices. **Electroanalysis**, v.25, p.1483 1490, 2013.
4. ALVES, R. D., RODRIGUES, L. C., ANDRADE, J. R., PAWLICKA, A., PEREIRA, L., MARTINS, R., FORTUNATO, E., SILVA, M. M. Study and characterization of a novel polymer electrolyte based on agar doped with magnesium triflate. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.570, p.1 11, 2013.
5. ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.54, p.6479 6483, 2009.

Patentes

1. LEDWON' ; P. ; ANDRADE, J. R.; LAPKOWSKI, M. ; PAWLICKA, A. **Eletrólito sólido e seu uso**. BR n. BR1020140278443, 07 nov. 2014.