UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Lucas Marinho Nóbrega de Assis

Dispositivos eletrocrômicos com azul da Prússia e eletrólitos
sólidos poliméricos

São Carlos

2016

LUCAS MARINHO NÓBREGA DE ASSIS

Dispositivos eletrocrômicos com azul da Prússia e eletrólitos sólidos poliméricos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2016

Aos meus pais, Lúcia e Pipo pela
confiança, amor e carinho, e minha
irmã Carolina pela amizade e
companheirismo.

“To see the world. Things dangerous to come to.
To see behind walls, draw closer, to find each other, and feel.

That is the purpose of life.”

- *The Secret Life of Walter Mitty*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Lúcia Righetti Marinho e Luís Carlos Nóbrega de Assis pelo apoio, dedicação, amor, carinho e respeito, sem os quais não teria conseguido chegar até aqui.

A minha irmã Carolina Marinho Nóbrega de Assis pelo carinho e pela amizade.

A toda minha família pelo apoio e amor.

A minha namorada Jaqueline Rabello por todo o apoio, companheirismo, parceria, compreensão, incentivo e amor.

A Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka, pela orientação, colaboração, amizade e paciência desde 2011, e sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

A Profa. Dra. Maria Manuela da Silva e Silva, pela colaboração e amizade.

Ao Dr. Adam Janusko, Mieczyslaw Lapkowski, Ileana Rau e demais colegas que me acolheram durante as visitas a Polônia e Romênia.

Aos grandes amigos feitos ao longo da graduação e pós-graduação, colegas de classe do IQSC 007, República Lado Podre, Methiolate e Centro de Convivência da Química.

Aos grandes colegas de laboratório: Rodrigo, Fran, Ellen, Juliana, Hyrla, Alessandra, Lucas P., David, Cristiano, pela ajuda que sempre me prestaram, pela amizade e companheirismo que neles encontrei.

A todos os técnicos e funcionários do IQSC.

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

A FAPESP pela bolsa concedida, possibilitando a realização deste trabalho.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados do preparo e caracterização de dispositivos eletrocromicos (ECD – electrochromic devices) contendo filmes finos de azul da Prússia (PB) como camada eletrocromica, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo e eletrólitos à base de polímeros contendo glicerol, formaldeído e γ -butirolactona. Os filmes finos de azul da Prússia foram preparados pelo método de eletrodeposição galvanostática e usados para montagem de dispositivos eletrocromicos com eletrólitos de composição polimérica variada. Os filmes finos foram caracterizados através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância no UV-Vis, além de análises morfológicas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura eletrônica (MEV), elipsometria, medidas de espessura, ângulo de contato e eficiência de coloração. O filme eletrodepositado por 300 s apresentou densidade de carga de $1,62 \text{ mC.cm}^{-2}$ e 0,98 de reversibilidade com rugosidade de 17,7 nm, espessura de 315 nm via elipsometria e 216 nm via perfilometria. A eficiência de coloração calculada foi de $131,4 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ e os valores de ângulo de contato e energia livre de superfície também foram calculadas. As análises voltamétricas dos filmes finos revelaram picos característicos dos processos de oxidação e redução e as análises espectroscópicas apresentaram variação de transmitância de 71,6 % em 686 nm em solução eletrolítica de KCL 1 mol.L^{-1} . Foram preparados e caracterizados dispositivos com eletrólitos a base de gelatina comercial com sal LiClO_4 ; poli(vinil butirato) (PVB) com par iônico LiI/I_2 ; PVB com LiClO_4 ; PVB com par iônico LiI/I_2 +*Disperse Red*; ágar com LiClO_4 ; ágar com sal $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; DNA com LiClO_4 ; DNA com sal $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; pectina com LiClO_4 ; HPC com ácido acético; HPC com LiClO_4 e PVDF com LiClO_4 . Dentre os resultados obtidos, os melhores resultados de densidade de carga de 10,1 e $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ foram obtidos para os dispositivos com eletrólitos de HPC e pectina, ambas com sal LiClO_4 . Voltamogramas cíclicos das amostras estudadas revelaram picos anódicos e catódicos referentes à extração e inserção de íons de lítio e/ou prótons, e elétrons no filme de PB. As análises de transmitância em 686 nm entre o estado colorido e descolorido dos dispositivos mostraram os valores de 40,2% para a janela contendo eletrólito à base de gelatina com LiClO_4 e 35,2 % para a janela com ágar e sal $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Além disso, também foi verificada a estabilidade dos dispositivos revelando a duração entre 400 a 2200 ciclos cronoamperométricos, dependendo do eletrólito usado. Os resultados obtidos mostram que os dispositivos estudados neste trabalho são potenciais candidatos para aplicações práticas em dispositivos eletrocromicos.

ABSTRACT

This work presents the results of the preparation and characterization of electrochromic devices (ECDs) containing a thin film of Prussian blue (PB) as electrochromic layer, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ as a counter electrode and electrolytes based on polymers containing glycerol, formaldehyde, and γ -butyrolactone. Thin films of Prussian blue were prepared by galvanostatic electrodeposition method and used for the assembly of electrochromic devices with varying polymer composition of electrolytes. The thin films were characterized by charge density measurements, cyclic voltammetry, transmittance in the UV-Vis, and morphological analyzes such as atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Moreover, there were subjected to ellipsometry, thickness, contact angle, and coloring efficiency measurements. The electrodeposited film of 300 s had charge density of 1.62 mC.cm^{-2} and 0.98 of reversibility with roughness of 17.7 nm and thickness of 315 nm via ellipsometry and 216 nm via profilometry. The calculated color efficiency was $131.4 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ and the contact angle values and surface free energy were calculated. The voltammetric analyzes of thin films showed characteristic peaks of oxidation and reduction processes and spectroscopic analysis showed 71.6% transmittance variation at 686 nm in 1 mol.L^{-1} KCL electrolyte solution. ECD were prepared and characterized, using electrolytes such as commercial gelatin with LiClO_4 salt; poly (vinyl butyrate) (PVB) with ion pair LiI/I_2 ; PVB with LiClO_4 ; PVB with ion pair $\text{LiI/I}_2 + \text{Disperse Red}$; agar with LiClO_4 ; agar with $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ salt; DNA with LiClO_4 ; DNA with $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ salt; pectin with LiClO_4 ; HPC with acetic acid; HPC with LiClO_4 and PVDF LiClO_4 . The best results of charge density of 8.5 and 10.1 mC.cm^{-2} were obtained for devices with HPC electrolytes and pectin, both with LiClO_4 salt. Cyclic voltammetry of the studied samples revealed anodic and cathodic peaks relating to the extraction and insertion of lithium ions and/or protons and electrons in the PB film. The transmittance at 686 nm analysis between the colored state and discolored windows showed values of 40.2% for the window containing electrolyte of gelatin with LiClO_4 and 35.2% for the window with agar and $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ salt. Furthermore, the stability of the devices was also recorded revealing the duration between 400-2200 chronoamperometric cycles, depending on the used electrolyte. The results show that the windows studied in this work are potential candidates for electrochromic devices applications.

Lista de Figuras

Figura 1 - Janela eletrocromica com diferentes intensidades de transmissão de luz visível.....	24
Figura 2 - Janela inteligente - Alteos ® Interactive Windows.....	25
Figura 3 - Representação do dispositivo eletrocromico.....	26
Figura 4 - Dispositivos eletrocromicos nos estados descolorido e colorido...	27
Figura 5 - Fragmento de cadeia polimérica do PVDF.....	30
Figura 6 - Fragmento de cadeia polimérica do PVB.	31
Figura 7 - Estrutura do azul da Prússia	33
Figura 8 - Curvas de densidade de corrente por tempo	49
Figura 9 - Coloração dos filmes de azul da Prússia com diferentes tempos de eletrodeposição entre 60 e 300 s	49
Figura 10 - Voltamograma do filme de azul da Prússia eletrodepositado em vidro ITO a partir da solução de KCl 1mol.L ⁻¹ com corrente de -40 μ A.cm ⁻² durante 300 segundos.....	50
Figura 11 - Voltametria cíclica de -0,2 a 0,6 V a 10 mV.s ⁻¹ , em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹ . Eletrodo de trabalho vidro-ITO/PB300, referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina e CeO ₂ -TiO ₂	51
Figura 12 - Voltamograma do filme eletrodepositado por 300 s em vidro ITO e solução de KCl 1 mol.L ⁻¹	52
Figura 13 - Espectro na região do UV-Vis do vidro-ITO e vidro-ITO com PB depositado por 300 s após aplicação de potencial de -0,2 V (imagem do filme descolorido) e +0,6 V (imagem do filme colorido) por 15/15 s.	53
Figura 14 - a) Densidade de carga após aplicação de -0,2 e 0,6 V por 13,30 e 60s e b)Transmitância após aplicação de 0,6 V por 15, 30 e 60 s no filme de PB300, em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹	54
Figura 15 - a) Densidade de carga inserida e b) transmitância em 686 nm, após 200 ciclos de aplicação de potencial -0,2 e +0,6 V por 15/15 s em KCl 1 mol.L ⁻¹ do filme de PB eletrodepositado por 300 s.....	55
Figura 16 - Voltametria cíclica do filme em KCl 1M após 200 ciclos de aplicação de potencial -0,2 a 0,6 V do filme de PB eletrodepositado por 300 s.	56

Figura 17 - Transmitância em função do tempo em circuito aberto após aplicação de -0,2 V por 15 s em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹ do filme de PB eletrodepositado por 300 s.....	56
Figura 18 - Transmitância versus comprimento de onda do filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹	57
Figura 19 - Transmitância versus comprimento de onda e potencial aplicado em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹ , de -0,2 a 0,6 V. Visão 3D e projeção 2D (b).....	58
Figura 20 - Transmiitância versus comprimento de onda e potencial aplicado em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹ , de -0,2 a 0,6 V. Projeção 2D	59
Figura 21- a) Densidade de carga vs tempo, b) Transmitância vs tempo e c) absorbância vs tempo	60
Figura 22 - Imagens de AFM do filme de a) ITO sobre vidro e azul da Prússia eletrodepositado por 180 s b) e 300 s c) PB300	62
Figura 23 - AFM do filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s e ciclado 10x em solução de KCl mol.L ⁻¹ , 10 mV.s ⁻¹ de -0,2 a 0,6 V. 10 µm×10 µm (a) e 2 µm×10 µm (b).....	63
Figura 24 - Micrografias dos filmes de azul da Prússia eletrodepositado por 180 s, ampliadas 100x (a), 1000x (b), 20000x (c)	64
Figura 25 - Micrografias dos filmes de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, ampliadas 100x (a), 1000x (b), 20000x (c)	64
Figura 26 - Azul da Prússia eletrodepositado por 180 s, ampliação de 500x a) e 20.000x b). Azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, ampliação de 500x c) e 20.000x d).	65
Figura 27 - Modelo utilizado para cálculo dos pãrametros necessários para as medidas.....	66
Figura 28 - Psi e delta vs comprimento de onda	67
Figura 29 - Distribuição dos valores de espessura (a) e rugosidade (b) em 25 pontos do filme.....	67
Figura 30 - Espectro FTIR no filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s (linha vermelha) e vidro-ITO (linha azul)	69
Figura 31 - Gráfico de Owens-Wendt para a energia livre de superfície do ITO-PB ; um alto grau de credibilidade se dá pelo coeficiente R ² =0.9081	71
Figura 32 - Gráfico de Owens-Wendt para a energia livre de superfície do CeO ₂ -TiO ₂ -PB ; um alto grau de credibilidade se dá pelo coeficiente R ² =0.9999....	71

Figura 33 - Densidade de carga catódica/anódica versus tempo do ECD-01	73
Figura 34 - Voltamograma de -2.0 a +2.0 V a 200 mV.s ⁻¹ do ECD-01.....	74
Figura 35 - Voltamograma do ECD-01 de -2.0 a +2.0 V e diferentes velocidades de varredura.....	75
Figura 36 - a) Densidade de carga catódica/anódica e b) voltamograma do ECD-01.	76
Figura 37 - Transmitância versus comprimento de onda do ECD-01 nos estados descolorido (linhas contínuas) e colorido (linhas pontilhadas)	77
Figura 38 - Densidade de carga do ECD-02 para potenciais aplicados de -2,0 a +2,0 V; (a) 1º ciclo para inserções de 15, 30 e 60 s	78
Figura 39 - 1º, 100º e 600º ciclo cronoamperométricos.....	79
Figura 40 - Transmitância para os estados colorido e descolorido do ECD-02 com potenciais de -2,0e +2,0 V, por 60 s (linha contínua), 30 s (linha tracejada) e 15 s (linha pontilhada).	79
Figura 41 - Voltametria cíclica v = 50,100,200,300,400,500 mV.s ⁻¹ para o ECD-02.	80
Figura 42 - a) Densidade de carga em função do tempo para o ECD-02 com potenciais de -2.0 e +2.0 V por 15 s e b) Transmitância em função do comprimento de onda.	81
Figura 43 - a) Densidade de carga, b) Espectros de transmitância e c) Voltamograma cíclico do ECD-03, com aplicação de potencial de -3,0 e +2,0 V tempos de inserção de 15, 30 e 60 s	83
Figura 44 - a) Densidade de carga e b) Espectro da variação de transmitância em função do tempo de ciclagem de potencial de -3 a +2 V do ECD-03 após 1000 ciclos	84
Figura 45 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para o ECD-04	86
Figura 46 - Voltametria cíclica de -1,5 a +1,5 V, 100 mVs ⁻¹ e 10 ciclos para o ECD-04	87
Figura 47 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs tempo para 400 ciclos de aplicação de -1,5 e +1,5 V do ECD-04	88
Figura 48 – a) Densidade de carga do ECD-05, com tempos de inserção de 15, 30 e 60 s e b) Espectros de transmitância do ECD-05.....	90

Figura 49 - Voltamograma cíclico do ECD-05, realizado de -2,8 a 1,5 V, 3 ciclos e velocidade de varredura 100 mVs ⁻¹	91
Figura 50 - Densidade de carga do ECD-05 após 1400 ciclos.....	92
Figura 51 - a) Densidade de carga versus tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-06 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s.	93
Figura 52 - Voltametria cíclica do ECD-06 em potenciais de -2,6 a +2,0 V e velocidade de varredura de 100 e 200 mV.s ⁻¹	94
Figura 53 - a) Densidade de carga versus tempo e b) transmitância versus comprimento de onda do ECD-06 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 1000 ciclos.	95
Figura 54 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-06 após aplicação de potencial -2,6 V por 15 s.	96
Figura 55 - a) Densidade de carga versus tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s	97
Figura 56 - Voltametria cíclica do ECD-07 em potenciais de -2,6 a +2,0 V e velocidade de varredura de 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s ⁻¹	98
Figura 57 - a) Densidade de carga versus tempo, b) Transmitância versus comprimento de onda e c) Voltametria cíclica do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 2000 ciclos.....	100
Figura 58 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 V por 15 s	101
Figura 59 - a) Densidade de carga vs Tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para os ECD com HPC-LiClO ₄ e HPC-HÁc.....	102
Figura 60 - a) Densidade de carga em função do tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-08 após aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s.....	104
Figura 61 - Voltametria cíclica do ECD-08 após aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V a 50, 100, 200 e 500 mV.s ⁻¹	105
Figura 62 - a) Densidade de carga em função do tempo, b) Transmitância versus comprimento de onda e c) Voltametria cíclica do ECD-08 após 2000 ciclos de aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V	106

Figura 63 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-08 após aplicação de potencial -2.6 V por 15 s.	107
Figura 64 – a) Densidade de carga em função do tempo, b) Transmitância em função do tempo e c) Voltametria cíclica do ECD-09, com potenciais aplicados de -2,8 e +2,0 V com tempos de inserção de 15, 30 e 60 s.	108
Figura 65 - Densidade de carga em função do tempo e b) Transmitância em função do tempo no ECD-09 após 500 ciclos de aplicação de potencial -2,8 e +2,0 V por 15 s	110
Figura 66 - Fotografias do ECD-09 nos estados a) -2,8 V descolorido e b) +1,5 V colorido	111
Figura 67 - a) Densidade de carga vs tempo de inserção e b) Transmitância vs comprimento de onda, com aplicação de potencial de -3,0 a +1,5 V d ECD-10	112
Figura 68 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para 500 ciclos de aplicação de -3,0 e +1,5 V no ECD-10 .	113
Figura 69 - Voltametria cíclica do ECD-10 com potenciais aplicados de -3,0 e +1,5 V por 10 ciclos.....	114
Figura 70 - Circuito aberto após aplicação de -3,0 V por 15 s no ECD-10 ..	114
Figura 71 - Densidade de carga versus tempo do ECD-11 após aplicação de -1,5 e +1,5 V por 15 s e 2500 ciclos.	116
Figura 72 - Transmitância versus comprimento de onda do ECD-11 após aplicação de potencial de -1,5 e +1,5 V por 15 s	117
Figura 73 - Transmitância versus comprimento de onda do ECD-11 após 2500 ciclos de inserção e extração de carga com potenciais de -1,5 e +1,5 V por 15 s.	118
Figura 74 - Voltametria cíclica do ECD-11, com velocidade de varredura de 50,100,200,300,400 e 500 mV.s ⁻¹ em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹	119
Figura 75 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-11 após aplicação de potencial -1,5 V por 15 s.	119
Figura 76 - a) Reflectância vs comprimento de onda para o ECD-12 b) ECD-12 com potencial +1,5 V e c) ECD-12 com potencial de -1,5 V	121
Figura 77 – a) Espectro na região do UV-Vis no modo reflectância, do ECD-12 em circuito aberto; medidas feitas de 10 em 10 min. Potencial inicial aplicado de 2 V. b) Reflectância em 550 nm do ECD em circuito aberto, após aplicar - 2,0 V.....	122
Figura 78 - Reflectância em função do tempo em circuito aberto do ECD-10 após aplicação de +2.0 V e circuito aberto.	123

Figura 79 – a) Densidade de carga vs tempo e b) Reflectância vs tempo para 400 ciclos sucessivos de aplicação de -1,5 e +1,5 V no ECD-12.....	125
Figura 80 – a) Densidade de carga vs tempo de aplicação e b) voltamogramas cíclicos para potenciais aplicados de -1,5 e +1,5 V no ECD-12.....	126
Figura 81 – Fotos digitais das diferentes cores obtidas do ECD-12.....	127
Figura 83 - Exemplo de uma matriz com 24 ECDs, onde cada um tem seu potencial modulado e controlado	128
Figura 82 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para os ECDs com PVB-LiClO ₄ , PVB LiI/I ₂ e PVB-LiI/I ₂ + <i>Disperse Red</i> ...	129

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de transmitância em diferentes comprimentos de onda para o vidro-ITO e vidro-ITO com azul da Prússia eletrodepositado	53
Tabela 2. Potenciais aplicados e consequentes transmitâncias, em solução de KCl 1 mol.L ⁻¹	57
Tabela 3. Valores da eficiência para 90, 95 e 98 % do valor máximo de absorbância	60
Tabela 4. Espessura dos filmes de PB300 e CeO ₂ -TiO ₂	61
Tabela 5. Valores de espessura, rugosidade, índice de refração (N) em todos os 25 pontos (coordenadas x e y em mm) do filme	68
Tabela 6. Ângulo de contato para ITO-PB e ITO-CeO ₂ -TiO ₂	70
Tabela 7. Tensão superficial dos líquidos	71
Tabela 8. Energia livre de superfície para ITO-PB e ITO-CeO ₂ -TiO ₂	72
Tabela 9. Parâmetros CIELAB L, a e b para o dispositivo ECD-11	117
Tabela 10 - Valores dos parâmetros L*a*b* para diferentes voltagens aplicadas	123
Tabela 11. Comparação entre todos os ECD apresentados	130

Lista de Abreviaturas

ECDs: dispositivos eletrocrômicos

ITO: óxido de estanho dopado com índio

FTO: óxido de estanho dopado com flúor

CE: camada eletrocrômica

ESP: eletrólitos sólidos poliméricos

PMMA: poli(metil metacrilato)

PVDF: poli(fluoreto de vinilideno)

PVB: poli(vinil butirato)

LIs: líquidos iônicos

DNA: ácido desoxirribonucléico

OLEDs: diodos emissores de luz

PEDOT: poli(etileno dioxitiofeno)

PEDOT:PSS: poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)

PB: azul da Prússia

PB300: azul da Prússia eletrodepositado por 300 s com corrente de $-40\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

VC: voltametria cíclica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1.	DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS (ECDs)	24
1.2.	ELETROLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS (ESP)	28
1.3.	AZUL DA PRÚSSIA	32
1.4.	SISTEMA DE CORES CIELAB	35
2	OBJETIVOS	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1.	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	38
3.2.	FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA	38
3.3.	ELETROLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS	39
3.3.1.	<i>Eletrólito à base de pectina</i>	39
3.3.2.	<i>Eletrólito à base de DNA</i>	39
3.3.2.1.	Eletrólitos à base de DNA com LiClO_4	39
3.3.2.2.	Eletrólitos à base de DNA com $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	40
3.3.3.	<i>Eletrólitos à base de ágar</i>	40
3.3.3.1.	Eletrólitos à base de ágar com LiClO_4	40
3.3.3.2.	Eletrólitos à base de ágar com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	40
3.3.4.	<i>Eletrólito a base de HPC</i>	41
3.3.4.1.	Eletrólitos à base de HPC com ácido acético	41
3.3.4.2.	Eletrólitos à base de HPC com LiClO_4	41
3.3.5.	<i>Eletrólito à base de gelatina</i>	41
3.3.6.	<i>Eletrólitos à base de eletrólito a base de PVDF</i>	42
3.3.7.	<i>Eletrólitos à base de PVB</i>	42
3.3.7.1.	Eletrólitos à base de PVB com LiClO_4	42
3.3.7.2.	Eletrólitos à base de PVB com <i>Disperse Red</i>	42
3.3.7.3.	Eletrólitos à base de PVB com LiI/I_2	43
3.4.	DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	43
3.5.	CARACTERIZAÇÕES DO FILME DE AZUL DA PRÚSSIA	43
3.5.1.	<i>Voltametria cíclica, UV-Vis, coulometria, ciclagem em KCl 1 mol.L⁻¹</i>	43
3.5.2.	<i>FTIR</i>	44
3.5.3.	<i>Elipsometria</i>	44
3.5.4.	<i>Microscopia de varredura eletrônica (MEV)</i>	45
3.5.5.	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	45
3.5.6.	<i>Espessura</i>	45
3.5.7.	<i>Ângulo de contato e energia livre de superfície (SFE)</i>	46
3.5.8.	<i>Cálculo da eficiência crômica de compósitos (CCE)</i>	46
3.6.	CARACTERIZAÇÕES DOS DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	46
3.6.1.	<i>Voltametria cíclica</i>	46
3.6.2.	<i>Coulometria</i>	47
3.6.3.	<i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i>	47

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1.	FILME DE AZUL DA PRÚSSIA	48
4.1.1.	<i>Curvas de Eletrodeposição.....</i>	48
4.1.2.	<i>Voltametria cíclica do filme de PB em solução</i>	50
4.1.3.	<i>Coulometria e UV-Vis</i>	52
4.1.4.	<i>Eficiência crômica de compósitos (CCE).</i>	59
4.1.5.	<i>Espessura por perfilometria</i>	61
4.1.6.	<i>AFM</i>	61
4.1.7.	<i>AFM após estabilização.....</i>	62
4.1.8.	<i>MEV</i>	63
4.1.9.	<i>MEV após estabilização.....</i>	64
4.1.10.	<i>Elipsometria</i>	65
4.1.11.	<i>FT-IR.....</i>	69
4.1.12.	<i>Ângulo de contato e energia de superfície livre</i>	69
4.2.	DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	72
4.2.1.	<i>Dispositivo eletrocromico com eletrólito a base de pectina.....</i>	72
4.2.1.1.	<i>Pectina-LiClO₄.....</i>	72
4.2.2.	<i>Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de DNA</i>	77
4.2.2.1.	<i>DNA-LiClO₄</i>	77
4.2.2.2.	<i>DNA-Er.....</i>	81
4.2.3.	<i>Dispositivos eletrocromicos com eletrólito a base de ágar</i>	85
4.2.3.1.	<i>Ágar-LiClO₄</i>	85
4.2.3.2.	<i>Ágar-Eu</i>	88
4.2.4.	<i>Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de HPC</i>	92
4.2.4.1.	<i>HPC-LiClO₄</i>	92
4.2.4.2.	<i>HPC-Hác</i>	96
4.2.5.	<i>Dispositivo eletrocromico com eletrólito da base de gelatina.....</i>	102
4.2.6.	<i>Dispositivo eletrocromico com eletrólito a base de PVDF.....</i>	107
4.2.7.	<i>Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de PVB.....</i>	111
4.2.7.1.	<i>ECD PVB + LiClO₄</i>	111
4.2.7.2.	<i>PVB-LiI/I₂ e Disperse Red</i>	115
4.2.7.3.	<i>PVB-LiI/I₂.....</i>	120
5	COMPARAÇÃO ENTRE OS ECD.....	130
6	CONCLUSÃO	131
7	REFERÊNCIAS	134

1 Introdução

1.1. Dispositivos Eletrocrômicos (ECDs)

Nos últimos anos há uma necessidade mundial em desenvolver materiais e tecnologias que diminuam o consumo de energia elétrica, devido a crescente preocupação com o esgotamento de fontes de energia. Os dispositivos crômicos, também chamados de janelas crômicas ou janelas inteligentes, são dispositivos que possuem a propriedade de mudança de coloração ou opacidade, podendo ser utilizados então para diminuir a passagem de raios na região do UV-Vis, e infravermelho, e consequentemente luminosidade e calor. Essa variação causa uma diminuição no consumo de energia elétrica, já que a necessidade de ar condicionado e lâmpadas se torna menor ou eliminada. Pode-se destacar diversas aplicações desses dispositivos, como por exemplo os retrovisores eletrocrômicos para carros, já disponíveis no mercado, cuja principal função é melhorar o conforto dos motoristas durante a condução noturna, uma vez que esse tipo de dispositivo escurece sozinho quando um feixe forte de luz é detectado^{1,2}. Ainda na área automotiva, a empresa Toyota Central R&D Laboratories desenvolveu dispositivos para aplicação comercial nas janelas dos automóveis³. Outra aplicação promissora testada é o uso de superfícies transparentes aplicadas na arquitetura, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Janela eletrocrômica com diferentes intensidades de transmissão de luz visível.

Fonte: <http://www.greengeek.ca/electrochromic-windows-for-climate-control-and-privacy/> acessado em 27/01/2016⁴

A empresa *Pittsburgh Plate Glass Company (PPG Industries)* também anunciou a aplicação dessas janelas eletrocrômicas em aeronaves comerciais, e já estão ativos

e funcionais, como a Boeing⁵, no modelo 787 DreamLiner^{6; 7}. O objetivo destas aplicações é a facilidade do piloto, que pode controlar todas as janelas através do painel central do *cockpit*, e pelo fato de ser uma inovação e diferencial em relação as outras companhias^{6,8}.

Figura 2 - Janela inteligente - Alteos ® Interactive Windows¹

Fonte: <http://www.ppgaerospace.com/getdoc/18dce3cb-180e-45a1-ba7b-2bc1770143cc/Alteos.aspx>, acesso em 25/01/2016

Essa janela foi a primeira janela eletrocromica no mundo a ser utilizada em aeronaves comerciais, e esse sistema pode alternar de um estado transparente para um azul acinzentado escuro, com um ou mais intermediários, tudo no controle de um botão. Um painel eletronicamente regulável é instalado entre a capa de poeira interior e o sistema estrutural da janela. Um controle de janela na poltrona permite que o passageiro ative o sistema e altere a quantidade de luz visível transmitida para maximizá-lo, minimizá-la ou selecionar uma configuração intermediária. Se desejado, os dispositivos interativos podem ser ligados através da rede de bordo para permitir a operação pela tripulação de voo⁹.

Existem diversos tipos de materiais com propriedades crômicas, podendo ser classificados como:

- Fotocrômicos, que sofrem mudança de coloração com a luz;
- Termocrômicos, que alteram suas propriedades com a temperatura;

- Barocrômicos, que alteram suas propriedades com a pressão;
- Eletrocromicos, que sofrem mudança na coloração e transmitância quando uma corrente elétrica ou diferença de potencial é aplicada¹⁰, por isso o nome eletrocromico (*ele*tro = eletricidade, *crô*mico = mudança de cor).

Neste trabalho, o enfoque será nos dispositivos eletrocromicos (ECDs). Geralmente os ECDs são constituídos por diferentes camadas, demonstradas a seguir:

Condutor elétrico transparente – ITO (óxido de estanho dopado com índio), FTO (óxido de estanho dopado com flúor), etc.;

Camada eletrocromica – é o eletrodo de trabalho do sistema, responsável pela alteração da coloração.

Condutor iônico – camada responsável pela condutividade elétrica entre os eletrodos, pode ser líquida, gel ou sólida.

Reservatório de íons – é o contra eletrodo do sistema, que pode manter a coloração original ou dependendo do material utilizado e da aplicação, também alterar sua cor.

Essas camadas podem ter várias configurações assim como podem ser feitos com camadas/filmes finos de diferentes composições. Geralmente, um dispositivo eletrocromico pode ser definido como uma célula eletroquímica com a estrutura de sanduíche, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação do dispositivo eletrocromico.

Fonte: Adaptado de ASSIS, *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

O vidro condutor eletrônico (como ITO ou FTO) é o substrato no qual o filme fino eletrocromico, como óxidos de metais de transição, WO_3 , Nb_2O_5 , ou então complexos metálicos, como o azul da Prússia, são depositados. Esta parte será o eletrodo de trabalho do ECD. Como contra eletrodo, tem-se um outro filme fino também depositado em um substrato condutor elétrico, que tem a função de ser um reservatório de íons¹². Um exemplo de contra eletrodo bastante utilizado é o $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.¹³ Por fim, para que haja condução entre esses eletrodos, existe um eletrólito colocado entre os dois eletrodos, e este eletrólito pode ser líquido, sólido ou na forma de gel. Para que haja o funcionamento deste ECD, uma aplicação de corrente ou diferença de potencial elétrico ocorre, promovendo a alteração da cor da camada eletrocromica, que é reversível quando o potencial ou corrente é invertida. Essa mudança de coloração geralmente ocorre do transparente para o azul como mostrado na Figura 4, representando um ECD confeccionado em nossos laboratórios.

Figura 4 - Dispositivos eletrocromicos nos estados descolorido e colorido.

Fonte: ASSIS, *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

O condutor iônico é um componente importantíssimo para o funcionamento do ECD, já que deve ser ionicamente condutor mas eletronicamente isolante¹⁴. Tentando evitar problemas, como vazamento de eletrólitos líquidos ou distorções devido à pressão, os eletrólitos sólidos poliméricos vem ganhando bastante destaque nas pesquisas relacionadas a ECDs e OLEDs, devido ao bom contato com o substrato,

simples preparação e boas propriedades mecânicas e adesivas¹⁵. Essas características e propriedades serão detalhadas a seguir.

Os componentes dos ECDs podem variar, portanto a comparação com os descritos na literatura é bastante difícil. Mesmo um ECD contendo a mesma camada eletrocromica, como o azul da Prússia (PB) ou WO_3 , pode apresentar características eletroquímicas e espectroscópicas diferentes, já que o eletrólito utilizado pode ser diferente. Entretanto, algumas comparações de transmitância, reflectância, número de ciclos de coloração/descoloração e densidade de carga dos dispositivos podem ser encontrados nas publicações de Pawlicka *et al*¹⁰, Granqvist *et al*¹⁶ e Heusing e Aegerter¹⁷.

1.2. Eletrólitos Sólidos Poliméricos (ESP)

Os ECDs compostos por filmes finos de estado sólido, tais como, eletrocromicos de WO_3 ou Nb_2O_5 e o contra-eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ estão sendo montados e testados com diversos eletrólitos como, por exemplo, materiais sólidos e inorgânicos¹⁸, à base de materiais orgânicos¹⁹ ou híbridos orgânico-inorgânicos²⁰, sendo que todos eles contêm as espécies móveis e carregadas como cátions de lítio geralmente provenientes do LiClO_4 ²¹. Dentre a grande variedade de eletrólitos, os poliméricos chamam bastante atenção dos pesquisadores. Sua principal vantagem é o baixo custo, facilidade de preparação e aplicação e principalmente boas propriedades mecânicas e de condução iônica. Visando eliminar problemas relacionados a vazamentos dos eletrólitos líquidos, distorções relacionadas a pressão e alto preço dos cristais iônicos que são utilizados nos ECDs, eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) vem ganhando espaço como importantes materiais condutores, já que apresentam um bom contato com o eletrodo e possuem métodos de preparação simples e propriedades mecânicas, químicas e adesivas úteis para os ECDs.

ESPs são materiais obtidos pela dissolução de uma fonte de íons/prótons em uma matriz polimérica. Esse sal pode conter um metal monovalente como LiClO_4 , NaClO_4 , LiCF_3SO_3 , ou bivalente como $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. O perclorato de lítio (LiClO_4) é um dos sais mais usados devido ao seu alto grau de dissociação²².

Para que haja a dissolução do sal na matriz polimérica, a energia de solvatação do polímero com o Li^+ seja maior do que a energia reticular do sal²³. O trabalho pioneiro relacionado a ESPs foi desenvolvido por Wright²⁴ e seguido por Armand *et al*²⁵, apresentando uma alternativa promissora para a substituição de eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos usados em baterias, sensores e dispositivos eletrocrômicos. Existem vários tipos de eletrólitos poliméricos, podendo ser sintéticos, como o PVB (poli(vinil butirato))²⁶ e PVDF (fluoreto de polivinilideno) ou então naturais, como os materiais baseados em derivados de celulose^{27; 28}, amido²⁹, quitosana³⁰⁻³², pectina³³ e borracha natural³⁴, e biomoléculas como a gelatina, ágar e DNA³⁵⁻³⁸.

Os ESP podem ser obtidos através de processos de plastificação ou reações de introdução de outras cadeias poliméricas, com a adição de sal. No caso dos polissacarídeos, átomos com pares livres de elétrons estão presentes na estrutura do polímero, possibilitando a interação dos sais inorgânicos, como por exemplo LiClO_4 . Fink e Schonenberger³⁹ relataram que o transporte de corrente elétrica pelo DNA é tão eficiente como os semicondutores e Hagen *et al*⁴⁰ apresentaram propriedades eletroluminescentes de OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), usando DNA modificado. Normalmente essas modificações na matriz polimérica são necessárias devido ao alto grau de cristalinidade ou então para promover uma maior condutividade dentro do sistema. Algumas alterações que estão sendo estudadas consistem na adição de plastificantes no sistema matriz-sal. O plastificante permite uma maior flexibilidade das cadeias do polímero e separa as cargas, diminuindo a formação de pares iônicos que podem diminuir a condutividade³⁸.

O fluoreto de polivinilideno (PVDF), é um polímero fluorado termoplástico não-reactivo e puro produzido pela polimerização de difluoreto de vinilideno. Geralmente é utilizado em aplicações que requerem pureza, força e resistência a solventes, ácidos, bases, calor e baixa produção de fumaça durante a queima. O PVDF tem baixa densidade ($1,78 \text{ g.cm}^{-3}$) e é de baixo custo em comparação com os outros polímeros com flúor⁴¹. Ele está comercialmente vendido na forma de produtos de tubulação, chapas, tubos, filmes, placas e isolante para fios^{42; 43}. Pode ser injetado, moldado ou soldado e é normalmente utilizado na indústria química, de semicondutores, médicas e de defesa, bem como em baterias de ions de lítio. Está também disponível como uma espuma, cada vez mais utilizado na aviação e aplicações aeroespaciais⁴¹. Um grau de pó fino, PVDF Kynar 500 ou 5000 Hylar PVDF, é também utilizado como o

principal ingrediente de tintas de alta qualidade para os metais. Estas tintas de PVDF caracterizam-se pela retenção de brilho e cor muito boas, e elas estão aplicadas em muitos edifícios de destaque como, por exemplo, as Torres Petronas, na Malásia e Taipei 101, em Taiwan⁴¹. A preparação do PVDF é simples, sendo mais comumente sintetizado através da polimerização radicalar do 1,1-difluoroetileno⁴³. O meio para a síntese é normalmente água com compostos peroxi atuando como iniciador. A estrutura do monômero é $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$, e as cadeias ocorrem principalmente numa configuração de cabeça para cauda⁴⁴. A preparação de eletrólitos sólidos de PVDF já foi descrita por Periasamy *et al*⁴⁵, que utilizou carbonato de etileno (CE) sólido misturado em proporções variadas com carbonato de propileno (CP) e sal de imida. Os valores da condutividade à temperatura ambiente reportados foram de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Figura 5 - Fragmento de cadeia polimérica do PVDF

Fonte : Autoria própria

Polivinil butiral (PVB) é um copolímero amorfo de butiral de vinila, álcool vinílico e acetato de vinila (Fig. 2). Ele é usado principalmente na fabricação de vidro laminado de segurança nos setores automotivo, aeroespacial e seções de vidro arquitetônicas⁴⁶. A estrutura química de PVB influencia profundamente as propriedades do polímero. A unidade vinilbutiral é hidrofóbica e promove a boa processabilidade, resistência, elasticidade e compatibilidade com muitos polímeros e plastificantes. As unidades de álcool vinílico e acetato de vinila hidrófilos são responsáveis pela elevada aderência aos materiais inorgânicos tais como vidro⁴⁷. PVB comercial contém aproximadamente 17-22 % de álcool vinílico, 75-82 % de acetato de vinila e 1-3 % de unidades de vinil butiral. O PVB utilizado no pára-brisas é altamente plastificado, sendo que diferentes plastificantes, tais como ftalato de alquila, sebacato de dibutila, e di(2 etilexanoato) de trietilenoglicol podem estar presentes em diferentes quantidades⁴⁸.

Figura 6 - Fragmento de cadeia polimérica do PVB.

Fonte: Autoria própria

Como as macromoléculas e polímeros naturais vêm sendo estudados para a aplicação como eletrólitos sólidos poliméricos, pode-se destacar a gelatina, o DNA e ágar, que já foram estudados, inclusive com publicações do nosso grupo⁴⁹ e colaboradores⁵⁰, que desenvolveram e aperfeiçoaram a preparação desses eletrólitos, modificando as concentrações de ácido acético, sendo que o melhor resultado obtido foi com 50% peso-peso de ácido, e apresentaram um aumento linear da condutividade de $1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ em temperatura ambiente para $9,6 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 80°C ⁴⁹. Além disto, as amostras apresentaram transparência acima de 70% na região da luz visível do espectro eletromagnético, com uma superfície homogênea e estrutura predominantemente amorfa.

Assim como o ágar, o DNA vêm sendo estudado constantemente, tanto do ponto de vista biológico, com trabalhos pioneiros de Crik e Watson⁵¹, como também na área de biomoléculas aplicadas à materiais. O DNA pode ser extraído dos rejeitos da pesca, como o esperma do salmão, sendo uma matéria prima abundante⁵². O DNA é solúvel em água, e quando sofre alterações, como a sua funcionalização com cetiltrimetilamônio (CTMA), é solúvel em solventes orgânicos, formando soluções viscosas e membranas biodegradáveis transparentes. As cadeias macromoleculares do DNA têm a estrutura de heteroátomos, podendo aumentar a condutividade devido a complexação dos íons lítio, prótons ou ânions, além de liberar íons sódio, tornando-se bons eletrólitos sólidos poliméricos³⁵.

Apesar de muitas macromoléculas naturais diferentes que já foram relatados como eletrólitos sólidos poliméricos, algumas novas estão sendo pesquisadas e descritas. Por exemplo, um novo eletrólito à base de poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) e hidroxipropilmetilcelulose para a bateria de íon-lítio foi recentemente descrito⁵³. Este eletrólito de polímero do tipo gel mostrou a

condutividade iônica de $0,38 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$, uma janela eletroquímica próxima de 5,0 V e 5% de perda de capacidade de condutividade após 45 ciclos.

1.3. Azul da Prússia

Azul da Prússia (PB; *Prussian Blue*) é um composto químico descoberto por acidente no século XVIII, em 1704 em Berlim, por Diesbach²¹, que tentava obter um pigmento vermelho, mas devido a impureza do carbonato de potássio utilizado, obteve um pigmento azul. A nomenclatura do azul da Prússia é hexacianoferrato de ferro (FeHCF), devido a sua intensa cor azul, foi extensivamente utilizado como corante para os uniformes dos soldados da infantaria e artilharia prussianos. Por causa disso, também foi batizado pelo nome azul da Prússia. Com o tempo a aplicação dele se estendeu na formulação das tintas, papel carbono, e como pigmento para polietileno⁵⁴. Embora este composto seja conhecido há mais de três séculos, suas propriedades eletrocromáticas foram conhecidas e descritas pelo Neff⁵⁵ relativamente recente, i.e., em 1978. Além de PB, há também outros hexacianometalatos com fórmula química geral $M'_k[M''CN_6]_l$, onde M' e M'' representam os metais de transição com diferentes números de oxidação e k, l, - correspondem aos índices estequiométricos⁵⁶. Esses compostos, assim como, compostos de ferro apresentam propriedades óticas, ferromagnéticas⁵⁷ e eletroanalíticas⁵⁸ interessantes do ponto de vista de possibilidade de sua aplicação em dispositivos, como baterias⁵⁹, mostradores⁵⁴, sensores amperométricos e potenciométricos⁶⁰ e biossensores⁶¹. O azul da Prússia possui núcleos metálicos de ferro (II) e ferro (III) alternadamente distribuídos, sendo intercalados por ligantes cianos, de modo que cada centro atômico de ferro está coordenado a seis grupos ciano. A Figura 7 a seguir é uma representação da estrutura da molécula de azul da Prússia, mostrando os sítios de coordenação e complexação.

Figura 7 - Estrutura do azul da Prússia

Fonte: Autoria própria

Os filmes de azul da Prússia apresentam vários estados de oxidação, sendo que cada estado tem uma cor característica. Por exemplo, o azul da Prússia, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$, possui uma coloração azul escura. A redução do azul da Prússia forma o branco da Prússia, também conhecido com sal de Everitt (*Everitt's salt*), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{2-}$ que aparece transparente como filme fino. Quando o azul da Prússia é oxidado parcialmente, há a formação do verde Berlim (*Berlin green*), $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}]^-$. Essas reações estão descritas a seguir⁶²:

PB insolúvel

Berlin green

O azul da Prússia propriamente dito possui duas estruturas, a forma “insolúvel”, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e a forma “solúvel” $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, onde M representa um metal alcalino. Neste caso, os termos solúvel e insolúvel não estão relacionados a solubilidade, mas sim a capacidade de peptizar, ou seja, quando colocado em contato com um agente dispersante, apresenta maior facilidade em se dispersar pelo meio em relação ao seu análogo⁵⁶.

Esta versatilidade e elevado número de propriedades físico-químicas aplicáveis em diversos dispositivos eletroquímicos é bastante explorada pelos pesquisadores.

No Brasil avanços significativos estão sendo feitos pelo grupo de Prof. Dr. Paulo Bueno da UNESP de Araraquara no sentido de entender as mudanças de configuração não somente do PB, mas também dos compostos da sua família onde o tradicional ferro do hexacianoferrato de ferro é substituído pelo cobalto, níquel ou cromo^{63; 64}. Além disso, pesquisadores como a Profa. Dra. Suzana C. de Torresi (IQ-USP) e Prof. Dr. Marcio Vidotti (DQ-UFPR) estudaram os compostos da família de PB e possibilidade de sua deposição por automontagem^{65; 66}.

A obtenção de PB é relativamente fácil e pode ser feita através da deposição eletroquímica de uma solução ácida (HCl) de $K_3[Fe(CN)_6]$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ resultando num filme que muda de coloração azul para transparente, dependendo do seu estado de oxidação⁶⁷. Há vários artigos na literatura mencionando dispositivos eletrocromicos com azul da Prússia e PEDOT (polietileno dióxido tiofeno; polímero condutor com propriedades eletrocromicas), sendo considerado um dos sistemas mais promissores para eventuais aplicações práticas. Um dos trabalhos mais recentes da Barbosa *et al*⁶⁸ descreve a montagem e caracterização do dispositivo eletrocromico contendo PEDOT e azul da Prússia eletrodepositados sobre PET/ITO (substrato condutor transparente e flexível; poli(etileno tereftalato)/óxido de índio dopado com estanho) contendo eletrólito a base de rede de poli(trimetileno carbonato) e poli(óxido de etileno). Este dispositivo apresentou, apesar de boa diferença entre o estado transparente e colorido, uma baixa estabilidade em relação ao número de ciclos de coloração/descoloração. Deepa *et al*⁶⁹ também relataram sobre dispositivos eletrocromicos com a configuração similar ao anterior contudo usando o vidro condutor (vidro:FTO) e com eletrólito a base de PVA (poli(álcool vinílico)). Esses dispositivos apresentaram rápidos tempos de coloração e descoloração, sendo em torno de 2 s, um elevado valor da eficiência de coloração no intervalo visível de $120 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ e elevada reversibilidade do processo de mudança de coloração, chegando a atingir 2.000 ciclos de coloração/descoloração. Mais um artigo com sistema parecido mas contendo eletrólito a base de PMMA (poli(metilmetacrilato)), apresenta dispositivo que funcionou até mais de 50.000 ciclos e mudança nos valores de transmitância entre o estado colorido e descolorido de 14% para 61% em 590 nm ⁷⁰. Além disso, o dispositivo apresentou a eficiência de coloração de $338 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ e 10% de decaimento nos valores de transmitância no período de 3 meses.

1.4. Sistema de cores CIELAB

O sistema CIE LAB 1976 ou sistema CIELAB (do francês *Commission internationale de l'éclairage*, i.e., *comissão internacional de iluminação*) é um sistema de definição da cor no qual os três eixos, branco-preto (L^*), vermelho-verde (a^*) e amarelo-azul (b^*) caracterizam a cor percebida pelo olho humano. Devido à falta de uniformidade no diagrama de cromaticidade, esse sistema foi desenvolvido em 1976 e é aplicado desde ⁷¹. Para um observador, a diferença percebida entre duas cores é uma propriedade intrínseca, também é uma ilusão, i.e., uma percepção subjetiva de cada indivíduo e independe do sistema de coordenadas, e, portanto, é uma invariante. Como para a área de exatas e ciência existe a necessidade de padronizar e quantificar as medidas, devido as diferenças na percepção de cada indivíduo, Albert H. Munsell, em 1905, organizou as em três dimensões, a luminosidade (todas as cores entre preto e branco), a pureza (distingue as cores) e a tonalidade (intensidade da cor)⁷¹. A partir de seu trabalho, houve a criação do diagrama de cromaticidade da CIE, na qual a diferença de coloração pode ser calculada através da seguinte equação:

$$(DE)^2 = (DL)^2 + (DC)^2 + (DH)^2 \quad \text{eq. 4}$$

Onde o DL é a diferença de luminosidade, DC – diferença de pureza e DH a diferença de tonalidade. As três coordenadas do sistema foram chamadas de L^* , a^* e b^* , representando a luminosidade (claro/escuro), as cores opostas (vermelho/verde) e as cores opostas (amarelo/azul), respectivamente. Esse sistema corrige as diferenças de percepção da cor pelo olho humano, já que há uma maior sensibilidade na região do violeta do que na região do verde.

O grupo de Dr. John Reynolds que desenvolve os dispositivos eletrocromicos com materiais poliméricos há mais de uma década, vêm publicando trabalhos com dispositivos eletrocromicos que atuam com diferentes colorações do que os clássicos azul e transparente, obtidos com materiais eletrocromicos como o azul da Prússia e WO_3 . Os mais recentes trabalhos desse grupo estão reunidos em patente US/2010/0265562A1 e WO2009/120658A1⁷², referente à janela dupla. Esse dispositivo utiliza dois eletrodos de trabalho e um contra-eletrodo com face dupla, formando desta maneira uma estrutura sanduiche do tipo “*Big Mac*”. Como o

dispositivo é montado com dois eletrodos de trabalho, que atuam de modo independente, a obtenção de coloração pode ser a resultante da adição ou subtração de duas ou mais cores, em função do número de camadas (eletrodos de trabalho) que constituem o dispositivo. Além disso, a coloração do dispositivo depende dos materiais utilizados nas camadas eletrocromicas. A invenção apresenta a montagem do ECD com uma cor que é resultado da adição das cores no sistema RGB (*red, green, blue*). É mencionado que uma grande variedade de cores pode ser obtida através da combinação de dois pares de polímeros eletrocromicos, como poli (3,4-etilenodioxítiofeno):poli (estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), poli (3,4-propilenedioxipirrol) (Pprodop) e dihexil substituído poli (3,4-propilenedioxítiofeno) (PProDOT-Hx2). Um exemplo é a mistura de cores obtidas eletroquimicamente com camadas de PEDOT:PSS e de PProDOP, que quando separados apresentam uma coloração azul com parâmetros de cor de $L^*=64$, $a^*=-5$, $b^*=-38$ (escala de cor CIE LAB 1976 ⁷¹) e laranja com $L^*=76$, $a^*=31$, $b^*=75$, respectivamente, mas quando são vistos em combinação produzem cor aditiva vermelho/marrom com valores de $L^*=59$, $a^*=25$ e $b^*=50$.

Em relação à pesquisa sobre ECDs foi observado que até agora a maioria dos dispositivos apresentados e discutidos na literatura se refere aos sistemas transparentes e/ou refletivos. Os sistemas transparentes possuem todas as camadas transparentes e sistemas refletivos possuem um dos eletrodos refletivo. A quantificação da mudança de coloração para os sistemas transparentes é feita com medidas espectroscópicas na região visível do espectro eletromagnético, i.e., entre 400 e 800 nm ou até região do infravermelho. Como para todos os materiais coloridos, também no caso dos ECDs, a sua cor não é uma propriedade específica, mas é uma sensação produzida no cérebro a partir de um conjunto de fenômenos que se inter-relacionam ⁷¹. Por exemplo, a coloração azul vista em dispositivos com azul da Prússia ou WO_3 ocorre devido à absorção do comprimento de onda de luz vermelha, logo a cor complementar (azul) é observada pelo olho humano. Contudo, no caso dos dispositivos refletivos, que é o caso de retrovisores ou camuflagem adaptativa (baseada nos fenômenos observados na natureza, como nos camaleões) as medidas de transmitância tornam-se ineficientes sendo assim necessária a utilização da espectroscopia na região visível (Vis) em modo de reflectância.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi:

- Construir e estudar o comportamento de dispositivos eletrocromicos para possíveis aplicações em arquitetura, indústrias automobilísticas, aviação e militar, com a configuração: vidro/ITO/PB/eletrolito polimérico/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro

E os objetivos secundários foram:

- Preparar filmes finos eletrocromicos de azul da Prússia pelo método galvanostático;

- Caracterizar os filmes de azul da Prússia eletrodepositados através de AFM, MEV, elipsometria, espessura, ângulo de contato, energia livre de superfície, eficiência de coloração, voltametria cíclica, coulometria, espectroscopia na região do UV-Vis e FTIR.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação do substrato

O vidro condutor ITO, utilizado como eletrodo de trabalho nesse projeto, foi submetido a uma lavagem a fim de tirar qualquer tipo de resíduo e impureza. Primeiramente, o vidro foi cortado em pedaços retangulares de aproximadamente 4 cm de comprimento por 1 cm de largura e testou-se o lado condutor do vidro com um multímetro, e com um marcador/raspador de vidro, marcou-se o lado não condutor. Os vidros cortados e marcados foram então lavados com cetona e colocados em um béquer com detergente Extram na proporção 1:1 com água. O béquer com a solução e os vidros foi então colocado no banho de ultrassom com agitação média por 10 min. Depois de retirar do ultrassom, os vidros foram enxaguados com água Milli-Q® e colocados em outro béquer com água Milli-Q® sendo levado novamente ao ultrassom por dez min. Após essas etapas, os vidros foram lavados com água Milli-Q® novamente e depois colocados em um béquer com álcool etílico 95% e novamente levado ao banho de ultrassom por 10 min. Finalmente, os vidros foram lavados com álcool 95% e colocados em uma estufa a 100 °C por 30 min.

3.2. Filmes de Azul da Prússia

Utilizou-se o método de eletrodeposição galvanostática, como descrito na literatura⁶². Em uma célula eletroquímica de 50 mL e 3 eletrodos, adicionou-se 5 mL de HCl (0,05 mol.L⁻¹), 10 mL de K₃[Fe(CN)₆] (0,05 mol.L⁻¹) e 10 mL de FeCl₃ 6H₂O (0,05 mol.L⁻¹). Os eletrodos utilizados foram vidro condutor ITO como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de Platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um equipamento Autolab 302N. A corrente aplicada foi de 40 µA.cm⁻², sendo que a área do eletrodo de trabalho foi de 2 cm². Após a deposição o eletrodo de trabalho foi retirado e lavado com água bidestilada (Milli-Q®) para remoção da solução não depositada

3.3. Eletrólitos Sólidos Poliméricos

3.3.1. Eletrólito à base de pectina

Para a preparação do eletrólito a base de pectina, adicionaram-se 20 mL de água Milli-Q® em um béquer e em seguida 2,0 g de glicerol. Junto com o glicerol e com a água, adicionou-se a fonte de íons: 0,24 g de perclorato de lítio (LiClO_4). Colocou-se uma barra magnética no béquer, e agitou-se a mistura em uma placa aquecedora, com temperatura de 60 °C. Após a completa homogeneização do sistema, adicionou-se 0,6 g de pectina, e aguardou-se a completa dissolução do polímero. Agitou-se a mistura por 15 minutos, para promover a evaporação da parte de água, formando um líquido viscoso e homogêneo. A solução viscosa foi vertida, ainda quente, em uma placa de Petri, devidamente identificada. Após 48 h em temperatura ambiente e 48 h em estufa à 40 °C, o filme foi armazenado em um dessecador à vácuo.

3.3.2. Eletrólito à base de DNA

3.3.2.1. Eletrólitos à base de DNA com LiClO_4

As amostras de DNA foram preparadas através do procedimento descrito por Firmino *et al*³⁵, por dispersão de 0,2 - 0,5 g de DNA de salmão (Ogata Research Laboratory, Japan) em 15 mL de água destilada (Milli-Q), sob agitação à 50°C por alguns minutos. Em seguida adiciona-se 0,3 g de LiClO_4 , 3,5 g de glicerol e 0,25 g de formaldeído. A solução viscosa é esfriada a temperatura de 30°C, e então vertida numa placa de Petri e seca à temperatura ambiente, resultando em membranas transparentes, que foram armazenados num dessecador para protegê-las da humidade do ar.

3.3.2.2. Eletrólitos à base de DNA com $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

Os eletrólitos de DNA- $(\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$ também foram preparados também na Universidade do Minho, Portugal pelos alunos da Profa. Dra. Maria Manuela da Silva. Realizou-se a dispersão do DNA do esperma do salmão (0,5 g, Ogata Research Laboratory, Japan) em 20 mL de água Milli-Q® e aquecimento sob agitação magnética a 60 °C até a sua completa dissolução. A essa solução foram adicionados 0,01 a 0,05 g de triflato de érbio ($\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) e 0,5 g de glicerol (Himedia, 99.5 %) como plastificante. A solução foi então vertida sobre a placa Petri, resfriada e secada em temperatura ambiente para a formação das membranas. Após a secagem, as membranas foram colocadas no forno a 60 °C por 8-12 dias.

3.3.3. Eletrólitos à base de ágar

3.3.3.1. Eletrólitos à base de ágar com LiClO_4

Preparou-se os eletrólitos com 0,5 g de ágar (Sigma) disperso em 25 mL de água Millipore Milli-Q®. A dissolução foi feita sob agitação magnética constante e aquecimento (100°C). Posteriormente, adicionou-se 0,5 g de glicerol, 0,5 g de formaldeído (para promover a reticulação do ágar e permitir a formação dos filmes) utilizou-se como fonte de íons um sal de lítio, em diferentes concentrações (0,05-0,7 g), no caso o LiClO_4 . A solução viscosa foi dispersa em uma placa de Petri e seca durante 48 horas na estufa a 50°C. Os filmes obtidos foram estocados em um dessecador até a realização das análises de caracterização.

3.3.3.2. Eletrólitos à base de ágar com $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

Os eletrólitos de $\text{Agar}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ foram preparados na Universidade do Minho, Portugal pelos alunos da Prof.Dra. Maria Manuela da Silva. Dissolveu-se 0,5 g de ágar (Sigma – Aldrich) em 30 mL de água Milli-Q®, sob aquecimento a 100 °C e agitação magnética até a sua completa dissolução. 0,5 g de glicerol (Himedia, 99,5 % de pureza) como plastificante e 0,25 – 0,45 g de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, 98 %

de pureza) foram então adicionados a mistura. As soluções resultantes foram então colocadas em placas Petri, resfriadas a temperatura ambiente e secas em forno Büchi a 60 °C por 8 a 12 dias para formar membranas finas e transparentes.

3.3.4. Eletrólito a base de HPC

3.3.4.1. Eletrólitos à base de HPC com ácido acético

O eletrólito a base de HPC foi preparado misturando 0,3 g de HPC com 30 mL de acetona em um béquer, sob agitação magnética durante 5 h. Depois da dissolução, 10 % m/m de ácido acético foi adicionado a mistura a qual foi deixada por mais 2 h em agitação. A solução foi então colocada em um dessecador por 10 min para retirada de possíveis bolhas. Finalmente a solução foi colocada em uma placa Petri e deixada para secar em temperatura ambiente.

3.3.4.2. Eletrólitos à base de HPC com LiClO₄

O eletrólito a base de HPC foi preparado misturando 0,3 g de HPC com 30 mL de acetona em um béquer, sob agitação magnética durante 5 h. Depois da dissolução, 10 % m/m de LiClO₄ foi adicionado a mistura, e também o plastificante polietilenoglicol 400 (PEG) e deixado por mais 2 h em agitação. A solução foi então colocada em um dessecador por 10 min para retirada de possíveis bolhas. Finalmente a solução foi colocada em uma placa Petri e deixado para secar em temperatura ambiente.

3.3.5. Eletrólito à base de gelatina

A preparação do eletrólito de gelatina-LiClO₄ foi realizada através da dissolução de 2,0 g de gelatina comercial (Oetker®) em 15 mL água Millipore Milli-Q®, sob agitação magnética e aquecimento a 50 °C. Posteriormente, adicionou-se 0,3 g de LiClO₄ e retornou à agitação magnética, sob o aquecimento por alguns minutos. Adicionou-se, então, 1,25 g de glicerol e depois de passados alguns minutos de

agitação magnética e aquecimento, acrescentou-se 0,25 g de formaldeído. A solução foi colocada em uma placa Petri e deixada para secar em temperatura ambiente.

3.3.6. Eletrólitos à base de eletrólito a base de PVDF

O eletrólito de PVDF (*fluoreto de polivinilideno*) foi preparado no Instituto de Química da *Politechnika Śląska* (*Silesian University of Technology*), Gliwice, Polônia. 0,2 g de polietilenoglicol (PEG), 1,5 g de PVDF, 0,1 g de perclorato de lítio (LiClO_4), 3 mL de policarbonato de propileno (PC) e 4 mL de acetonitrila (AC) foram misturados juntos. Após a adição na placa Petri, o eletrólito foi secado a temperatura ambiente por 1 hora e após isso colocado na estufa a 80 °C por aproximadamente 1 hora.

3.3.7. Eletrólitos à base de PVB

3.3.7.1. Eletrólitos à base de PVB com LiClO_4

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 LiClO_4 . Manteve-se a agitação por 2h, 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 2h e depois armazenadas em dessecador.

3.3.7.2. Eletrólitos à base de PVB com *Disperse Red*

O eletrólito a base de PVB e *Disperse Red* foi preparado dissolvendo-se 1,0 g de PVB (poli(vinil butirato); BUTVAR B-98) em 20 mL de propanona sob agitação magnética à temperatura constante de 50 °C, até a completa dissolução. Em seguida, 0,4 g de LiI e 0,08 g de I_2 foram dissolvidos em 5 mL de metanol, e 0.01 mg de *Disperse Red* foi adicionado. Essa mistura então foi adicionada ao PVB já dissolvido, e a

agitação foi mantida por mais 2 horas. Finalmente, 1 g de γ -butirolactona (GBL) foi adicionado. No final a solução foi derramada em placas de Petri de vidro, e seca em estufa a 40 °C resultando em membranas, que foram armazenadas em dessecador à vácuo com sílica gel.

3.3.7.3. Eletrólitos à base de PVB com LiI/I₂

Para a preparação do PVB com LiI/I₂, sob agitação magnética e temperatura de 50 °C, 1,0 g de PVB (Butvar B-98) foi misturado com 20 mL de acetona, até a completa dissolução. Em seguida, adicionou-se à mistura 0,4 g de LiI e 0,04 g de I₂ e 1,0 g de γ -butirolactona (GBL), e manteve-se a agitação por 2h. Os eletrólitos foram colocados em placas de Petri para evaporação livre do solvente (*casting*). Em sequência as amostras foram secas em estufa a 47 °C por 4 h.

3.4. Dispositivos Eletrocrômicos

A montagem dos dispositivos eletrocrômicos foi realizada colocando os eletrólitos poliméricos sólidos na forma de membranas, conforme a Figura 3, no espaço entre dois eletrodos, i.e., filme eletrocrômico de azul da Prússia eletrodepositados no vidro ITO e contra eletrodo de vidro ITO com filme fino de CeO₂-TiO₂ monocamada, desenvolvido e usado em nossos laboratórios¹³.

3.5. Caracterizações do filme de azul da Prússia

3.5.1. Voltametria cíclica, UV-Vis, coulometria, ciclagem em KCl 1 mol.L⁻¹

As voltametrias cíclicas dos filmes de azul da Prússia eletrodepositados sobre o vidro ITO foram realizadas no aparelho Autolab 302N, em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 a 500 mV.s⁻¹, potencial inicial de -0,2 V a 1,2 V, e comparados com a literatura ^{56; 73}.

Para a observação das porcentagens de transmitância nos estados colorido e descolorido, foi feito o espectro na região do UV-Vis, utilizando-se um espectrômetro Agilent 8453, acoplando-o com o Autolab 302N, e ao mesmo tempo em que a coulometria era realizada. As medidas de transmitância foram feitas com comprimento de onda fixado em 633 e 686 nm, além da varredura em todo o espectro de 200 a 1100 nm, enquanto a aplicação de potencial de -0,2 a 0,6 V era realizada com tempos de inserção e extração de cargas de 15, 30 ou 60 segundos.

3.5.2. FTIR

O FTIR foi realizado com um Perkin-Elmer spectrum 100 FT foi utilizado para obter os espectros na região do Infravermelho. As análises foram realizadas entre 4000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} .

3.5.3. Elipsometria

As análises realizadas para o azul da Prússia foram feitas na Polônia no Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk (Centro de Polímeros e Materiais de Carbono, da Academia Polonesa de Ciências), pela Dra. Eng. Barbara Hajduk, da Pracownia Materiałów Polimerowych dla Optoelektroniki i Optyki Nieliniowej (Laboratório de Materiais Poliméricos para Óptica não Linear e Optoeletrônica). O equipamento usado foi um elipsômetro SENTECH SE 850 E e *software SpectraRay3*. Foram realizadas medidas com a mesa na qual a amostra estava localizada em ângulos de 0, 45 e 90°, e o ângulo da luz incidente de 70°. Também foram realizadas medidas com variação do ângulo da luz incidente, de 40 a 70 °, com variação de 5 em 5 °, com a mesa a 0, 45 e 90 °. Essas análises possibilitam encontrar os valores de psi e delta. Após essas medidas, foi realizado um mapeamento da superfície do filme fino de azul da Prússia, percorrendo toda a superfície onde havia filme depositado, o que resultou em análise de 25 pontos.

3.5.4. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As micrografias dos filmes foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO 440 com analisador EDX, na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), no Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

3.5.5. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas utilizando o equipamento Nanosurf easyScan 2 AFM System (Nanosurf AG, Suíça), realizadas pela Dra. Ivana Cesarino, no laboratório GMEME (**Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos** do Instituto de Química de São Carlos, USP). Em todas as análises, o modo de contato com agulhas de silício foi utilizado, com força constante de $0,2 \text{ N.m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 13 kHz.

Aa análises por AFM em amostras de filmes de azul da Prússia foram realizadas, após a estabilização dos mesmos em KCl 1 mol.L^{-1} , com Digital Instruments Multi-Mode Nanoscope IIIa utilizando silicone no modo de contato intermitente, constante de força 48 Nm^{-1} e frequência de ressonância de 190 kHz.

3.5.6. Espessura

A espessura do filme foi medida através do equipamento KLA Tencor profilometer type D120, riscando-se a superfície com uma lamina afiada para escaneamento. Uma ponta de diamante efetuou a leitura da altura da superfície durante a movimentação por toda a área desejada. Este método é insensível a propriedades óticas, possibilitando a medida da espessura do filme depositado em substrato vítreo.

3.5.7. Ângulo de contato e energia livre de superfície (SFE)

O ângulo de contato da água pode ser utilizado para medir a hidrofilicidade ou hidrofobicidade de um suporte sólido. Um ângulo de contato maior tende a um suporte com maior hidrofobicidade. A “molhabilidade” da superfície foi analisada com um medidor de ângulo de contato – KSV Instruments CAM 100 medindo o ângulo de contato estático formado entre a gota de líquido e a amostra. O volume de líquido foi mantido constante (10 μL) e a imagem da gota foi gravada em vídeo. Cada ângulo de contato é uma média de 3 análises. A temperatura na análise foi mantida em $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$.

3.5.8. Cálculo da eficiência crômica de compósitos (CCE)

Para o cálculo da eficiência crômica (η), utiliza-se a seguinte equação,

$$\eta = \Delta A(\lambda_{\text{max}}) / Q \quad \text{eq. 5}$$

Onde $\Delta A(\lambda_{\text{max}})$ é a variação da absorbância no comprimento de onda máximo do pico de absorção do azul da Prússia, que é de 686 nm e Q é a carga atribuída a essa variação. Realizou-se as medidas de absorbância ao mesmo tempo em que a coulometria, e associou-se o valor de carga atribuído a máxima variação de absorbância neste comprimento de onda. Para determinar a eficiência, utilizou-se valores de 90, 95 e 98 % da absorbância máxima, como padrão para compósitos²¹.

3.6. Caracterizações dos dispositivos eletrocrômicos

3.6.1. Voltametria cíclica

As voltametrias dos dispositivos eletrocrômicos foram realizadas na faixa de -3 a 3 V, podendo variar entre esses dois valores, dependendo do eletrólito utilizado. A velocidade de varredura foi de 100 mV.s^{-1} . As voltametrias cíclicas dos diferentes dispositivos eletrocrômicos foram realizadas no aparelho Autolab 302N, sendo que o

eletrodo de trabalho foi o vidro ITO com azul da Prússia eletrodepositado, contra eletrodo vidro ITO com $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e o eletrodo de referência ligado ao contra eletrodo. Foram realizadas também voltametrias com diferentes velocidades de varredura (faixa de 20 a 500 mV.s^{-1}) e diversos ciclos de coloração/descoloração para analisar se o processo de oxidação/redução ainda ocorria.

3.6.2. Coulometria

As curvas coulométricas foram registradas para a determinação da quantidade de carga inserida e extraída no filme, assim como, o tempo de inserção/extração ideal para as ciclagens de coloração e descoloração. Essas medidas foram realizadas no Autolab 302N, sendo que o tempo de inserção e extração de cargas variou de 15, 30 e 60 segundos, e a voltagem aplicada foi de -3 a 3 V, podendo variar entre essa faixa dependendo do eletrólito utilizado no dispositivo.

3.6.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Para a observação das porcentagens de transmitância nos estados colorido e descolorido, foi feito o espectro na região do UV-Vis, utilizando-se um espectrômetro Agilent 8453, Shimadzu UV-2550 e/ou Jasco acoplando-o com o Autolab 302N. As medidas de transmitância e/ou absorbância foram feitas com comprimento de onda fixado em 633 e 686 nm ou então de 200 a 1100 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Filme de Azul da Prússia

Como o principal objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de dispositivos eletrocromicos com azul da Prússia, primeiramente fez-se a eletrodeposição galvanostática do filme fino em vidro-ITO, através da aplicação de $-40 \mu\text{A.cm}^{-2}$, com descrito na seção 3.2 (pág. 39). Após essa deposição, os filmes foram então caracterizados eletroanaliticamente e estruturalmente.

A seguir estão as curvas de eletrodeposição do filme de azul da Prússia em vidro-ITO, em uma solução contendo 10 mL de FeCl_3 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 mL de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e 5 mL de HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ além das voltametrias cíclicas em solução de KCl 1 mol.L^{-1} .

4.1.1. Curvas de Eletrodeposição

A Figura 8 mostra os resultados da eletrodeposição galvanostática do azul da Prússia com corrente de $-40 \mu\text{A.cm}^{-2}$ por 180 e 300 s é possível observar que o potencial diminui rapidamente durante os primeiros 10 s, atingindo 0,69 e 0,67 V para 180 e 300 s de deposição, respectivamente, o que demonstra a ocorrência da redução do FeCl_3 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ que estão próximas ao eletrodo de trabalho. No tempo restante o potencial tende a um valor constante, pois a eletrodeposição é controlada por difusão⁵⁶. Após a eletrodeposição, o vidro condutor com o azul da Prússia depositado foi lavado com água Milli-Q® para retirar o excesso da solução não adsorvida.

Figura 8 - Curvas de densidade de corrente por tempo

Fonte: Autoria própria

Na Figura 9 tem-se uma imagem dos filmes eletrodepositados sobre o vidro ITO. Os tempos de deposição foram 60, 120, 180 e 300 segundos respectivamente. Pode-se observar que o tempo de 180 segundos apresentara uma coloração menos intensa quando comparado ao filme depositado por 300 s, mas mais escura do que os filmes depositados com tempos mais curtos. Assim, tendo em vista a procura por uma maior diferença entre os estados colorido e descolorido, os tempos utilizados para as seguintes análises foram de 180 e 300 segundos por apresentarem uma coloração mais intensa em relação aos demais tempos mostrados.

Figura 9 - Coloração dos filmes de azul da Prússia com diferentes tempos de eletrodeposição entre 60 e 300 s.

Fonte: Autoria própria

4.1.2. Voltametria cíclica do filme de PB em solução

Após a deposição do filme em vidro-ITO, o mesmo foi lavado com água para retirar o excesso de PB não aderido. Este vidro então foi colocado em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo utilizado como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Pode-se observar através da Figura 10 que a voltametria cíclica em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, com potenciais aplicados de -0,2 a 0,6 V, 3º ciclo e velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹, apresenta picos de oxidação e redução semelhantes aos encontrados na literatura^{56; 73}. Na região de potencial entre 0,16 – 0,4 V observa-se um par redox em que aparecem os picos de oxidação e redução bastante intensos e bem definidos. Este par redox possui potenciais de pico anódico e catódico com 19 mV de diferença. O pico de oxidação está relacionado com a conversão do branco da Prússia para o azul da Prússia, ou seja, a oxidação provoca a coloração do filme, mudando do estado transparente para o azul. O inverso dessa reação, ou seja, a descoloração do filme ocorre com a redução do azul da Prússia para o branco da Prússia.

Figura 10 - Voltamograma do filme de azul da Prússia eletrodepositado em vidro ITO a partir da solução de KCl 1mol.L⁻¹ com corrente de -40 μ A.cm⁻² durante 300 segundos.

A Figura 11 mostra a voltametria cíclica realizada no intervalo de potenciais de -0,2 a +0,6 V, com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} em solução de KCl 1 mol.L^{-1} , Hác 10% m/m e LiClO_4 10% m/m utilizando eletrodo de trabalho vidro-ITO/PB300, eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina ou $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{ITO}$. Os ECDs estudados em nosso laboratório utilizam contra eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{ITO}$, por isso há necessidade de fazer a voltametria em solução utilizando esse eletrodo e não o de platina. A resolução dos picos é melhor utilizando-se o eletrodo de platina, já que esta possui uma melhor condutividade elétrica. Pode-se observar também um pequeno deslocamento do pico de oxidação, de 0,32 para 0,25 V.

Figura 11 - Voltametria cíclica de -0,2 a 0,6 V a 10 mV.s^{-1} , em solução de KCl 1 mol.L^{-1} . Eletrodo de trabalho vidro-ITO/PB300, referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Fonte: Autoria própria

Quando a voltametria foi realizada em solução de KCl 1 mol.L^{-1} , com faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V, 3º ciclo e velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} (Figura 12) observamos os picos de oxidação e redução característicos do azul da Prússia, branco da Prússia e verde Berlim. No potencial de 0,2 V observa-se um par redox em que aparecem os picos de oxidação e redução. Este par redox possui potenciais de pico anódico e catódico espaçados em 0,145 V. O par redox da região próxima de 0,8 V é menos simétrico do que o pico próximo de 0,2 V e os potenciais de pico anódico

e catódico também são próximos (0,08 V). Os picos de oxidação aparecem em 0,19 e 0,84 V e os picos de redução em 0,045 V e 0,76 V.

Figura 12 - Voltamograma do filme eletrodepositado por 300 s em vidro ITO e solução de KCl 1 mol.L⁻¹.

Fonte: ASSIS *et al*, 2013.⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

As equações que representam a oxidação do branco da Prússia para o azul da Prússia, e do azul da Prússia para o Berlin green já foram descritas anteriormente, na página 33.

4.1.3. Coulometria e UV-Vis

Seguindo com as análises do filme de azul da Prússia eletrodepositado em vidro-ITO, as medidas de coulometria e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica com duas janelas de quartzo e três eletrodos sendo o azul da Prússia como eletrodo de trabalho, platina como o contra eletrodo e o Ag/AgCl como a referência. A célula foi colocada no espectrofotômetro de UV-Vis, e os eletrodos foram ligados ao potenciostato/galvanostato Autolab para realizar a aplicação de potencial para promover a oxidação e redução do filme de azul da Prússia, conseguindo assim observar a alteração da cor graficamente.

A Figura 13 apresenta o espectro na região do UV-Vis do vidro-ITO e azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, corrente de $-40 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, realizados em solução de KCl $1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$. Analisando esses resultados pode se observar que o índice de transmitância do vidro-ITO é de 84,9 % em 633 nm, 87,9 % em 550 nm e 100 % em 686 nm. Quando o filme de azul da Prússia é depositado sobre o vidro e mantido no seu estado colorido (aproximadamente em 0,6 V), a transmitância é de 61,4 % em 633 nm, 78,5 % em 550 nm e 33,8 % em 686 nm. Quando o potencial de -0,2 V é aplicado, o filme torna-se transparente, e os valores de transmitância são 84,9 % em 633 nm, 87,9 % em 550 nm e 83,4 % em 686 nm, como mostrado na Tabela 1. Essa variação de transmitância em 686 nm de 71,6 % é semelhante ao reportado por Pinheiro *et al*, com valores de 74,19 % em 690 nm⁷⁵.

Figura 13 - Espectro na região do UV-Vis do vidro-ITO e vidro-ITO com PB depositado por 300 s após aplicação de potencial de -0,2 V (imagem do filme descolorido) e +0,6 V (imagem do filme colorido) por 15/15 s.

Fonte: Autoria própria

Tabela 1. Valores de transmitância em diferentes comprimentos de onda para o vidro-ITO e vidro-ITO com azul da Prússia eletrodepositado

Comprimento de onda (nm)	Transmitância (%) vidro-ITO	Transmitância (%) vidro-ITO + PB300 (-0,2 V)	Transmitância (%) vidro-ITO + azul da Prússia 300 (0,6 V)	ΔT (%)
686	100,0	83,4	11,8	71,6
633	99,0	84,9	17,8	67,1
550	100,0	87,9	47,8	40,1

No sentido de comparar os resultados dos tempos de 15, 30 e 60 s de inserção e extração de carga construiu-se a Figura 14. Pela Figura 14a, pode-se observar que quanto maior o tempo de inserção, maior a carga inserida no dispositivo. Esses valores vão de $-1,62 \text{ mC.cm}^{-2}$ com 15 s de inserção até $-3,11 \text{ mC.cm}^{-2}$ com 60 s, ou seja, os valores de carga inserida quase dobram quando o tempo é aumentado quatro vezes. Porém, ao observar a Figura 14b, os valores de transmitância no estado colorido variam muito pouco entre 15 e 60 s de inserção, alterando entre 61,4 e 54,3 % em 633 nm, respectivamente. Isto quer dizer que apesar da carga inserida no filme dobrar com o aumento do tempo de aplicação de potencial de 15 para 60 s, a coloração do filme permanece praticamente a mesma. Logo, uma aplicação de potencial de 15 s já é suficiente para que o filme atinja o valor próximo a sua coloração máxima.

Figura 14 - a) Densidade de carga após aplicação de $-0,2$ e $0,6 \text{ V}$ por 13,30 e 60 s e b) Transmitância após aplicação de $0,6 \text{ V}$ por 15, 30 e 60 s no filme de PB300, em solução de $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Fonte: Autoria própria

Foram realizados ciclos sucessivos de inserção e extração de cargas, com potenciais aplicados de $-0,2$ e $0,6 \text{ V}$ visando calcular o número de ciclos que o filme suporta sem perder a reversibilidade do processo nem a variação de transmitância. Na Figura 15 pode ser visto que após 200 ciclos, o valor de carga inserida diminuiu de $-7,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ para $-3,8 \text{ mC.cm}^{-2}$. Essa diminuição da densidade de carga é menor do que a observada por Roig *et al*⁷⁶, que relataram uma diminuição de 8,2 para $6,7 \text{ mC.cm}^{-2}$ após 21 ciclos. Observa-se, que os valores de transmitância em 686 nm também diminuem com a sucessiva inserção e extração de cargas, mudando de 67,2

% para 42,5 % no estado descolorido, e aumentando de 17,2 para 29,1 % no estado colorido, ou seja, com sucessivos ciclos, o dispositivo passa a descolorir cada vez menos, ficando com uma coloração azul clara ao invés de transparente.

Figura 15 - a) Densidade de carga inserida e b) transmitância em 686 nm, após 200 ciclos de aplicação de potencial -0,2 e +0,6 V por 15/15 s em KCl 1 mol.L⁻¹ do filme de PB eletrodepositado por 300 s.

Fonte: Autoria própria

A Figura 16 mostra que após os 200 ciclos, os picos de oxidação e redução tornam-se menos definidos, o que indica a diminuição da reversibilidade do processo. Essa queda na densidade de corrente e definição dos picos se mostrou mais acelerada quando comparada ao processo relatado por Roig *et al*⁷⁶, que observaram essa queda após a ordem de 10³ ciclos, mas pode ser explicada pelo fato da

velocidade de varredura utilizada por eles ser da ordem de 1 ciclo por segundo, ou seja, $1,6 \text{ V.s}^{-1}$, enquanto que a velocidade de varredura utilizada neste experimento foi de 10 mV.s^{-1} , e este comportamento foi observado por Itaya *et al*⁷⁷ e sugeriram que a transferência eletrônica é mais lenta que a transferência de carga no par redox.

Figura 16 - Voltametria cíclica do filme em KCl 1M após 200 ciclos de aplicação de potencial -0,2 a 0,6 V do filme de PB eletrodepositado por 300 s.

Fonte: Autoria própria

Por final, o teste de memória em circuito aberto mostra, na Figura 17, que após a aplicação de -0,2 V por 15 s, a transmitância atinge o valor de 85 %. A partir desse valor o potencial é desligado e a transmitância é medida por 7200 s revelando seu decaimento para aproximadamente 20 %.

Figura 17 - Transmitância em função do tempo em circuito aberto após aplicação de -0,2 V por 15 s em solução de KCl 1 mol.L⁻¹ do filme de PB eletrodepositado por 300 s.

Fonte: Autoria própria

A Figura 18 apresenta os valores de transmitância versus comprimento de onda em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, para o filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s em vidro-ITO. Diferentes potenciais foram aplicados, de -0,2 a 0,6 V, variando em 0,1 V. Com isso, pode-se observar a diferença nos valores de transmitância com o aumento do potencial. Observa-se, que em potencial de -0,2 V, a transmitância em 686 nm atinge o valor de 75 %, enquanto que para o potencial de 0,6 V, esse valor cai para 21 %. Os valores das transmitâncias em outros potenciais estão mostrados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2. Potenciais aplicados e consequentes transmitâncias, em solução de KCl 1 mol.L⁻¹.

Potencial (V)	Transmitância (%)
-0,2	75
-0,1	61
0,0	39
0,1	33
0,2	31
0,3	32
0,4	32
0,5	32
0,6	21

Figura 18 - Transmitância versus comprimento de onda do filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, em solução de KCl 1 mol.L⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Mortimer *et al*⁷⁸ reportaram os valores de absorbância para o azul da Prússia eletrodepositado em vidro-ITO, em uma solução aquosa de KCl 0,2 mol.L⁻¹. Ao aplicar um potencial de +0,5 V, o valor de absorbância atinge o valor de 0,82, *i.e.*,

uma transmitância de 15,2 % em 686 nm. Ao aplicar um potencial de -0,2 V, a absorbância atinge o valor de 0,05, ou então 89 % de transmitância. Ou seja, a aplicação de potencial de -0,2 e +0,5 V promove uma variação na transmitância entre o estado colorido e descolorido de 73,8 %.

Visando obter um mapa com mudança de cor do filme de azul da Prússia, as amostras foram submetidas a medidas de UV-Vis espectrociclovoltametricas, ou seja, medidas de UV-Vis na faixa de 350 – 1000 nm acopladas à voltametria cíclica na faixa de -0,2 a 0,6 V em KCl 1 mol.L⁻¹. A Figura 19 mostra o resultado das análises onde pode-se observar que na faixa de potencial de -0,2 a 0,5 V, a transmitância é de aproximadamente 75 % entre 420 e 500 nm, e na faixa de potencial de -0,1 a 0,6 V, a transmitância é de aproximadamente 20 % de 670 a 660 nm. Essa baixa transmitância se deve ao fato do filme estar colorido, entre 600 e 875 nm começando em 0,5 até 0,6 V.

Figura 19 - Transmitância versus comprimento de onda e potencial aplicado em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, de -0,2 a 0,6 V. Visão 3D e projeção 2D (b).

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Figura 20 - Transmittância versus comprimento de onda e potencial aplicado em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, de -0,2 a 0,6 V. Projeção 2D

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

4.1.4. Eficiência crômica de compósitos (CCE).

Realizando a cronocoulometria em paralelo com medidas de absorbância em 686 nm, a eficiência crômica de compósitos pode ser calculada em valores específicos de porcentagem da variação da absorbância no $\lambda(\text{máx})$. A Figura 21 a) mostra a carga inserida e extraída em função do tempo de potencial aplicado de -0,2 e 0,6 V por 15 s, enquanto a Figura 21 b) mostra a medida da transmitância e Figura 21 c) de absorbância do filme em 686 nm. Para a reação de oxirredução PB/PW, ou seja, com a aplicação de potencial de -0,2 V ocorre a redução do PB para PW, e o filme torna-se transparente, e com a aplicação de potencial de +0,6 V, ocorre a oxidação do PW para PB, e o filme torna-se azul escuro. Essa variação de coloração apresenta 65,4 % de diferença de transmitância, ou 0,71 de absorbância. Para providenciar pontos de referência para comparações das eficiências, os valores de η são calculados em variações de transmitância específicos, como uma porcentagem do total da variação da absorbância, (0,71).

Figura 21- a) Densidade de carga vs tempo, b) Transmitância vs tempo e c) absorbância vs tempo

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

A Tabela 3 mostra os valores para 90,95 e 98 % de variação de absorbância e densidade de carga, para a redução do azul da Prússia ao branco da Prússia (PB-PW).

Tabela 3. Valores da eficiência para 90, 95 e 98 % do valor máximo de absorbância

	ΔA (max)	Q (mC.cm ²)	η (cm ² C ⁻¹)
90 %	0,634	4,87	130
95 %	0,6745	5,14	131,2
98 %	0,6958	5,31	131,4

Esses valores são bem próximos aos encontrados na literatura de 150, 143 e 135 cm².C⁻¹ para as porcentagens de 90, 95 e 98 % da absorbância máxima. ^{21; 79}

As análises optoeletróquímicas permitiram observar a resposta do filme a aplicações de potencial e sua consequente variação de cor. A seguir estão as análises morfológicas do filme, que são de extrema importância para a visualização da estrutura e espessura do filme, para que sua aplicação seja improvisada e melhorada.

4.1.5. Espessura por perfilometria

A espessura do filme foi medida através do equipamento KLA Tencor profilometer type D120, riscando-se a superfície com uma lamina afiada para escaneamento. Uma ponta de diamante le a altura da superfície durante a movimentação por toda a área desejada. Este método é insensível a propriedades óticas, possibilitando a medida da espessura do filme depositado em substrato vítreo.

Tabela 4. Espessura dos filmes de PB300 e CeO₂-TiO₂

Medida	PB (nm)	CeO ₂ / TiO ₂ (nm)
1	312	60
2	328	54
3	310	53

4.1.6. AFM

Com o objetivo de investigar a morfologia rugosa do filme eletrodepositado, foi usado um microscópio de força atômica (AFM). Como comparação, a superfície do ITO também foi analisada evidenciando uma morfologia plana e lisa com rugosidade de 2,9 nm, como visto na Figura 22 a. Ao contrário do ITO, o filme de azul da Prússia eletrodepositado por 180 (Figura 22 b) e 300 (Figura 22 c) segundos, em substrato de vidro com ITO apresentou uma morfologia rugosa, com rugosidade de 17,7 nm. Além disso, na Figura 15 são observadas algumas manchas brancas distribuídas uniformemente. Comparando a Figura 22 b) e c) com a Figura 22 a, pode-se afirmar que estes pontos são os topos das colinas formadas durante a deposição de azul da Prússia. Os valores de rugosidade são inferiores à descrita por Yi et al⁸⁰, com valores que variam entre 26 a 39 nm, quando o PB é depositado pelo método potencioestático, mas a morfologia é semelhante à Yi⁸⁰ e também Yanli⁸¹, que também mostram algumas aglomerações de Azul da Prússia depositado espontaneamente por imersão em Fe(CN)₆³⁻.

Figura 22 - Imagens de AFM do filme de a) ITO sobre vidro e azul da Prússia eletrodepositado por 180 s b) e 300 s c) PB300

Fonte: Autoria própria

4.1.7. AFM após estabilização

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para obter a reconstituição bi e tridimensional do filme de azul da Prússia, após a estabilização em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, diferentemente da análise após a deposição do filme. Essas imagens possibilitam uma visualização mais precisa da superfície da amostra e a quantificação dos parâmetros como rugosidade e tamanho dos grânulos. A superfície do PB na escala de 10 e 2 μm são mostradas na Figura 23 a) e b), respectivamente. O filme de PB eletrodepositado por 300 s em vidro-ITO apresenta uma morfologia rugosa de aproximadamente 19 nm (Figura 23a). Alguns pontos com diâmetros de 60 a 240 nm distribuídos regularmente também foram observados. Esses pontos provavelmente são os topos das colinas formadas durante a deposição, como mostrado no MEV também. Os valores de rugosidade foram menores do que os valores descritos para a eletrodeposição potencioestática⁸², mas superiores aos obtidos para o filme sem estabilização. Entretanto, algumas aglomerações dos filmes de PB pela deposição espontânea em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ também foram observados^{82; 83}.

Figura 23 - AFM do filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s e ciclado 10x em solução de KCl mol.L⁻¹, 10 mV.s⁻¹ de -0,2 a 0,6 V. 10 µm×10 µm (a) e 2 µm×10 µm (b).

Fonte: ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Apesar da morfologia do PB180 aparentar ser mais uniforme do que o PB300, a aplicação do PB300 em ECDs teve um resultado melhor, com uma coloração mais intensa do azul quando potenciais positivos eram aplicados, e mesmo assim obteve-se uma boa descoloração e transparência quando potenciais negativos eram aplicados, e por isso manteve-se o tempo de eletrodeposição em 300 s.

4.1.8. MEV

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foi utilizada para analisar as superfícies de revestimento. A Figura 24 mostra as micrografias dos filmes finos de azul da Prússia eletrodepositado por 180 s, onde se pode observar rachaduras ao longo do filme. Na Figura 25, o filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, com ampliação de 100x (Figura 25 a) revela algumas manchas mais claras, que podem ser atribuídas à formação de aglomerados durante a deposição do filme, observados em deposição de PB em carbono vítreo⁸¹. No entanto, a amplificação superior a 20.000 x (Figura 25 c), mostra-se novamente com alguns pontos distribuídos uniformemente em torno de 150 - 200 nm de diâmetro, o que pode ser

devido a locais de nucleação formadas no início da eletrodeposição, tal como foi observada por análise de AFM (Figura 23).

Figura 24 - Micrografias dos filmes de azul da Prússia eletrodepositado por 180 s, ampliadas 100x a), 1000x b), 20000x c)

Figura 25 - Micrografias dos filmes de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, ampliadas 100x a), 1000x b), 20000x c)

4.1.9. MEV após estabilização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada para verificar o cobrimento das superfícies dos filmes de azul da Prússia eletrodepositados e estabilizados em solução de KCl 1 mol.L⁻¹. A Figura 26 a) e b) mostram as micrografias dos filmes de azul da Prússia eletrodepositados por 180 s com ampliação de 500 e 20.000x, respectivamente, enquanto que na Figura 26 c) e d) observam-se as micrografias dos filmes eletrodepositados por 300 s com ampliação de 500 e 20.000x respectivamente.

Figura 26 - Azul da Prússia eletrodepositado por 180 s, ampliação de 500x a) e 20.000x b). Azul da Prússia eletrodepositado por 300 s, ampliação de 500x c) e 20.000x d).

Fonte: ASSIS *et al*, 2015⁸⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Na ampliação de 500 x para os filmes depositados por 180 (Figura 27 a) e 300 s (Figura 27 b), observa-se alguns pontos mais claros, provavelmente relacionados aos aglomerados formados durante a deposição. Já nas ampliações de 20.000 x (Figura 27 c e d), estão presentes algumas rachaduras e pontos entre 100 e 300 nm de diâmetro distribuídos aleatoriamente. Essas formações são as nucleações formadas no início da eletrodeposição, como também comprovado pelo AFM. Morfologias similares também já foram descritas em outros trabalhos⁸⁵. As análises efetuadas através da MEV mostram um filme com boa homogeneidade.

4.1.10. Elipsometria

Visando obter-se as medidas de rugosidade, espessura e índice de refração através de técnicas diferentes das já apresentadas anteriormente, um elipsômetro foi utilizado. A diferença entre os dados obtidos pelo elipsômetro e o AFM, MEV e perfilometria, consiste no fato das análises obtidas são todas óticas e provenientes de modelos matemáticos e cálculos utilizados para demonstrar como a luz incidente na amostra interage com ela. Primeiramente um modelo matemático para simular as camadas do vidro foi preparado pela Dr.Eng. Barbara Hajduke. O melhor modelo foi

obtido de acordo com o esquema a seguir, consistindo do vidro (BK7), camada de ITO, rugosidade entre o ITO e ar, filme de PB e rugosidade do filme de PB (Figura 27). Para a obtenção do melhor modelo matemático, 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 28).

Figura 27 - Modelo utilizado para cálculo dos parâmetros necessários para as medidas

Rugosidade	1,23 nm	Camada NK	n=1,0000
PB300	217,78 nm	Camada Cauchy	n=0,4061
Rugosidade ar/ITO	24,55 nm	Camada Cauchy	n=1,4467 k=0,56137
ITO	118,31 nm	Ângulo médio efetivo	n=1,0146 k=0,00017
Vidro BK7		Oscilador Drude-Lorentz	n=1,844 k=0,01371
		Camada arquivo	n=1,598 k=0,00363

Fonte: Autoria própria

Depois da preparação do modelo, realizou-se medidas de elipsometria no filme da azul da Prússia eletrodepositado em vidro-ITO mantendo a mesa na qual a amostra estava localizada em um ângulo de 0° e ângulos dos braços do equipamento a 70° . Os valores do índice de refração, psi e delta, espessura e rugosidade foram encontrados para um ponto de inserção da luz. Os valores para a espessura, rugosidade e índice de refração do azul da Prússia eletrodepositado por 300 s foram 223,83 nm, 2,19 nm e 1,452 respectivamente. A Figura 28 mostra os valores de psi e delta em função do comprimento de onda. Esses valores descrevem a mudança na polarização que ocorre quando o feixe de medição interage com a superfície de uma amostra, e por si só não representam muita coisa, mas ao serem utilizados em equações e algoritmos pelo software computacional do equipamento, produzem um modelo matemático de interação da luz com a amostra, possibilitando assim calcular os valores de rugosidade e espessura em toda a amostra.

Figura 28 - Psi e delta vs comprimento de onda

Fonte: Autoria própria

Como os valores de espessura, rugosidade e índice de refração variam em outros pontos da amostra, após a realização da medida pontual, realizou-se uma medida por todo o filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 segundos no vidro-ITO, analisando 25 pontos no total, distribuídos por toda a amostra. A distribuição da rugosidade e espessura do filme podem ser observadas na Figura 29 abaixo.

Figura 29 - Distribuição dos valores de espessura a) e rugosidade b) em 25 pontos do filme.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015⁸⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Pela Tabela 5 abaixo, obtida do mapeamento, pode-se observar que a rugosidade, espessura e índice de refração médios do filme são 2,523 nm, 216,91 nm e 1,462 respectivamente. O filme apresenta uma boa uniformidade, com 20 pontos com aproximadamente 215 nm, e 5 pontos com espessuras que chegaram a 232 nm. Até o momento não foram encontrados resultados de elipsometria na literatura para fazer uma comparação com os resultados obtidos, mas os valores são consistentes com os resultados do AFM e MEV descritos anteriormente, e mais espessos e rugosos do que encontrado por Beckstead *et al*⁸⁶.

Tabela 5. Valores de espessura, rugosidade, índice de refração (N) em todos os 25 pontos (coordenadas x e y em mm) do filme.

Número	X (mm)	Y (mm)	Rugosidade PB300	Espessura PB300	N
0	-2,275	-2,275	1,04	215,00	1,543
1	-1,138	-2,275	1,55	224,35	1,497
2	0,000	-2,275	1,29	224,68	1,480
3	1,138	-2,275	1,27	232,65	1,461
4	2,275	-2,275	1,89	215,19	1,449
5	2,275	-1,138	2,27	215,00	1,458
6	1,138	-1,138	1,87	215,08	1,460
7	0,000	-1,138	1,88	215,00	1,467
8	-1,138	-1,138	1,84	215,00	1,464
9	-2,275	-1,138	1,88	215,00	1,466
10	-2,275	0,000	1,94	215,00	1,470
11	-1,138	0,000	1,89	215,00	1,469
12	0,000	0,000	1,84	215,00	1,465
13	1,138	0,000	1,56	215,00	1,463
14	2,275	0,000	2,06	220,45	1,448
15	2,275	1,138	2,22	219,56	1,428
16	1,138	1,138	2,72	215,74	1,439
17	0,000	1,138	2,18	215,00	1,459
18	-1,138	1,138	2,19	215,00	1,457
19	-2,275	1,138	2,33	215,00	1,462
20	-2,275	2,275	2,23	215,00	1,468
21	-1,138	2,275	2,15	215,00	1,466
22	0,000	2,275	2,11	215,00	1,466
23	1,138	2,275	1,77	215,06	1,471
24	2,275	2,275	1,59	215,00	1,447

4.1.11. FT-IR

Para obter as bandas características dos componentes do filme de azul da Prússia, a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, foi realizada com um Perkin-Elmer spectrum 100 FT foi utilizado. As análises foram realizadas entre 4000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} .

O azul da Prússia é um ferrocianato ($\text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) com o átomo de ferro coordenado ao carbono. FTIR dos filmes finos de ITO-PB (Figura 30) mostram uma banda de absorção intensa em 2100 cm^{-1} atrelada a vibração de alongamento do grupo funcional $\text{C}\equiv\text{N}$. A banda de absorção próxima de 1603 cm^{-1} é atribuída a ligação $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, que indica a existência de forças de atração intersticiais. A banda de absorção próxima de 600 cm^{-1} se deve a estrutura de ligação $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}-\text{Fe}^{3+}$ (87; 88)

Figura 30 - Espectro FTIR no filme de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s (linha vermelha) e vidro-ITO (linha azul)

Fonte: Autoria própria

4.1.12. Ângulo de contato e energia de superfície livre

O ângulo de contato da água pode ser utilizado para medir a hidrofobicidade ou hidrofobicidade de um suporte sólido. Um ângulo de contato maior tende a um suporte

com maior hidrofobicidade. A “molhabilidade” da superfície foi analisada com um medidor de ângulo de contato – KSV Instruments CAM 100 medindo o ângulo de contato estático formado entre a gota de líquido e a amostra. O volume de líquido foi mantido constante (10 μ L) e a imagem da gota foi gravada em vídeo. Cada ângulo de contato é uma média de 3 análises. A temperatura na análise foi mantida em 25 $^{\circ}$ C $\pm 1^{\circ}$.

Tabela 6. Ângulo de contato para ITO-PB e ITO-CeO₂-TiO₂

Angulo de contato (graus)	Água	Glicerol	DMSO
ITO – PB	77	80	52
ITO – CeO ₂ – TiO ₂	50	55	58

Um alto ângulo de contato evidencia uma baixa energia livre de superfície ou afinidade química.

A energia livre de superfície (SFE) para um sólido pode ser calculada testando-se um número de líquidos e medindo o ângulo de contato. A teoria de Owens-Wendt Fawkes foi utilizada para determinar frações de dispersão e polar⁸⁹:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d} + 2 \sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_S^p} \quad \text{eq. 5}$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{eq. 6}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \text{eq.7}$$

Onde γ_S é a energia livre total do sólido, γ_S^d e γ_S^p são os componentes de dispersão e polar, γ_L é a tensão total da superfície do líquido, γ_L^d e γ_L^p são as componentes de dispersão e polar da tensão de superfície, e θ é o ângulo de contato. Na Tabela 7 abaixo estão representados os valores da tensão superficial, componente de dispersão e polar dos líquidos utilizados para as análises.

Tabela 7. Tensão superficial dos líquidos

Líquido	γ_L Tensão superficial total	γ_L^d Componente de dispersão	γ_L^p Componente polar
Água	72,8	21,8	51,0
Glicerol	63,4	37,0	26,4
DMSO	44,0	36,0	8,0

Figura 31 - Gráfico de Owens-Wendt para a energia livre de superfície do ITO-PB ; um alto grau de credibilidade se dá pelo coeficiente $R^2=0.9081$

Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Gráfico de Owens-Wendt para a energia livre de superfície do $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PB}$; um alto grau de credibilidade se dá pelo coeficiente $R^2=0.9999$

Fonte: Autoria própria

A Tabela 8 abaixo apresenta os valores da energia livre de superfície calculadas para os filmes de azul da Prússia eletrodepositado por 300 s e o filme de CeO₂-TiO₂ em vidro-ITO.

Tabela 8. Energia livre de superfície para ITO-PB e ITO-CeO₂-TiO₂

Material	γ_s^p	γ_s^d	$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$
ITO-PB	13,1218 mN.m ⁻¹	14,1429 mN.m ⁻¹	27,26465 mN.m ⁻¹
ITO-CeO ₂ -TiO ₂	46,1421 mN.m ⁻¹	5,9010 mN.m ⁻¹	52,0431 mN.m ⁻¹

A seguir estão os resultados referentes a aplicação desses filmes finos de azul da Prússia eletrodepositados por 300s sob corrente constante de -40 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ em ECDs com diversos eletrólitos sólidos poliméricos.

4.2. Dispositivos Eletrocrômicos

Com o objetivo de obter dispositivos com baixo custo de fabricação, fácil obtenção e alto contraste entre os estados colorido e descolorido, eletrólitos sólidos poliméricos à base de macromoléculas naturais foram utilizados. A seguir estão descritos esses ECDs com eletrólitos de pectina, DNA, ágar, HPC e gelatina.

4.2.1. Dispositivo eletrocrômico com eletrólito a base de pectina

A pectina é um polissacarídeo composto por diferentes grupos funcionais, e está presente em plantas, vegetais, frutas e pode ser utilizada como aditivo de produtos alimentícios, estabilização da proteína do leite em iogurtes, etc. A pectina, quando misturada com plastificantes e reticulantes possui a propriedade de formar películas sólidas e transparentes, e com a adição de sais ou íons, pode ter sua condutividade aumentada³³.

4.2.1.1. Pectina-LiClO₄

O ECD a seguir possui a seguinte configuração:

Vidro-ITO/PB300/Pectina-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/Vidro-ITO

E será chamado de ECD-01.

Na Figura 33, observa-se que a densidade de carga catódica/anódica do ECD-01 aumenta em função do tempo, e atingiu o valor de $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ com aplicação de potencial de $-2,0 \text{ V}$ por 15 s. Quando este mesmo potencial é aplicado por 30 e 60 s, pode-se observar que a densidade de carga também aumenta continuamente, atingindo valores de $-9,5$ e $-11,6 \text{ mC.cm}^{-2}$, respectivamente. Como foi observado por Firmino *et al*³⁵, a adição do sal de LiClO_4 promove o aumento da condutividade, no caso da membrana de DNA, de 10^{-6} para $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, resultando em uma maior densidade de carga inserida no ECD. A aplicação reversa deste potencial, ou seja, $+2,0 \text{ V}$, promove a extração total das cargas após outros 15, 30 ou 60 s, e uma razão de carga catódica/anódica de 0,97, mostrando que o processo de intercalação/desintercalação dos íons de lítio no filme é quase reversível.

Figura 33 - Densidade de carga catódica/anódica versus tempo do ECD-01

Fonte: Autoria própria

Na Figura 34 tem-se o voltamograma do mesmo dispositivo, realizado a uma velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} com potenciais aplicados de $-2,0$ a $2,0 \text{ V}$, para 3 ciclos, onde é possível observar um pico de oxidação em $0,9 \text{ V}$ correspondendo a coloração do filme de azul da Prússia e um pico de redução em $-0,5 \text{ V}$, correspondente a descoloração do filme de azul da Prússia. Também pode-se observar que o pico anódico e catódico estão separados por $1,6 \text{ V}$. Apesar do dispositivo eletrocromico ser testado nesse experimento sem o uso de um eletrodo de referência (este foi ligado ao contra eletrodo), pode-se observar que o voltamograma do ECD-01 tem o formato e

amplitude da corrente bastante parecido com o voltamograma em solução de KCl 1 mol.L⁻¹ apresentado na Figura 10. Esses fatos significam que os parâmetros cinéticos em relação ao transporte de cargas da interface do vidro ITO/azul da Prússia com a membrana são similares aos da solução⁹⁰. O voltamograma do dispositivo eletrocromico apresenta um espaçamento maior entre os picos quando comparado com o voltamograma em solução de KCl, que pode ser explicado pela difusão de elétrons do eletrólito solido ser menor do que a difusão em solução de KCl, já que este apresenta uma resistividade maior.

Figura 34 - Voltamograma de -2.0 a +2.0 V a 200 mV.s⁻¹ do ECD-01

Fonte: Autoria própria

Na Figura 35 pode-se observar um voltamograma desse dispositivo com potenciais de -2,0 a 2,0V e diversas velocidades de varredura. O perfil de voltamograma com picos mais intensos e bem definidos foi com velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹.

Figura 35 - Voltamograma do ECD-01 de -2.0 a +2.0 V e diferentes velocidades de varredura.

Fonte: Autoria própria

A Figura 36 apresenta a densidade de carga catódica/anódica e o voltamograma do ECD-01. Foram realizados 2200 ciclos sucessivos de inserção e extração de cargas, aplicando-se potencial de -2,0 V por 15 s e em sequência +2,0 V por 15 s, visando calcular o número de ciclos que o dispositivo suporta sem perder a reversibilidade do processo assim como a diminuição dos índices de transmitância. O voltamograma foi realizado a uma velocidade de varredura de 200 mV.s⁻¹ e potenciais de -2,0 a 2,0 V. Pode-se observar que a densidade de carga diminui de -8,5 para -6 mC.cm⁻² após 500 ciclos, e para -4 mC.cm⁻² após 2200 ciclos. O baixo valor de densidade de carga para o ciclo 2200 pode ser devido a degradação do ECD com a sucessiva aplicação de potencial, que por sua vez pode ser explicado pela não extração total das cargas do filme de PB, promovendo um acúmulo de cargas neste filme, e diminuindo os valores de densidade de carga inseridos posteriormente. Os ciclos sucessivos também promovem uma diminuição dos picos de oxidação e redução em -0,5 e 0,8 V, observados na Figura 36 b. Essa diminuição pode ser explicada pela perda de carga, que por sua vez pode ser atribuída a perda do Fe³⁺ de spin alto com a transformação do PB insolúvel Fe₄[Fe(CN)₆]₃ em PB solúvel MFe[Fe(CN)₆]⁷⁶.

Figura 36 - a) Densidade de carga catódica/anódica e b) voltamograma do ECD-01.

Fonte: Autoria própria

A Figura 37 apresenta a transmitância do ECD-01, onde se observa uma diminuição da transmitância no estado colorido e descolorido com o aumento do número de ciclos. Quando no estado inicial, o dispositivo apresentou uma variação de transmitância de 30% em 686 nm, e após 2200 ciclos essa transmitância caiu para 4%, ou seja, após sucessivos ciclos de inserção e extração de carga, a janela começou a ficar mais azul, que pode ser confirmado pelo decaimento da transmitância no estado descolorido, que no estado inicial era de ~40% e caiu para ~25% em 686 nm. Isso indica que a janela não suportou uma grande quantidade de ciclos consecutivos de inserção/extração de carga.

Figura 37 - Transmitância versus comprimento de onda do ECD-01 nos estados descolorido (linhas contínuas) e colorido (linhas pontilhadas)

Fonte: Autoria própria

4.2.2. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de DNA

A seguir estão descritos ECDs com eletrólito sólido polimérico a base de DNA com LiClO_4 e DNA com $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. O DNA é uma macromolécula que vem sendo intensamente estudada na área de biomateriais, por ser uma matéria prima abundante e proveniente dos rejeitos da indústria pesqueira, e pode ser modificado de diversas maneiras para se obter membranas transparentes e condutoras iônicas e consequentemente uma boa alternativa para ser usado como eletrólito sólido polimérico.

4.2.2.1. DNA- LiClO_4

A utilização do sal de LiClO_4 no eletrólito a base de DNA promove um aumento da condutividade, podendo ser alterados da ordem de 10^{-6} para $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, como reportado por Firmino *et al*³⁵.

O ECD a seguir possui a seguinte configuração:

Vidro-ITO/PB300/DNA- LiClO_4 /CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-02.

Pode-se observar através da Figura 38 que a inserção de carga por 15 s sob voltagem aplicada de -2.0 V atinge o valor de $-3,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ após aumento contínuo, e a aplicação de potencial invertido de + 2,0 V causa a extração da carga. Aplicando esses mesmos potenciais por 30 e 60 s resulta em uma densidade de carga de -3,6 e $-4,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ respectivamente. Esse valor de $-3,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ é maior que o de $-1,7 \text{ mC.cm}^{-2}$ quando -2,5 e +2,0 V foram aplicados em um ECD de configuração vidro-ITO/ WO_3 /eletrólito a base de DNA / $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ /vidro-ITO⁹¹. A razão entre carga anódica e catódica é de 0.96, demonstrando um processo altamente reversível. Visando estudar a estabilidade dos ECD, ciclagem cronoamperometrica foi realizada aplicando potenciais de -2,0 e +2,0 V por 15 s, durante 600 ciclos (Figura 39). Depois de 100 ciclos, a densidade de carga diminui para $-2,7 \text{ mC.cm}^{-2}$ e diminui ainda mais após os 600 ciclos, atingindo $-2,5 \text{ mC.cm}^{-2}$. Esse decaimento ocorre devido a não reversibilidade total do processo de inserção e extração de carga⁷⁶. Para a determinação da variação de transmitância e absorbância do ECD-02, o espectro de UV-Vis foi obtido no estado transparente e colorido após aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s. A transmitância do primeiro ciclo está demonstrada na Figura 40.

Figura 38 - Densidade de carga do ECD-02 para potenciais aplicados de -2,0 a +2,0 V; (a) 1º ciclo para inserções de 15, 30 e 60 s

Fonte: Autoria própria

Figura 39 - 1º, 100º e 600º ciclo cronoamperométricos

Fonte: Autoria própria

Figura 40 - Transmitância para os estados colorido e descolorido do ECD-02 com potenciais de -2,0e +2,0 V, por 60 s (linha contínua), 30 s (linha tracejada) e 15 s (linha pontilhada).

Fonte: Autoria própria

Existe uma pequena diferença entre os valores de transmitância na região do UV-Vis do ECD no estado colorido e descolorido. Durante a coloração, i.e., aplicando-se potenciais positivos. A camada eletrocromica responsável pela alteração de cor oxida do branco da Prússia para o azul da Prússia. O processo de descoloração é o inverso, ou seja, a redução do PB para o PW. Assim, como em outros ECD, um tempo

maior de inserção e extração de carga promove uma variação maior da transmitância entre os estados colorido e descolorido, atingindo valores de 4 e 8 % respectivamente. Esses valores, apesar de baixos, assemelham-se aos valores de 3,5 % para ECD com configuração vidro/ITO/ WO_3 /DNA-LiI-I₂/CeO₂TiO₂/ITO/vidro ou 7 % para configuração vidro/ITO/ WO_3 / DNA_nEr(CF₃SO₃)₃/CeO₂TiO₂/ITO/vidro⁹².

O ECD foi analisado através de voltametria cíclica e os voltamogramas estão registrados entre -2,0 e +2,0 V com velocidade de varredura de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s^{-1} , apresentados na Figura 41. Dois picos são observados no voltamograma, com pico catódico em -0,9 V e anódico em 1,0 V. O voltamograma é similar aos voltamogramas obtidos com outros ECDs contendo eletrólitos sólidos poliméricos naturais. Também se observa que o aumento da velocidade de varredura aumenta a densidade de corrente e definição dos picos.

Figura 41 - Voltametria cíclica $v = 50, 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mV.s}^{-1}$ para o ECD-02.

Fonte: Autoria própria

A reversibilidade de coloração do ECD foi estudada através de ciclos cronoamperométricos acoplados com espectrômetro na região do UV-Vis. A Figura 42 a) mostra a dependência do tempo com a densidade de carga do ECD-02, com potenciais aplicados de -2,0 a +2,0 V por 15 s e 600 ciclos (Fig. 42 a). Pode-se observar que a densidade de carga diminui de -3,2 para -2,6 mC.cm^{-2} como mostrado na Fig. 39 anteriormente, e que o ΔT (Fig. 42 b) permanece praticamente inalterada nesses 600 ciclos, de 4 para 3,8 %, abaixo do encontrado na literatura⁹³. Essa baixa

mudança de coloração do ECD-02 pode ser explicada pelo fato da densidade de carga inserida no mesmo ser bem inferior aos valores obtidos para outros ECDs com eletrólitos sólidos poliméricos, como a pectina com LiClO_4 apresentado anteriormente na seção 4.2.2.1 (pág. 77), com valores de densidade de carga de $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$.

Figura 42 - a) Densidade de carga em função do tempo para o ECD-02 com potenciais de -2.0 e +2.0 V por 15 s e b) Transmitância em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

4.2.2.2. DNA-Er

A utilização do sal de érbio pode ser justificada pela sua característica luminescente, que é bastante utilizada na área de células solares e ótica não linear.

Esse tipo de eletrólitos são objeto de estudos da Profa. Dra. Manuela Maria da Silva, que cedeu os eletrólitos para serem utilizados em dispositivos eletrocromicos.

O ECD a seguir possui a seguinte configuração

Vidro-ITO/PB300/DNA-(Er(CF₃SO₃)₃)/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-03.

A Figura 43 a) mostra um gráfico de densidade de carga inserida, no qual observa-se um aumento densidade com o aumento do tempo de inserção. A aplicação de potencial -3,0 e 2,0 V por 15 s resulta em uma densidade de carga de -5,3 mC.cm⁻², enquanto que esse mesmo potencial aplicado por 30 e 60 s resulta em uma densidade de carga de -6,9 e -7,9 mC.cm⁻², respectivamente. Esses resultados são superiores aos apresentados por Leones *et al*⁹², que em um ECD com configuração vidro-ITO/WO₃/DNA-Er(CF₃SO₃)₃/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO e aplicação de potencial de -2,0 e +1,8 V por 15 s apresentou valor de densidade de carga de -4,0 mC.cm⁻². Como a única diferença entre estes dois dispositivos é a camada eletrocromica, pode-se afirmar que o azul da Prússia, neste ECD, consegue incorporar melhor as cargas com o potencial aplicado, e assim consequentemente, obter uma melhor eficiência de coloração.

A Figura 43 b) apresenta os espectros de transmitância do ECD-03. A figura descreve a variação da transmitância em função do comprimento de onda, com diferentes tempos de inserção e extração de carga. O melhor resultado, ou seja, a maior variação de transmitância obtida foi aplicando-se potencial de -3,0 e 2,0 V durante 60 s, apresentando uma variação de $\Delta T = 24 \pm 2\%$ em $\lambda = 686$ nm. Para 15 s de aplicação, o ΔT foi 17 %. Essa variação de transmitância foi superior ao valor de 15 % obtida por Pawlicka⁹⁴ com dispositivo de WO₃/DNA-PEDOT:PSS/CeO₂-TiO₂. Esta variação entre o estado colorido e descolorido de 24 % também foi superior aos 7 % reportados por Leones *et al*⁹² com uma configuração vidro-ITO/WO₃/DNA-Er(CF₃SO₃)₃/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO. Vários fatores influenciam na variação da transmitância, como o raio iônico do Er³⁺ e coeficiente de difusão⁹².

Na voltametria apresentada na Figura 43 c) do ECD-03, observa-se dois picos catódicos um em -0,8 V e outro em 1,0 V no voltamograma registrado com velocidade

de varredura de 100 mV.s^{-1} . A forma do voltamograma também se assemelha ao voltamograma descrito por Leones⁹², com apenas um pico anódico observado em $1,0 \text{ V}$. O pico de oxidação está relacionado com a conversão do branco da Prússia para o azul da Prússia, ou seja, a oxidação, provocada pela aplicação de potenciais positivos, provoca a coloração do filme, mudando do estado transparente para o azul. O inverso dessa reação, ou seja, a descoloração do filme ocorre com a redução, provocada pela aplicação de potenciais negativos, do azul da Prússia para o branco da Prússia⁹⁵.

Figura 43 - a) Densidade de carga, b) Espectros de transmitância e c) Voltamograma cíclico do ECD-03, com aplicação de potencial de $-3,0$ e $+2,0 \text{ V}$ tempos de inserção de 15, 30 e 60 s

Fonte: Autoria própria

Foram realizados também 1000 ciclos de inserção e extração de carga, acoplados ao UV-Vis. A Figura 44 a) mostra resultados desse ensaio onde se observa

que após 1000 ciclos, o valor da densidade de carga diminui de -5,3 até -1,3 mC.cm^{-2} . Essa diminuição pode ser explicada pela perda de carga, que por sua vez pode ser atribuída a perda do Fe^{3+} de spin alto com a transformação do PB insolúvel $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ em PB solúvel $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e pela não reversibilidade total da inserção e extração de carga⁷⁶. A Figura 44 b) apresenta a mudança na transmissão espectral depois de 1000 ciclos. Observa-se, que após 1000 ciclos a coloração do ECD-03 continua mudando de cor, apesar de apresentar um $\Delta T = 5\%$ em $\lambda = 686\text{ nm}$, valor inferior aos 18 % após 5000 ciclos encontrados na literatura⁹⁶. Com a sucessiva inserção e extração de carga, ocorre a diminuição da variação de transmitância entre os estados colorido e descolorido. Ou seja, após 1000 ciclos, o estado colorido do dispositivo passa a ter uma coloração menos intensa, e o estado transparente passa a ter uma coloração azul clara.

Figura 44 -a) Densidade de carga e b) Espectro da variação de transmitância em função do tempo de ciclagem de potencial de -3 a +2 V do ECD-03 após 1000 ciclos.

Comparando-se os dois dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de DNA, pode-se observar que os valores de densidade de carga foram maiores para o ECD com DNA- $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (ECD-03), com valor de $-5,3 \text{ mC.cm}^{-2}$, contra $-3,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ para o DNA- LiClO_4 (ECD-02). Assim como a densidade de carga, a variação de transmitância foi maior para o ECD-03, com ΔT de 15 % em 686 nm e aplicação de potencial por 15 s, contra apenas 4 % para o ECD-02. Isso pode ser explicado devido a voltagem aplicada necessária para a descoloração e coloração, que no caso do DNA- $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ foi de -3,0 e +2,0 V, sendo que no ECD com DNA- LiClO_4 essa voltagem foi de -2,0 a +2,0 V. Uma maior voltagem resulta numa maior densidade de carga inserida, que por sua vez promove uma maior variação de transmitância no ECD. Contudo, foi observado ao longo desses estudos que os elevados valores de potencial aplicado promovem a degradação mais rápida dos dispositivos.

A seguir estão descritos dois ECDs utilizando eletrólitos a base de ágar.

4.2.3. Dispositivos eletrocromicos com eletrólito a base de ágar

Também foram utilizados eletrólitos à base de ágar para a montagem e caracterização de ECDs. Ágar é um carboidrato estrutural da parede celular das algas agarófitas e sua principal propriedade é de ser substituto da gelatina (proteína) em produtos alimentícios devido ao seu poder gelificante a baixas concentrações. Além disso, ele também apresenta propriedade de formação de soluções com baixa viscosidade, alta transparência, formação de gel termo reversível e temperaturas de fusão/gelificação bem definidas^{38; 97}.

4.2.3.1. Ágar- LiClO_4

O ECD a seguir tem a configuração

Vidro-ITO/PB300/Ágar- LiClO_4 /CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-04.

A Figura 45 a) mostra os resultados da densidade de carga inserida em função do tempo do ECD-04. O resultado obtido revela que aplicando potencial $-1,5$ V por 15 s resulta em uma densidade de carga inserida de $-8,4$ mC.cm^{-2} , enquanto que esse mesmo potencial aplicado por 30 e 60 s resulta em uma densidade de carga de $-9,2$ e $-13,5$ mC.cm^{-2} respectivamente. A aplicação do potencial de $-1,5$ V causa uma descoloração do dispositivo, que passa a ser transparente, e a aplicação do potencial de $+1,5$ V provoca a mudança para a cor azul da Prússia. O valor de $-8,4$ mC.cm^{-2} é superior aos $-6,04$ mC.cm^{-2} obtido por Raphael³⁸ e $-4,6$ mC.cm^{-2} obtido por Costa *et al*⁹⁸ em dispositivo com configuração semelhante, apenas com a camada eletrocromica diferente, sendo utilizado o WO_3 no lugar do azul da Prússia. A Figura 45 b) apresenta os espectros de transmitância ECD-03. A figura descreve a variação da transmitância em função do comprimento de onda, com diferentes tempos de inserção e extração de carga. O melhor resultado obtido foi aplicando se potencial de $-1,5$ e $+1,5$ V durante 60 s, apresentando uma variação de $\Delta T = 37,6\%$ em $\lambda = 686$ nm, valores inferiores aos encontrados por Pawlicka *et al*⁹⁴ em dispositivos com configuração $\text{WO}_3/\text{agar-CH}_3\text{COOH/CeO}_2\text{-TiO}_2$, que apresentaram 48 % de variação da transmitância em 550 nm.

Figura 45 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para o ECD-04.

Fonte: Autoria própria

A Figura 46 apresenta o voltamograma do ECD-04 realizado à velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , com potenciais aplicados de $-1,5$ a $+1,5$ V para os 10 primeiros ciclos. É possível observar um pico anódico em $0,2$ V, correspondente a

coloração do dispositivo, e também se observa um pico catódico em $-0,4$ V, responsável pela descoloração do dispositivo. Observa-se também que em potenciais maiores do que $0,8$ V ocorre um aumento da corrente elétrica, provavelmente devido a processos de inserção ou extração de cargas no filme ITO^{38,99}.

Figura 46 - Voltametria cíclica de $-1,5$ a $+1,5$ V, 100 mVs^{-1} e 10 ciclos para o ECD-04

Fonte: Autoria própria

Foram realizados, no ECD-04 400 ciclos de inserção e extração de carga, para analisar a queda dos valores de densidade de carga e diminuição da variação de transmitância. Observa-se que após 400 ciclos, o valor da densidade cai de $-7,1$ para $-6,1 \text{ mC.cm}^{-2}$, como visto na Figura 47 a). Esses valores obtidos são semelhantes aos mostrados por Costa¹⁰⁰, com um dispositivo com configuração vidro-FTO/ WO_3 /amido-Li/ CeO_2 - TiO_2 /vidro-ITO que obteve $-5,16 \text{ mC.cm}^{-2}$, mas após 1000 ciclos a densidade de carga caiu para apenas $-4,58 \text{ mC.cm}^{-2}$. Observa-se também uma diminuição dos valores de transmitância após 400 ciclos de aplicação de potencial (Figura 47b). Os resultados obtido revelam que no primeiro ciclo, a variação de transmitância em 686 nm era de $12,5 \%$, e após os 400 ciclos essa variação diminuiu para 9% . Essa diminuição pode ser explicada pela carga que ainda permanece no dispositivo com os sucessivos ciclos cronoamperométricos, causando a queda da reversibilidade do processo de oxirredução e consequentemente da eficiência de coloração.

Figura 47 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs tempo para 400 ciclos de aplicação de -1,5 e +1,5 V do ECD-04

Fonte: Autoria própria

4.2.3.2. Ágar-Eu

Assim como a utilização do sal de érbio no eletrólito de DNA, o sal de európio utilizado neste ECD com eletrólito de ágar tem o intuito de aumentar a condutividade, e também tem sua propriedade luminescente, característica dos metais de terras raras. A análise de diferentes dispositivos com a mesma configuração, mas com alterações no eletrólito permite uma comparação mais efetiva entre eles para tentar determinar qual possui melhores características eletroquímicas e espectroscópicas para serem aplicados na prática.

O ECD a seguir tem a configuração:

E será chamado de ECD-05.

A Figura 48 a) mostra os resultados da densidade de carga inserida em função do tempo do ECD-05. O resultado obtido revela que aplicando potencial -3 V por 15 s resulta em uma densidade de carga inserida de $-6,1 \text{ mC.cm}^{-2}$, enquanto que esse mesmo potencial aplicado por 30 e 60 s resulta em uma densidade de carga de $-13,8$ e $-14,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ respectivamente. A aplicação do potencial de $-3,0 \text{ V}$ causa uma descoloração do dispositivo, que passa a ter uma coloração transparente, e a aplicação do potencial de $2,0 \text{ V}$ provoca a mudança para a cor azul do azul da Prússia, como demonstrado na equação 2 anteriormente na seção 1.1 (pág. 33). Quando compara-se o ECD-05 com o ECD-04 constituído de eletrólito de ágar- LiClO_4 pode-se observar que a densidade de carga inserida é maior no ECD-04, o que pode ser explicado pelo fato do íon Li^+ possuir um raio iônico menor e consequentemente apresentar uma maior condutividade e assim uma maior densidade de carga inserida. A Figura 48 b) apresenta os espectros de transmitância do ECD-05. A figura descreve a variação da transmitância em função do comprimento de onda, com diferentes tempos de inserção e extração de carga. O melhor resultado obtido foi aplicando se potencial de $-3,0$ e $2,0 \text{ V}$ durante 60 s, apresentando uma variação de $\Delta T = 35 \pm 2\%$ em $\lambda = 686 \text{ nm}$, valores inferiores aos encontrados por Pawlicka⁹⁴ et al em dispositivos com configuração $\text{WO}_3/\text{agar-CH}_3\text{COOH/CeO}_2\text{-TiO}_2$, que apresentaram 48 % de variação da transmitância em 550 nm, e superior ao ECD-04 que apresentou 32 % de variação de transmitância em 686 nm. Essa inferioridade em relação ao dispositivo com liquido iônico mais uma vez pode ser explicada pela melhor condutividade do liquido iônico em comparação ao eletrólito solido polimérico, que tem um coeficiente de difusão menor e maior resistividade.

Figura 48 – a) Densidade de carga do ECD-05, com tempos de inserção de 15, 30 e 60 s e b) Espectros de transmitância do ECD-05.

Fonte: Autoria própria

Na voltametria do ECD-05 apresentado na Figura 49, observa-se dois picos, um em -0,5 V e outro em 1,0 V no voltamograma registrado com 100 mV.s⁻¹. Apenas um pico de oxidação é observado em 0,2 V, responsável pela conversão do branco da Prússia (*Everitt's Salt*) em azul da Prússia, como descrito anteriormente. Pode-se verificar que o comportamento da voltametria é semelhante à do ECD-05, mas as densidades de carga e o potencial onde os picos se encontram são diferentes. Como a configuração dos dispositivos é a mesma, mudando-se apenas o eletrólito, pode-se atribuir essa diferença de valores ao eletrólito. Entretanto, o comportamento do voltamograma difere do encontrado por Pawlicka *et al*⁹⁴, com um dispositivo com

configuração vidro-ITO/ WO_3 /Agar-Eu/vidro-ITO/ CeO_2 - TiO_2 , apresentando apenas um par redox em -1,0 e 0,0 V, e pode ser explicado pela diferença do material eletrocromico utilizado.

Figura 49 - Voltamograma cíclico do ECD-05, realizado de -2,8 a 1,5 V, 3 ciclos e velocidade de varredura 100 mVs-1

Fonte: Autoria própria

Foram realizados no ECD-05 1400 ciclos de inserção e extração de carga, para analisar a queda dos valores de densidade de carga. Observa-se que após 1400 ciclos, o valor da densidade cai de -6,1 para -1,1 mC.cm^{-2} , como visto na Figura 50 e explicado anteriormente. Esses valores obtidos são semelhantes aos mostrados por Costa¹⁰⁰, com um dispositivo com configuração vidro-FTO/ WO_3 /amido-Li/ CeO_2 - TiO_2 /vidro-ITO que obteve -5,16 mC.cm^{-2} , mas após 1000 ciclos a densidade de carga caiu para apenas -4,58 mC.cm^{-2} .

Figura 50 - Densidade de carga do ECD-05 após 1400 ciclos

Fonte: Autoria própria

4.2.4. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de HPC

4.2.4.1. HPC-LiClO₄

O dispositivo a seguir tem a configuração

vidro-ITO/PB300/HPC-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

e será chamado de ECD-06.

A Figura 51 a) mostra os resultados da transmitância do ECD-06, onde observa-se que em potenciais negativos, como -2,6 V seu valor alcança o máximo de 35 % quando aplicado por 15 s e 49 % quando aplicado por 60 s, em 686 nm. Esse potencial causa a redução do azul da Prússia para o seu estado transparente, chamado *Everitt's Salt*⁶⁴. Quando esse potencial é aplicado, há uma inserção de carga, que cresce continuamente, alcançando -10,1 mC.cm⁻² depois de 15 s, e -14,4 mC.cm⁻² após 60 s, como mostrado na Figura 51b). Quando o potencial de 2,0 V é aplicado, os valores de transmitância atingem 8% quando aplicado durante 15 segundos, e 7% quando aplicado durante 60 s, fazendo com que o ECD-06 fique azul novamente. Além disso, pode-se observar que a densidade de carga é superior ao obtido por Costa¹⁰⁰, que

relataram valores de $-5,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ para o ECD com configuração vidro/FTO/ WO_3 /ágar-Li/ CeO_2 - TiO_2 /FTO/vidro. Pode-se observar também que a reversibilidade do dispositivo com a aplicação de potencial de $-2,6$ a $2,0 \text{ V}$ por $15 \text{ s}/15 \text{ s}$ é $0,99$, ou seja, praticamente total.

Figura 51 - a) Densidade de carga versus tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-06 após aplicação de potencial $-2,6$ e $+2,0 \text{ V}$ por 15 , 30 e 60 s .

Fonte: Autoria própria

A Figura 52 mostra a voltametria cíclica de potencial aplicado de $-2,6$ a $2,0 \text{ V}$ e velocidades de varredura de 100 e 200 mV.s^{-1} do ECD-06. Pode-se observar picos de redução em $-0,5$ e $1,0 \text{ V}$ e picos de oxidação em $0,0 \text{ V}$, $1,0$ e $1,8 \text{ V}$. Esses fatos sugerem que os parâmetros cinéticos em relação ao transporte de carga entre o azul da Prússia e o filme de CeO_2 - TiO_2 e a interface do eletrólito sólido de HPC são

diferentes da solução de KCl 1 mol.L⁻¹. Há evidências de que os outros picos do par redox do azul da Prússia podem ser atribuídos a oxidação ou extração de carga da camada de ITO¹⁰¹, ou também da evolução do hidrogênio⁴⁹. Também foi observado que maiores velocidades de varredura resultam em picos com maior resolução e maior intensidade de corrente do processo de oxidação e redução.

Figura 52. Voltametria cíclica do ECD-06 em potenciais de -2,6 a +2,0 V e velocidade de varredura de 100 e 200 mV.s⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Visando avaliar a reversibilidade do ECD-06, a amostra foi submetida a ciclos cronocoulométricos acoplados a análise da espectroscopia na região do UV-Vis, com potenciais aplicados de -2,6 a 2,0 V por 15 s/15 s. A Figura 53 mostra os resultados da densidade de carga (Figura 53 a) e a transmitância (Figura 53 b) durante 1000 ciclos de inserção/extração de carga. Conforme a análise espectral prévia (Figura 51 a), foi observado que a aplicação de um potencial negativo provoca a descoloração do azul da Prússia, resultando em uma maior transmitância, enquanto que a aplicação de potenciais positivos provoca uma coloração azul escura do azul da Prússia e por consequência do ECD, causando uma diminuição da transmitância. A variação sucessiva entre as colorações azul e transparente mostra uma queda da densidade de carga, de -10,1 mC.cm⁻² para -6,9 mC.cm⁻². Essa diminuição de carga foi maior do que os apresentado por Costa¹⁰⁰, com uma queda após 1000 ciclos de -5,2 para -4,6

mC.cm^{-2} . Também foi observado na Figura 53 b) uma queda nos valores da transmitância em 686 nm, de 27 % para 20 % após 1000 ciclos.

Figura 53 - a) Densidade de carga versus tempo e b) transmitância versus comprimento de onda do ECD-06 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 1000 ciclos.

Fonte: Autoria própria

O ECD-06 também foi submetido ao teste de memória mostrado na Figura 54. Para o estado transparente, ou seja, após aplicação de -2,6 V por 15 s, a transmitância diminui de 50 pra 27 % em circuito aberto por 86.400 s. Essa pequena diminuição mostra que o ECD possui um bom efeito de memória quando comparado ao ECD a base de PVB descrito por Kobayashi *et al*¹⁰², com uma queda no valor de absorbância de 0,4 a 0,0 em apenas 80 s.

Figura 54 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-06 após aplicação de potencial -2,6 V por 15 s.

Fonte: Autoria própria

4.2.4.2. HPC-HÁC

O dispositivo a seguir tem configuração

Vidro-ITO/PB300/HPC-HÁC/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-07.

A Figura 55 a) mostra os resultados da transmitância do ECD-07, onde observa-se que em potenciais negativos, como -2,6 V alcança o valor máximo de 60 % quando aplicado por 15 s e 62 % quando aplicado por 60 s, em 686 nm. Esse potencial causa a redução do azul da Prússia para o seu estado transparente, chamado Everitt's Salt⁶⁴. Quando esse potencial é aplicado, há uma inserção de carga, que cresce continuamente, alcançando $-6,1 \times 10^{-3} \text{ mC.cm}^{-2}$ depois de 15 s, e $-8,4 \times 10^{-3} \text{ mC.cm}^{-2}$ após 60 s, como mostrado na Figura 55 b). Quando o potencial de 2,0 V é aplicado, os valores de transmitância atingem 28% quando aplicado durante 15 segundos, e 27% quando aplicado durante 60 s, fazendo com que o ECD-07 fique azul novamente. Essa variação de transmitância de 32 % com aplicação de potencial de 15 s é superior aos 27 % obtidos no ECD-06 com eletrólito de HPC-LiClO₄,

Figura 55 - a) Densidade de carga versus tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

A Figura 56 mostra a voltametria cíclica de potencial aplicado de -2,6 a 2,0 V e velocidades de varredura de 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s⁻¹ do ECD-07. Pode-se observar picos de redução em -0,8 e 0,9 V e picos de oxidação em 1,0 e 1,8 V. Esses fatos sugerem que os parâmetros cinéticos em relação ao transporte de carga entre o azul da Prússia e o filme de CeO₂-TiO₂ e a interface do eletrólito sólido de HPC são diferentes da solução de KCl 1 M. Há evidências de que os outros picos do par redox do azul da Prússia podem ser atribuídos a oxidação ou extração de carga da camada de ITO¹⁰¹, ou também da evolução do hidrogênio⁴⁹. Também foi observado

que maiores velocidades de varredura resultam em picos com maior resolução e maior intensidade de corrente do processo de oxidação e redução.

Figura 56. Voltametria cíclica do ECD-07 em potenciais de -2,6 a +2,0 V e velocidade de varredura de 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s^{-1} .

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

O desempenho de coloração/descoloração do ECD-07 foi analisado através de ciclos cronoamperométricos acoplados a análises na região do UV-Vis, sob potenciais aplicados de -2,6 e +2,0 V por 15 s cada. A Figura 57 a) mostra os resultados da densidade de carga e 57 b) da transmitância para 2000 ciclos do dispositivo, que alterou de cor do azul escuro para transparente. Como mostrado na análise espectral da Figura 55 a), a aplicação de potencial de -2,6 e +2,0 V causa a descoloração e coloração do azul da Prússia, respectivamente. A variação entre transparente e azul mostrou uma queda na densidade de carga catódica (-2,6 V) de -6,1 para -1,9 mC.cm^{-2} depois de 2000 ciclo de coloração/descoloração. A queda na densidade de carga foi acompanhada por uma queda nos valores de transmitância. Os valores de transmitância em 686 nm entre os ciclos 1 e 2000, diminuíram de 60 para 39 % no estado transparente (-2,6 V) e aumentaram de 28 para 33 % para o ECD-07 no estado azul. Su *et al*¹⁰³ reportaram um ECD complementar com PB/PMMA/ WO_3 , ou seja, com duas camadas eletrocromicas, que funcionaram durante 5000 ciclos de coloração/descoloração com potenciais aplicados de -0,5 e +1,0 V, perdendo apenas 10 % da variação de transmitância inicial. A voltametria cíclica também foi realizada para os 2000 ciclos cronoamperométricos. Através da Figura 58 c), pode-se observar

dois picos catódicos e três picos anódicos. Depois dos ciclos sucessivos aplicando -2,6 e +2,0 V por 15 s cada, a forma do voltamograma é alterada. Entretanto, os dois picos catódicos mantêm-se no mesmo potencial (-0,5 e +1,0 V), a densidade de corrente cai consideravelmente nos 500 primeiros ciclos, de 0,56 para 0,25 mA.cm⁻². Ao contrário dos picos catódicos, os picos anódicos sofrem alterações na forma e um deslocamento para potenciais maiores. O pico anódico que estava em 0,5 V desloca-se para 0,8 V, e o pico que estava em 1,4 desloca-se para 1,7 V. Após 2000 ciclos, os picos catódicos demonstram maior queda na densidade de corrente, mas mantêm seus picos nos potenciais iniciais. Entretanto, os picos anódicos quase desaparecem completamente, e somente um aumento na densidade de corrente é observado em 2,0 V. Essa variação nos voltamogramas durante os ciclos de coloração/descoloração demonstram claramente que o processo de oxirredução do sistema azul da Prússia/branco da Prússia não é totalmente reversível. Como resultado, uma diminuição na densidade de carga e conseqüentemente a diminuição da variação de transmitância entre os estados azul e transparente foi observado. Esse comportamento pode ser explicado pela ausência de íons K⁺ no eletrólito a base de HPC, que são necessários para a coloração/descoloração do filme eletrocromático⁶³. Entretanto, outras espécies também estão relacionadas a este processo de intercalação/desintercalação, como H⁺, e/ou H₃O⁺ que estão presentes no eletrólito de HPC¹¹.

Figura 57 - a) Densidade de carga versus tempo, b) Transmitância versus comprimento de onda e c) Voltametria cíclica do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 e +2,0 V por 2000 ciclos.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015 ¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Por fim, o ECD-07 também foi submetido ao teste de memória mostrado na Figura 58. Para o estado transparente, ou seja, após aplicação de -2,6 V por 15 s, a transmitância diminui de 61 pra 59 % em circuito aberto por 10800 s. Essa baixa diminuição nos valores de transmitância em condições de circuito aberto mostram que o ECD investigado tem uma boa memória, assim como o ECD com camada eletrocromica WO_3 , que se diferencia por apresentar o estado natural transparente⁹³, enquanto que o azul da Prússia encontra-se no estado natural azul.

Figura 58. Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-07 após aplicação de potencial -2,6 V por 15 S

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015 ¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Se compararmos os dispositivos com eletrólito a base de HPC-LiClO₄ com HPC-HÁc (Figura 59 a e b), pode-se observar que a densidade de carga para o ECD com HPC-LiClO₄ é de -10,5 enquanto que o ECD com HPC-HÁc é de -6 mC.cm⁻², e o ΔT em 686 para o HPC-LiClO₄ é de 41 %, contra 27 % para o ECD com HPC-HÁc. Como em ambos os ECDs a voltagem aplicada foi a mesma (-2,6 e +2,0 V), e a composição do eletrólito diferenciava apenas no condutor iônico utilizado, pode-se afirmar que essa diferença provavelmente se deve ao fato do sal LiClO₄ apresentar-se totalmente dissolvido na membrana, promovendo uma maior quantidade de íons e assim aumentando a condutividade, a contrário do HÁc, que é conhecido por ser um ácido de baixa dissociação.

Figura 59 - a) Densidade de carga vs Tempo e b) Transmittância vs comprimento de onda para os ECD com HPC-LiClO₄ e HPC-HÁc.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015 ¹¹. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

4.2.5. Dispositivo eletrocromico com eletrólito da base de gelatina

Foram usados eletrólitos poliméricos à base de gelatina, que é uma macromolécula natural abundante, biodegradável, atóxica, tem baixo custo e forma soluções transparentes com elevada viscosidade.

O dispositivo a seguir tem configuração

Vidro-ITO/PB300/Gelatina-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO.

E será chamado de ECD-08.

A Figura 60 a) mostra um gráfico de densidade de carga inserida em função do tempo para o ECD-08, no qual observa-se um aumento da densidade de carga com o aumento do tempo de inserção. A aplicação de potencial -2,0 e +2,0 V por 15 s resulta em uma densidade de carga de -7,6 mC.cm⁻², enquanto que esse mesmo potencial aplicado por 30 e 60 s resulta em uma densidade de carga de -9,2 e -11,3 mC.cm⁻², respectivamente. Quando comparamos esses resultados com um ECD semelhante reportado por Sentanin³ com dispositivos a base de WO₃/gelatina-CH₃COOH /CeO₂-TiO₂, observamos que os valores obtidos são superiores aos -3,2 mC.cm⁻² com 15 s de inserção, e também superiores à densidade de carga de 2,8 mC.cm⁻² do ECD com configuração WO₃/gelatina-LiI/I₂ /CeO₂-TiO₂ apresentados no mesmo trabalho³. A Figura 60 b) apresenta os espectros de transmitância em função do comprimento de onda para o ECD-08. A figura descreve a variação da transmitância em função do comprimento de onda, com diferentes tempos de inserção e extração de carga. A maior variação de transmitância obtida foi aplicando-se potencial de -2,0 e 2,0 V durante 60 s, com um $\Delta T = 40 \pm 2$ % em $\lambda = 686$ nm. Essa variação de transmitância foi superior aos valores de 19,5 % obtidos em nosso laboratório com dispositivo de WO₃/gelatina-ágar/CeO₂-TiO₂ e 18,4 % do ECD WO₃/gelatina-HÁc/CeO₂-TiO₂, evidenciando que o íon Li⁺ promove uma melhor variação na transmitância quando comparado com outros eletrólitos sólidos poliméricos⁹⁴.

Figura 60 - a) Densidade de carga em função do tempo e b) Transmitância versus comprimento de onda do ECD-08 após aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V por 15, 30 e 60 s.

Fonte: Autoria própria

Na voltametria apresentada na Figura 61 do ECD-08, observa-se 1 pico catódico em -0,6 V. Dois picos anódicos são observados, sendo um em $\sim 1,0$ V e o segundo em 1,4 V. O pico de oxidação está relacionado com a conversão do branco da Prússia para o azul da Prússia, ou seja, a oxidação, provocada pela aplicação de potenciais positivos, promove a coloração do filme, mudando do estado transparente para o azul. Observa-se também que quanto maior a velocidade de varredura, maior a intensidade de corrente e também o potencial se desloca para maiores valores por causa da polarização.

Figura 61. Voltametria cíclica do ECD-08 após aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V a 50, 100, 200 e 500 mV.s^{-1} .

Fonte: Autoria própria

Foram realizados também 2000 ciclos de inserção e extração de carga, acoplados às medidas espectroscópicas UV-Vis. A Figura 62 a) mostra resultados desse ensaio onde se observa que após 2000 ciclos, o valor da densidade passa de ~ -9 para $\sim -6 \text{ mC.cm}^{-2}$. A Figura 62 b) apresenta a mudança na transmissão espectral depois de 2000 ciclos. Observa-se que após 2000 ciclos a coloração da janela com configuração vidro-ITO/PB300/Gelatina- LiClO_4 / CeO_2 - TiO_2 /vidro-ITO é reversível e apresenta um ΔT aproximadamente igual a 20 % em $\lambda = 686 \text{ nm}$, valor superior aos 18 % após 5000 ciclos encontrados na literatura⁹⁶. Com a sucessiva inserção e extração de carga, ocorre a diminuição da variação de transmitância entre os estados colorido e descolorido. Essa diminuição de carga e transmitância também pode ser observada na voltametria cíclica, como mostrado na Figura 62 c).

Figura 62 - a) Densidade de carga em função do tempo, b) Transmitância versus comprimento de onda e c) Voltametria cíclica do ECD-08 após 2000 ciclos de aplicação de potencial de -2,0 e +2,0 V.

Fonte: Autoria própria

A Figura 63 mostra o gráfico de transmitância em 686 nm, em função do tempo em circuito aberto do ECD-08. Nesta figura observa-se a diminuição de transmitância de 74 para 40 % em 24 horas de medida, ou seja, uma redução de 34 % nos valores de transmitância.

Figura 63 - Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-08 após aplicação de potencial -2.6 V por 15 s.

Fonte: Autoria própria

Até esta seção, todos os dispositivos eletrocromicos apresentados tiveram como eletrólito sólido polimérico macromoléculas naturais. Essa escolha se deve pelo fato de serem biodegradáveis, ter um custo relativamente menor do que líquidos iônicos ou polímeros sintéticos e serem de fácil obtenção. Para saber se estes ECDs tiveram resultados significativos e aplicáveis à tecnologias para o dia-a-dia, foram preparados eletrólitos sólidos poliméricos a base de macromoléculas sintéticas, como o PVDF e PVB, que já são utilizados nas indústrias automotiva e de construção civil.

4.2.6. Dispositivo eletrocromico com eletrólito a base de PVDF

O PVDF, é um polímero fluorado termoplástico não-reativo e puro produzido pela polimerização de difluoreto de vinilideno. Geralmente é utilizado em aplicações que requerem pureza, força e resistência a solventes, ácidos, bases, calor e de baixa produção de fumaça durante a queima. Tem uma densidade baixa ($1,78 \text{ g.cm}^{-3}$) e de baixo custo em comparação com os outros polímeros com flúor⁴¹. A preparação de eletrólitos sólidos de PVDF já foi descrita por Periasamy *et al*⁴⁵, que utilizou carbonato de etileno sólido misturado em proporções variadas com carbonato de propileno (CP).

O ECD a seguir possui a configuração

vidro-ITO/PB300/PVDF-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

e será chamado de ECD-09.

A Figura 64 a) mostra resultados de densidade de carga em função de tempo para o ECD-09. Com a aplicação de -2,8 e +1,5 V, observa-se um aumento na quantidade de carga inserida de $\sim 7 \text{ mC.cm}^{-2}$ em 15 s para $\sim 10 \text{ mC.cm}^{-2}$ com o tempo de 60 s. Os valores de carga inserida em 15 s são comparáveis com o valor apresentado por Sentanin¹⁰⁴ em dispositivos com WO₃/gelatina-CH₃COOH /CeO₂-TiO₂. A Figura 64 b) apresenta os espectros de transmitância do ECD-09. Observa-se que o aumento do tempo de inserção de carga causa uma maior variação da transmitância, sendo que o melhor resultado obtido foi para o tempo de 60 s de inserção e extração de carga, apresentando uma variação de $\Delta T = 39 \pm 6\%$ em $\lambda = 686 \text{ nm}$. Estes resultados apresentados são melhores do que os resultados do Avellaneda et al⁹⁶ que obteve $\Delta T = 18 \%$ para dispositivo com a configuração vidro-ITO/WO₃/gelatina-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO. É importante destacar que esses valores de variação de transmitância são inferiores aos valores obtidos somente para o filme eletrocromico de azul da Prússia em solução de KCl 1 mol.L⁻¹, apresentados anteriormente, na Figura 13 e Tabela 1, na seção 4.1.3 (pág. 53). Isto pode ser explicado pela estrutura de sanduiche e consequentemente cada camada do sistema obstrui a passagem de luz.

A voltametria cíclica do ECD-09 também foi realizada de -2,8 a +1,5 V e está apresentado na Figura 64 c). Pode-se observar um incremento na densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura onde a densidade de corrente muda de $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ em 1,5 V (50 mV.s^{-1}) para $0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ em 1,5 V (200 mV.s^{-1}). As voltametrias apresentam um pico catódico em -0,5 V e um pico anódico em 0,25 V no voltamograma registrado com 200 mV.s^{-1} . O pico de redução é responsável pela conversão do azul da Prússia em branco da Prússia (Everitt's Salt) enquanto que no pico de oxidação ocorre a conversão do branco da Prússia para o azul da Prússia.

Figura 64 – a) Densidade de carga em função do tempo, b) Transmitância em função do tempo e c) Voltametria cíclica do ECD-09, com potenciais aplicados de -2,8 e +2,0 V com tempos de inserção de 15, 30 e 60 s.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015⁸⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista

A Figura 65 a) apresenta a inserção e extração de carga no ECD-09, aplicando-se potencial de -2,8 e 1,5 V por 15 s acoplados ao UV-Vis, e observa-se que após 500 ciclos, o valor da carga inserida diminui de -4,8 para -0,9 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do processo de inserção e extração de carga no dispositivo não ser totalmente reversível, provocando a diminuição da quantidade de carga inserida. A Figura 65 b) apresenta a mudança na transmissão espectral do ECD-09 depois de 500 ciclos. Observa-se que inicialmente o dispositivo eletrocromico apresenta um $\Delta T = 15,9\%$ em $\lambda = 686\text{ nm}$, e após 500 ciclos de inserção e extração de carga, a variação da transmitância cai para 12,2 % em 686 nm. Esses valores ainda provocam uma variação de cor no dispositivo, como mostrado na Figura 66, onde pode-se ver a diferença de coloração entre o estado colorido (1,5 V) e descolorido (-2,8 V), aplicado por 15 s e após 500 ciclos.

Figura 65 - Densidade de carga em função do tempo e b) Transmittância em função do tempo no ECD-09 após 500 ciclos de aplicação de potencial -2,8 e +2,0 V por 15 s.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2015⁸⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Figura 66. Fotografias do ECD-09 nos estados a) -2,8 V descolorido e b) +1,5 V colorido.

Fonte: ASSIS *et al*, 2015⁸⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

4.2.7. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de PVB

4.2.7.1. ECD PVB + LiClO₄

O dispositivo a seguir tem a configuração

Vidro-ITO/PB300/PVB-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-10.

A Figura 67 a) apresenta o resultado da densidade de carga catódica/anódica do ECD-10, onde observa-se um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $-7,4 \text{ mC.cm}^{-2}$ em 15s. Após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,8, mostrando que o processo de intercalação/desintercalação dos prótons no filme não é totalmente reversível, sendo a carga inserida maior quando comparada com a carga extraída. A Figura 67 b) apresenta a transmitância do ECD-10, onde é mostrada a diferença de 15,1 % entre o estado colorido e descolorido em 633 nm. O valor de densidade de carga foi superior ao obtido em nosso laboratório por Sentanin³, com um ECD vidro-ITO/WO₃/PVB-LiClO₄/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO e densidade de carga de $-2,1 \text{ mC.cm}^{-2}$, assim como o valor de variação de transmitância obtido é maior do que os 10,5 % com o filme eletrocromico de WO₃. Como a única diferença entre eles consiste no material

eletrocromico utilizado, pode-se afirmar que o azul da Prússia apresenta uma melhor interação entre eletrólito/camada eletrocromica e inserção de carga.

Figura 67 - a) Densidade de carga vs tempo de inserção e b) Transmitância vs comprimento de onda, com aplicação de potencial de -3,0 a +1,5 V d ECD-10.

Fonte: Autoria própria

Para testar a reversibilidade e estabilidade do ECD-10, sucessivos ciclos cronoamperométricos acoplados com espectroscopia na região do UV-Vis foram analisados numa faixa de potencial de -3,0 a + 1,5 V 15 s de aplicação cada. A figura 68 a) mostra os resultados da densidade carga vs tempo para 500 ciclos. Como pode-se observar, a densidade de carga cai drasticamente para $-1,9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ após os 21600 s de análise (6 h). Essa diminuição confirma que a inserção/extração da densidade de carga não é totalmente reversível, e provoca uma diminuição da variação de

transmitância, de 15 % no ciclo 1 para 12,2 % no ciclo 500. Essa diminuição da densidade de carga inserida/extraída pode ser explicada pelo alto potencial catódico aplicado, de -3,0 V.

Figura 68 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmitância vs comprimento de onda para 500 ciclos de aplicação de -3,0 e +1,5 V no ECD-10.

Fonte: Autoria própria

A Figura 69 apresenta o voltamograma do ECD-10 realizado a uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com potenciais aplicados entre -3,0 V e 1,5 V, para 10 ciclos. Nesta figura observa-se um pico catódico a 0,1 V responsável pela coloração do azul da Prússia para o azul, e um pico anódico a -0,4 V responsável pela descoloração do filme à branco da Prússia e a consequente alteração de cor no ECD.

Figura 69. Voltametria cíclica do ECD-10 com potenciais aplicados de -3,0 e +1,5 V por 10 ciclos.

Fonte: Autoria própria

O ECD-10 também foi submetido ao teste de memória em circuito aberto, após aplicação de potencial de -3,0 V por 15 s. mostrado na Figura 70. Pode-se observar que há um decaimento rápido da transmitância nos primeiros segundos, seguido de uma diminuição mais curvilínea e menos intensa. Para o estado transparente, ou seja, após aplicação de -3,0 por 15 s, a transmitância diminui de 26 para 14 % em circuito aberto por 86.400 s (24 h). Não há resultados prévios com este eletrólito na literatura para serem usados para comparação, entretanto, em comparando-se o ECD-10 com o ECD-08, pode-se observar que a diminuição da transmitância em circuito aberto tem o mesmo comportamento para os dois ECDs, mas com uma diminuição de 74 para 40 %.

Figura 70. Circuito aberto após aplicação de -3,0 V por 15 s no ECD-10.

Fonte: Autoria própria

4.2.7.2. PVB-LiI/I₂ e *Disperse Red*

Este dispositivo apresenta uma inovação quando comparado aos dispositivos descritos até aqui. Neste caso, o eletrólito utilizado apresenta coloração laranja avermelhado, devido a adição do LiI/I₂ e corante *Disperse Red*. Essa cor do eletrólito provocou uma alteração da cor de laranja avermelhado quando potenciais negativos foram aplicados e consequentemente a camada eletrocromica se tornar transparente, e uma coloração azul acinzentada quando potenciais positivos foram aplicados, devido a sobreposição do azul da Prússia ao eletrólito. A idéia de alterar as cores dos eletrólitos surgiu com a necessidade de se obter um dispositivo que tivesse outras colorações, variando os clássicos azul e transparente obtidos com o azul da Prússia, ou WO₃ utilizados em nosso laboratório. O azul da Prússia possui outro estado de oxidação chamado berlin Green, como descrito anteriormente na seção 1.3 (pág. 32). Entretanto, para se obter esse estado de oxidação, é necessária a aplicação de um potencial de +1,2 V em solução de KCl 1 mol.L⁻¹. Quando utilizado em dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos, esse potencial seria muito maior, por volta de +4,0 V. O problema de aplicar potenciais tão altos é que outros processos de oxidação e redução podem ocorrer, como no próprio eletrólito, ou mesmo na camada de ITO do vidro¹⁰⁴.

O dispositivo a seguir tem configuração:

Vidro-ITO/PB300/PVB-LiI-I₂-corante *Disperse Red*/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-11.

Na Figura 71, observa-se os valores de densidade de carga após a aplicação de potencial de -1,5 e +1,5 V no ECD-11 por 15 s. O resultado evidencia que nestas condições há uma inserção de densidade de carga de -6,6 mC.cm⁻², valor superior ao descrito na literatura com dispositivo de vidro-ITO/PB300/PVB-LiI-I₂/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO¹⁰⁵. Após 2500 ciclos de inserção e extração de carga, observa-se que há uma diminuição do valor de sua densidade para aproximadamente -4,6 mC.cm⁻², mantendo-se semelhante ao valor descrito na literatura após 400 ciclos, mostrando-se mais estável ao longo dos ciclos. Pode-se observar também que a razão entre carga inserida e extraída é de 0,9.

Figura 71. Densidade de carga versus tempo do ECD-11 após aplicação de -1,5 e +1,5 V por 15 s e 2500 ciclos.

Fonte: Autoria própria

Para o mesmo potencial aplicado, observa-se a variação dos valores de transmitância versus comprimento de onda mostrados na Figura 72. Pode-se observar dois picos de absorção, um em 387 nm característico do *Disperse Red*, e outro na região de 630 nm, proveniente do azul da Prússia. Pode-se observar que a aplicação de potencial de -1,5 V provoca uma descoloração do azul da Prússia, transformando-se em *Everitt's Salt*, de coloração transparente. Com isso, o dispositivo apresenta uma coloração vermelho/alaranjada proveniente do eletrólito com o *Disperse Red*. O valor da transmitância atinge 41 % em 686 nm quando este potencial negativo é aplicado. Quando o potencial é invertido para +1,5 V, pode-se observar através da Figura 72 que o dispositivo apresenta uma coloração azulada, já que a coloração azul do filme eletrocromico sobrepõe a coloração vermelho/alaranjada do eletrólito. Neste caso, a transmitância cai para aproximadamente 17 %. Como não foram encontrados dispositivos contendo eletrólitos semelhantes ao descrito nesta seção deste ECD, a comparação entre todos os ECDs contendo PVB+condutor iônico está descrito ao final deste capítulo.

Figura 72. Transmitância versus comprimento de onda do ECD-11 após aplicação de potencial de -1,5 e +1,5 V por 15 s.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 9 a seguir mostra os valores dos parâmetros L, a e b para os estados +1,5 e -1,5 V.

Tabela 9. Parâmetros CIELAB L, a e b para o dispositivo ECD-11

Parâmetros / Voltagem	+1.5 V	-1.5 V
L	36	77
a	4	5
b	12	35

Utilizando a equação 4 para calcular a diferença entre as cores no potencial aplicado de -1,5 e +1,5 V, obtemos que o $\Delta E = 47,02$. Isso significa que a diferença entre as duas cores pode ser distinguida pelo olho humano.

Após os 2.500 ciclos de inserção e extração de carga com potenciais de -1,5 e +1,5 V por 15 s, pode-se observar na Figura 73 uma diminuição na variação da transmitância, sendo que no ciclo inicial o $\Delta T = 24\%$ em 686 nm, e após os 2.500 ciclos esse valor cai para aproximadamente 7%. Isso indica uma queda da estabilidade do dispositivo e uma consequente diminuição da coloração do filme de azul da Prússia, ou seja, após sucessivos ciclos, a aplicação de potencial de -1,5 V causa uma

descoloração menor no filme, não atingindo a transparência máxima possível, e a aplicação de +1,5 V não é capaz de colorir o filme completamente como era no início. Isso também pode ser comprovado pelas imagens do dispositivo presentes na Figura 73.

Figura 73. Transmitância versus comprimento de onda do ECD-11 após 2500 ciclos de inserção e extração de carga com potenciais de -1,5 e +1,5 V por 15 s.

Fonte: Autoria própria

A Figura 74 a seguir mostra a voltametria cíclica realizada nos potenciais entre -1,5 a +1,5 V e diferentes velocidades de varredura, de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s^{-1} . Pode-se observar que a intensidade da corrente aumenta com o aumento da velocidade de varredura, e o pico de oxidação em aproximadamente 0,25 V e aumento da corrente em +1,5 V tornam-se mais intensos. Os picos de redução presentes em 0,6 e -0,6 V, além do incremento da corrente em -1,5 V também se tornam mais intensos e definidos com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 74. Voltametria cíclica do ECD-11, com velocidade de varredura de 50,100,200,300,400 e 500 mV.s^{-1} em solução de KCl 1 mol.L^{-1} .

Fonte: Autoria própria

O ECD-11 também foi submetido ao teste de memória mostrado na Figura 75. Para o estado transparente, ou seja, após aplicação de -1,5 V por 15 s, a transmitância diminui de 47 pra 27 % em circuito aberto por 86.400 s. Essa pequena diminuição mostra que o ECD possui um bom efeito memória quando comparado ao ECD a base de PVB de Kobayashi *et al*¹⁰², com uma queda no valor de absorbância de 0,4 a 0,0 em apenas 80 s.

Figura 75. Transmitância versus tempo em circuito aberto do ECD-11 após aplicação de potencial -1,5 V por 15 s.

Fonte: Autoria própria

4.2.7.3. PVB-LiI/I₂

Seguindo a idéia do dispositivo usando o eletrólito sólido polimérico com PVB-LiI/I₂ com *Disperse Red* e assim obter uma outra cor do ECD, o dispositivo a seguir também apresenta uma coloração diferenciada, já que o eletrólito utilizado apresenta uma coloração amarela, devido a adição de LiI/I₂. Esse eletrólito promove uma coloração verde quando potenciais positivos são aplicados, consequência da camada eletrocromica azul, que adicionada a cor amarela do dispositivo, torna-se azul. Quando se aplica potenciais negativos, o azul da Prússia torna-se transparente, e consequentemente o dispositivo permanece com a cor do eletrólito amarelo.

O dispositivo a seguir tem configuração

Vidro-ITO/PB300/PVB-LiI-I₂/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO

E será chamado de ECD-12.

A Figura 76 apresenta resultados de reflectância do ECD-12. Nessa figura observa-se que para os potenciais negativos os valores de reflectância atingem 34,5%. Também nesse valor de potencial o dispositivo com o azul da Prússia está no seu estado reduzido com a coloração transparente e chamado de sal de Everitt (*Everitt's Salt*)⁵⁶. O aumento de potencial para os valores positivos promove a mudança de coloração do azul da Prússia levando a coloração verde do dispositivo eletrocromico estudado. Também observa-se que quanto maior o valor do potencial aplicado, a coloração verde do dispositivo é mais intensa. Em 550 nm o valor de reflectância passa de 31,5 % (-2 V) para 27 % (2 V) e em 633 nm de 35,5% (-2 V) para 28% (-2 V). Além disso, observa-se a diferença entre os valores de reflectância entre -2 V e -1,5 V de 0,8% em 550 e 633 nm, o que é pouco perceptível ao olho humano. Desta maneira é possível diminuir o intervalo de potencial aplicado para -1,5 V e 1,5 V, o que corresponde ao uso de uma pilha do tipo AA para regular a coloração e com isso a reflectância deste ECD.

Figura 76 - a) Reflectância vs comprimento de onda para o ECD-12 b) ECD-12 com potencial +1,5 V e c) ECD-12 com potencial de -1,5 V.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2013⁷⁴ Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista, e GRUDZINSKI *et al* 2013¹⁰⁶, que de acordo com as políticas da revista, dispensa autorização, desde que citada a fonte.

Como os ECDs estão sendo pesquisados por causa de diminuição de gasto de energia é necessária a verificação de memória deles em circuito aberto, o que significa aplicar o potencial elétrico para provocar a mudança de coloração e em seguida desligá-lo medindo a reflectância ou transmitância¹⁰⁷. Desta maneira a Figura 77 mostra os valores de reflectância em função do comprimento de onda em diferentes tempos após o desligamento de potencial (circuito aberto). Na figura 77 a), observa-se a diminuição de reflectância com o tempo de permanência de dispositivo em circuito aberto que em 550 nm, diminuiu de 26 % nos primeiros instantes de experimento para 24,6 % após 7200 segundos em circuito aberto. Os valores de reflectância medidos em 633 nm diminuem de 34,5 % para 29 % no mesmo intervalo de tempo. A Figura 77 b) mostra o gráfico de reflectância em 633 nm, em função do tempo em circuito aberto do ECD-12. Nesta figura observa-se a diminuição de reflectância de 36,5 para 32 % em 2 horas de medida, ou seja, uma redução de 4,5 % nos valores de

reflectância. Comparando com o procedimento realizado na literatura¹⁰² que consiste no mesmo processo de deixar o dispositivo em circuito aberto, com a diferença de medir a variação da absorbância ao invés da reflectância, e materiais utilizados (derivados ftalo e PVB), observa-se que o valor de absorbância cai de 0,4 para praticamente 0 em apenas 80 segundos. Isso mostra que o dispositivo contendo o azul da Prússia como camada eletrocromômica apresenta uma maior estabilidade em função do tempo em circuito aberto.

Figura 77 – a) Espectro na região do UV-Vis no modo reflectância, do ECD-12 em circuito aberto; medidas feitas de 10 em 10 min. Potencial inicial aplicado de 2 V. b) Reflectância em 550 nm do ECD em circuito aberto, após aplicar - 2,0 V.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2013⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

A Figura 78 mostra o comportamento óptico através das medidas de reflectância em função do tempo para o ECD-12 no estado padrão. Nesta figura observa-se que, quase não houve alteração nos valores da reflectância com o decorrer do tempo, o que era esperado, já que o ECD está no seu estado padrão.

Figura 78 - Reflectância em função do tempo em circuito aberto do ECD-10 após aplicação de +2.0 V e circuito aberto.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2013 ⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Com o software do aparelho Jasco, fez-se os cálculos dos parâmetros L^* , a^* e b^* , que estão apresentados na Tabela 10 abaixo:

Tabela 10 - Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ para diferentes voltagens aplicadas

Voltagem (V)	L^*	a^*	b^*
-2.0	62,37	1,54	12,85
-1,5	62,49	1,55	12,92
-1,0	61,92	0,75	11,94
-0,5	60,98	-0,27	10,35
0	61,35	0,61	11,31
0,5	60,22	-0,27	9,56
1,0	59,55	-0,72	8,53
1,5	59,11	-0,96	7,97
2,0	59,59	-0,95	8,35

As diferenças de cores podem ser transformadas em uma diferença total de cor, chamada ΔE , e calculada pela equação 4 ⁷¹:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Os valores de ΔE entre 0,5 e 0,9 representam aproximadamente o limite de percepção humana de uma diferença entre duas cores ⁷¹. Ao aplicar a equação para todas as voltagens entre -1,5 e 1,5 V, o valor de E para 1,5 V é de 60,12 e o valor de

E para -1,5 é de 63,83 e, portanto, o ΔE entre a coloração verde (1,5 V) e amarela (-1,5 V) é de 3,71. Consequentemente, o olho do ser humano consegue diferenciar as duas cores.

A Figura 79 a) mostra os resultados da reflectância e densidade de carga em função do tempo para ECD-12 submetido a 400 ciclos de mudança de cor, que duraram aproximadamente 6 horas. A análise desta figura revela que a aplicação do potencial negativo causa a descoloração do ECD-12 (maior reflectância) enquanto que a aplicação do potencial positivo causa o estado verde, com uma menor reflectância. A variação entre as cores amarela e verde continua aproximadamente constante durante todo o período (Figura 79 b), ocorrendo um pequeno decaimento durante todo o período nos valores das densidades de cargas, de $-5,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ para $-4,86 \text{ mC.cm}^{-2}$ após 400 ciclos de mudança de coloração, assim como nos valores de reflectância, que caem de 36,5 % para 35 % na coloração amarela (-1.5 V) e de 30,5 % para 29 % no estado verde (1,5 V), em 550 nm. Esses resultados representam uma grande estabilidade de sucessão de ciclos, sendo muito promissores para futuros testes e análises com diferentes materiais a serem utilizados. Comparando esses resultados com os resultados encontrados na literatura observa-se que o procedimento utilizado por Kobayashi et al¹⁰² consistiu na variação de potencial entre 0 e 3,0 V (uma voltagem muito maior do que a utilizada pelo nosso dispositivo), durante um ciclo de 120 repetições, com intervalos de 20 segundos. Os resultados obtidos por Kobayashi¹⁰² apresentam uma maior queda do valor da absorbância em função do número de ciclos de mudança de coloração, passando de aproximadamente 0,6 para 0,5 após 120 ciclos sucessivos, enquanto que o dispositivo de azul da Prússia apresenta uma ótima estabilidade após 400 ciclos.

Figura 79 – a) Densidade de carga vs tempo e b) Reflectância vs tempo para 400 ciclos sucessivos de aplicação de -1,5 e +1,5 V no ECD-12.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2013 ⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

A Figura 80 a) mostra os gráficos de densidade de carga em função do tempo de inserção e extração e voltametria cíclica para diferentes ciclos de mudança de cor, medidas no ECD-12. Os potenciais aplicados foram de -1,5 V e 1,0 V, resultando em uma razão de cargas catódicas/anódicas igual a 0,9. A Figura 80 a revela que a descoloração do dispositivo, ou seja, inserção de cargas sob a aplicação do potencial de -1.5 V é de -5,5 mC.cm⁻² e após 1100 ciclos, esse valor passa para -3,7 mC.cm⁻². Na voltametria cíclica, Figura 80 b), pode-se observar que após os 1100 ciclos, os picos de oxidação e redução tornam-se menos definidos, o que mostra a diminuição da reversibilidade do processo. O pico de oxidação está relacionado com a conversão do branco da Prússia para o azul da Prússia, ou seja, a oxidação provoca a coloração do filme, mudando do estado transparente para o azul. O inverso dessa reação, ou

seja, a descoloração do filme ocorre com a redução do azul da Prússia para o branco da Prússia.⁹⁵

Analizando a Figura 80 b) pode se ainda observar que o aumento de número de ciclos de mudança de coloração diminui os valores de densidade de carga catódica/anódica e também provoca a diminuição da intensidade e da definição do pico catódico. Essa diminuição pode ser explicada pela perda de carga, que por sua vez pode ser atribuída a perda do Fe^{3+} de spin alto com a transformação do azul da Prússia insolúvel $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ em azul da Prússia solúvel $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ⁷⁶. Foram realizados ciclos sucessivos de inserção e extração de cargas, visando calcular o número de ciclos que o dispositivo suporta sem perder a reversibilidade do processo assim como os valores de reflectância.

Figura 80 – a) Densidade de carga vs tempo de aplicação e b) voltamogramas cíclicos para potenciais aplicados de -1,5 e +1,5 V no ECD-12.

Fonte: Adaptado de ASSIS *et al*, 2013⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista.

Por final, no sentido de analisar a coloração exata do dispositivo, uma vez que cada ECD pode ser representado por conjunto de diferentes cores e/ou tons da mesma cor foi usada a fotografia digital. O método de reconstrução de parâmetros de cor usando o sistema digital de gerenciamento de cores (DSCM) foi patenteado por Grudzinski *et al*¹⁰⁸ visando estabelecer padrão de camuflagem militar. A Figura 81 mostra a imagem de diferentes cores entre verde escuro e amarelo obtidas no dispositivo desenvolvido, justificando a reivindicação da sua aplicação em camuflagem adaptativa militar.

Figura 81 – Fotos digitais das diferentes cores obtidas do ECD-12.

Fonte: ASSIS *et al*, 2013 ⁷⁴. Autorização para uso e edição da figura cedida pela revista. GRUDZINSKI *et al* 2013¹⁰⁶, dispensa autorização, desde que citada a fonte.

Um método para conseguir a reprodução das cores da natureza e aplicação em camuflagem estática, ou seja, que não muda de cor, consiste no *Digital Colour Management System (DCMS)*, i.e., sistema de gestão de cor digital, que tem como equipamentos básicos, uma câmera digital, um computador, um display e uma impressora. Uma vantagem deste sistema é sua compatibilidade, que é indispensável para a aplicação na área militar. Primeiramente uma fotografia digital é tirada do ambiente em que se tem interesse de camuflagem, enviando-a para um computador. Com a utilização de um software, o perfil da cor é determinado através dos parâmetros L, a^*, b^* , RGB e CYM¹⁰⁶. Após a determinação desses parâmetros de cor, determina-se o padrão de coloração do ambiente, e após isso, a impressão da malha de camuflagem. A desvantagem deste sistema é justamente que após impressa, essa malha de camuflagem permanece com o seu padrão e cores, não podendo ser alterada.

A idéia é unir esse sistema de determinação de cores do ambiente com uma matriz de dispositivos eletrocromicos, contendo centenas ou milhares de dispositivos, ou pixels eletrocromicos, como o apresentado anteriormente. Isso poderia ser feito com uma pré-determinação dos parâmetros de cores do dispositivo com o potencial elétrico necessário para atingir aquela coloração, assemelhando-se com uma tabela de conversão dos parâmetros L, a^*, b^* em potencial elétrico, como o descrito na Tabela 10 (pág. 123). Após essa determinação, os parâmetros de cores das fotos tiradas do ambiente seriam obtidos através do sistema DCMS e seriam convertidos no potencial

modulado necessário para que os ECDs obtenham aquela coloração e padrão. Assim, uma pequena mudança na coloração no ambiente causada pela movimentação do veículo camuflado, poderia ser rapidamente corrigida mudando-se o potencial aplicado em cada dispositivo eletrocromico que compõem a malha, alterando sua coloração e padrão de cores. Um exemplo dessa malha está mostrado na Figura 82 abaixo:

Figura 82 - Exemplo de uma matriz com 24 ECDs, onde cada um tem seu potencial modulado e controlado.

Fonte: Autoria própria

A diferença entre os ECD contendo eletrólitos a base de PVB pode ser explicada pelo fato de o eletrólito de PVB com LiI/I_2 possuir menor condutividade que o eletrólito de PVB com LiClO_4 . Segundo Silva, Caliman e Silva¹⁰⁹, as espécies aniônicas influenciam a condutividade dos eletrólitos poliméricos. Na comparação dos dispositivos obtidos, percebe-se que a melhor janela foi a preparada com eletrólito de PVB com LiClO_4 , que apresenta uma maior densidade de carga do que o PVB- LiI/I_2 . Parte de carga inserida, de modo similar à janela anterior, permanece no dispositivo sem ser extraída, o que consequentemente promove a diminuição nos valores de

corrente observados. A diferença entre os ECDs com eletrólito a base de PVB, foi o agente adicionado ao eletrólito com o intuito de aumentar a condutividade do mesmo, no caso LiI/I_2 e LiClO_4 .

Figura 83 - a) Densidade de carga vs tempo e b) Transmittância vs comprimento de onda para os ECDs com PVB- LiClO_4 , PVB LiI/I_2 e PVB- LiI/I_2 +Disperse Red.

Fonte: Autoria própria

5 Comparação entre os ECD

Na comparação de todos os resultados obtidos para os ECDs, descritos na Tabela 11 abaixo, foi possível observar bons resultados de densidade de carga, variação de transmitância e sucessivos ciclos de aplicação de potencial. Pode-se destacar que os melhores resultados obtidos de densidade de carga foram do ECD de HPC com LiClO_4 , com valor de $-10,1 \text{ mC.cm}^{-2}$ após 15 s de aplicação de potencial de $-2,6 \text{ V}$, seguido pelo ECD de pectina e ágar com LiClO_4 , com valores de 8,5 e 8,4 mC.cm^{-2} respectivamente. Entretanto, os melhores valores de variação de transmitância foram obtidos para os ECDs com eletrólitos de gelatina com LiClO_4 e ágar com Eu, com valores de 40,2 e 35,2 % respectivamente.

Tabela 11. Comparação entre todos os ECD apresentados

ECD	Voltagem (V)	Densidade de carga (mC.cm^{-2}) aplicação 15 s	Δ Transmitância (%)	Ciclos	Densidade de carga após ciclos (mC.cm^{-2})	ΔT após ciclos (%)
Pectina com LiClO_4	-2,0 a +2,0	8,5	30	2200	4	4
DNA com LiClO_4	-2,0 a +2,0	3,2	4	600	2,6	3,8
DNA com sal de érbio	-3,0 a +2,0	5,3	15	1000	1,3	5
Agar com LiClO_4	-1,5 a +1,5	8,4	12,5	400	6,1	9
Agar com sal de európio	-3,0 a +2,0	6,1	35,2	1400	1,1	15
PVDF com LiClO_4	-2,8 a +1,5	4,8	15,9	500	0,9	12,2
HPC com HÁc,	-2,6 a +2,0	6,1	28	2000	1,9	6
HPC com LiClO_4	-2,6 a +2,0	10,1	27	1000	6,9	20
Gelatina com LiClO_4	-2,0 a +2,0	7,6	40,2	2000	6	20
PVB com LiClO_4	-3,0 a +1,5	7,4	15,1	500	1,9	11,8
PVB com LiI/I_2	-1,5 a +1,5	5,5	7,5 (reflectância)	400	4,86	6
PVB com LiI/I_2 + <i>Disperse Red</i>	-1,5 a +1,5	6,6	24	2500	4,6	7

6 Conclusão

O presente trabalho apresentou resultados da preparação e caracterização de filmes finos de azul da Prússia eletrodepositados em vidro-ITO, e a sua aplicação em dispositivos eletrocromicos com diferentes eletrólitos sólidos poliméricos. Além do filme de azul da Prússia e o eletrólito sólido polimérico, o filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado em vidro-ITO foi utilizado como contra eletrodo. O filme de PB300 apresentou valores de densidade de carga e de razão de carga anódica/catódica de $-1,62 \text{ mC.cm}^{-2}$ e 0,98. A variação de transmitância entre os estados colorido e descolorido foi de 71,6 % no comprimento de onda 686 nm, em solução de KCl 1 mol.L⁻¹. As análises morfológicas do filme de PB apresentaram valores de rugosidade de 17,7 nm, e espessura de 315 nm através de elipsometria e 216 nm através da perfilometria. Além disso, o filme apresentou uma eficiência de coloração de 131,4 cm².C⁻¹. Após a caracterização do filme de azul da Prússia eletrodepositado, pequenos dispositivos eletrocromicos com a configuração vidro-ITO/PB300/eletrólito sólido polimérico/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /vidro-ITO foram montados e caracterizados.

Nos oito primeiros dispositivos (ECD-01 a ECD-08), utilizaram-se eletrólitos sólidos poliméricos naturais a base de pectina, DNA, ágar, gelatina e HPC, todos com LiClO_4 , além de ágar com sal de európio e DNA com sal de érbio, e HPC com ácido acético. Nos quatro últimos dispositivos (ECD-09 a ECD-12), utilizaram-se eletrólitos sólidos poliméricos sintéticos, como o PVDF e PVB com LiClO_4 , e PVB com LiI/I_2 e $\text{LiI/I}_2 + \text{Disperse Red}$. Estes dois últimos se diferenciam dos outros ECDs por apresentarem eletrólitos com diferentes colorações, como amarelo e vermelho alaranjado, podendo ser utilizados para outros tipos de aplicação. Os resultados da caracterização dos dispositivos eletrocromicos citados na Tabela 11 do capítulo 5 (pág.130), revelaram melhores valores de densidade de carga para os ECDs contendo eletrólitos à base de HPC com LiClO_4 , com $10,1 \text{ mC.cm}^{-2}$ e pectina com LiClO_4 , com valor de $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$. A análise dos valores de transmitância revelou em torno de 60% no estado descolorido, mostrando que as mesmas são bem transparentes. A maior variação de transmitância ocorreu no dispositivo com eletrólito de gelatina com LiClO_4 , com valor de 40,2 %. A média de variação de transmitância de ~22% entre o estado colorido e transparente foi registrada na análise de dos dispositivos eletrocromicos estudados. É interessante destacar que os eletrólitos à base de polímeros ou

macromoléculas naturais apresentaram resultados melhores do que os eletrólitos sintéticos, evidenciando o possível potencial de aplicação destes eletrólitos em dispositivos.

Pode-se destacar ainda o ECD-12, com configuração vidro-ITO/PB300/PVB-LiI/I₂/CeO₂-TiO₂/vidro-ITO, que devido à coloração amarela do eletrólito, o ECD apresentou uma coloração verde quando o azul da Prússia estava em seu estado natural, ou seja, quando potenciais positivos de 1,5 V eram aplicados, e uma coloração amarela quando o azul da Prússia era reduzido ao branco da Prússia com a aplicação de potencial negativo de -1,5 V. Esse dispositivo foi patenteado para aplicação em camuflagem militar ativa, com perspectivas futuras de serem utilizados em malhas de camuflagem onde cada ECD seria um pixel eletrocromico com voltagem modulada controlada independentemente, possibilitando assim a camuflagem de prédios ou até mesmo tanques de guerra. Para isso, a utilização do DCMS descrito anteriormente na pág. 127 pode ser feita em conjunto com um software que “traduza” os parâmetros de cor obtidos através da fotografia digital para o potencial necessário para se obter aquela coloração.

Através dos dados mostrados acima pode-se concluir que os eletrólitos sólidos poliméricos à base de eletrólitos naturais como o HPC ou gelatina com LiClO₄, e sintéticos como o PVB funcionaram de maneira satisfatória quando aplicados em dispositivos eletrocromicos, tanto para o uso no modo de transmitância para aplicações em arquitetura ou indústria automobilística, mas também no modo de reflectância e diferentes colorações, como no caso do PVB com LiI/I₂, que pode ser utilizado para a indústria militar para camuflagem ativa.

Artigos Publicados

I - ASSIS, L. M. N.; ANDRADE, J. R.; SANTOS, L. H. E.; MOTHEO, A. J.; HAJDUK, B.; ŁAPKOWSKI, M.; PAWLICKA, A. Spectroscopic and microscopic study of Prussian blue film for electrochromic device application. **Electrochimica Acta**, v. 175, p. 176-183, 2015.⁸⁴

II - 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, 2013.⁷⁴

III - GRUDZINSKI, K.; LASMANOWICZ, P.; ASSIS, L. M. N.; PAWLICKA, A.; JANUSZKO, A. Digital colour management system for colour parameters reconstruction. **Proceedings of SPIE**, v. 8897, p. 889700-8897010, 2013..¹⁰⁶

IV - ASSIS, L. M. N.; SABADINI, R. C.; SANTOS, L. P.; KANICKI, J.; ŁAPKOWSKI, M.; PAWLICKA, A. Electrochromic device with Prussian blue and HPC-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 878-883, 2015. ¹¹

Uma patente com pedido no Brasil e uma na Europa:

V - MAULE, A. J. P.; ASSIS, L. M. N.; JANUSZKO, A. W. **Dispositivo eletrocromico aplicado como janela eletrocromica ou pixel e uso do referido dispositivo. BR102013007194-3**, 27 mar. 2013, **WO 2014153634 A1**, 26 mar. 2014.¹¹⁰

VI - MAULE, A. J. P.; ASSIS, L.M.N.; JANUSZKO, A.W. Electrochromic device used as electrochromic window or pixel and use of said device. **EP2980634A1**, 03 fev. 2016.¹¹¹

Artigos submetidos ou em processo final de submissão:

VII - ASSIS, L.M.N., LEONES, R., KANICKI, J., PAWLICKA, A., SILVA, M.M., Prussian Blue for Electrochromic Devices

VIII - GRATIELA T.TIHAN, MIHAELA MINDROIU, ANA MARIA MANEA, ILEANA RAU, LUCAS MARINHO NÓBREGA DE ASSIS, AGNIESZKA PAWLICKA, ROXANA G. ZGARIAN, Influence of Prussian blue and WO₃ electrodes on electrochromic devices with DNA based electrolyte performance.

7 Referências

- [1]ROSSEINSKY, D.; MORTIMER, R.J. Electrochromic systems and the prospects for devices. **Adv. Mater**, v. 13, p. 783-793, 2001.
- [2]GENTEX CORPORATION. **Aircraft windows**. Disponível em: <http://www.gentex.com/aerospace/aircraft-windows>>. Acesso em: 29 mar. 2016.
- [3]SENTANIN, F. **Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas**. 2012. 123f 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, 2012.
- [4] GREEN GEEK, Electrochromic windows for climate control and privacy <http://www.greengeek.ca/electrochromic-windows-for-climate-control-and-privacy/>. acesso em: 29 mar. 2016
- [5]BOEING. PPG selected to provide dimmable windows for Boeing 787. <http://boeing.mediaroom.com/2005-12-15-PPG-Selected-to-Provide-Dimmable-Windows-for-Boeing-787>. Acesso em 29 mar. 2016
- [6]LAMPERT, C. M. Smart switchable glazing for solar energy and daylight control - materials and devices for transmittance control. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 52, p. 207-221, 1998.
- [7]VEJA, **Editora Abril**, Edição 2017 , Ano 40, n. 28, 18 de Julho de 2007 , P. 106.
- [8]LAMPERT, C. M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 76, p. 489-499, 2003.
- [9]EITAN, A.; JIANG, K.; DUKES, D.; ANDREWS, R.; SCHADLER, L. S. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3198-3201, 2003.
- [10]PAWLICKA, A. Development of electrochromic devices. **Recent Patents in Nanotechnology**, v. 3, p. 177-181, 2009.
- [11]ASSIS, L. M. N.; SABADINI, R. C.; SANTOS, L. P.; KANICKI, J.; ŁAPKOWSKI, M.; PAWLICKA, A. Electrochromic device with Prussian blue and HPC-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 878-883, 2015.
- [12]KEOMANY, D.; PETIT, J. P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made CeO₂-TiO₂ from lithium conducting polymer electrolyte - relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, n. 4, p. 397-408, 1995.

- [13] AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S.; PAWLICKA, A. The CeO₂-TiO₂-ZrO₂ sol-gel film: a counter-electrode for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 471, n. 1-2, p. 100-104, 2005.
- [14] VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF(4)-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.
- [15] MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A.; (Eds.). **Polymer electrolyte reviews**. London: Elsevier Applied Science, 1987. v1-2. n1-2..
- [16] GRANQVIST, C. G., AVENDANO, E., AZENS, A. Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. **Thin Solid Films**, v. 442, n.1-2, p. 201-211, 2003.
- [17] M.A. H. S. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. **Applications of sol-gel technology**, v.68, n. 3-4, p. 719-760, 2005.
- [18] O'BRIEN, N. A., GORDON, J., MATHEW, H., HICHTWA, B.P. Electrochromic coatings-applications and manufacturing issues. **Thin Solid Films**, v. 345, p. 312-318, 1999.
- [19] ZOPPI, R. A., FONSECA, C.M.N.P., DEPAOLI, M.A., NUNES, S.P. Solid electrolytes based on poly(amide 6-b-ethylene oxide). **Solid State Ionics**, v. 91, p. 123-130, 1996.
- [20] OREL, B., KRASOVEC, U.O., STANGAR, U.L., JUDEINSTEINS, P. **J. Sol-Gel Sci.Techn**, v. 11, p. 87, 1998.
- [21] MONK, P. M. S., MORTIMER, R.J., ROSSEINSKY, D.R. **Electrochromism, fundamentals and applications**. Weinheim: VCH, 1995
- [22] DRAGUNSKI, D. C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163f. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [23] YUAN, F.; CHEN, H. Z.; YANG, H. Y.; LI, H. Y.; WANG, M. PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2-3, p. 390-394, 2005.
- [24] WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, p. 8, 1975.
- [25] ARMAND, M. The history of polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 309-319, 1994.

[26]OZER, N.; TEPEHAN, F.; BOZKURT, N. An all-gel electrochromic device. **Thin Solid Films**, v. 219, n. 1-2, p. 193-198, 1992.

[27]DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 561-568, 2002.

[28]DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Preparation and characterization of starch grafted with toluene poly (propylene oxide) diisocyanate. **Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 4, 2001.

[29]GRAY, M. F. **Solid polymer electrolytes**. New York: VCH, 1991. 245 p.

[30]OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167-173, 2001.

[31]PAWLICKA, A.; DANCZUK, M.; WIECZOREK, W.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. Influence of plasticizer type on the properties of polymer electrolytes based on chitosan. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8888-8895, 2008.

[32]DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

[33]ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.

[34]GLASSE, M. D.; IDRIS, R.; LATHAM, R. J.; LINFORD, R. G.; SCHLINDWEIN, W. S. Polymer electrolytes based on modified natural rubber. **Solid State Ionics**, v. 147, n. 3-4, p. 289-294, 2002.

[35]FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; M'PEKO, J.-C.; PAWLICKA¹, A. DNA-based ionic conducting membranes. **Journal of Applied Physics**, v.110, p.033704-1 - 033704-5, 2011.

[36]AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. E.; AL-KAHLOUT, A.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb(2)O(5): Mo thin film and gelatin-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1648-1654, 2007.

[37]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.

[38]RAPHAEL, E. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocromáticos**. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

[39]FINK, H. W.; SCHONENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, n. 6726, p. 407-410, 1999.

[40]HAGEN, J. A.; LI, W.; STECKL, J.; GROTE, J. G. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 171109, 2006.

[41]ZHANG, Q. M., BHARTI, V., KAVARNOS, G., SCHWARTZ, M. (2002). Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers". In: *ENCYCLOPEDIA of smart materials*. New York: John Wiley, 2002. v.2, p.807-825.

[42]GREGORIO R J R, U. E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of PVDF. **Journal of Material Science**, v. 34, p. 4489-4500, 1999.

[43]INDERHERBERGH, J. Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Appearance, General Properties and Processing. **Ferroelectrics**, v. 115, n., p. 295-302, 1991.

[44]ESTERLY, D. M. **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**. August 9, 2002. Tese (Masters of Science in Materials Science and Engineering) Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, August 9, 2002.

[45]P.PERIASAMY; K. TATSUMI;
N.KALAISELV;M.SHIKANO;T.FIYIEDA;Y.SAITO;T.SAKAI;M.ZIZUKATA;A.KAJINAM and S.DEK Performance evaluation of PVDF gel polymer electrolytes **Ionics**, v. 8, p. 453-460, 2002.

[46]SÔNEGO, M.; COSTA, L. C.; AMBRÓSIO, J. D. Flexible thermoplastic composite of polyvinyl butyral (PVB) and waste of rigid polyurethane foam. **Polímeros**, v. 25, p. 175-180, 2015.

[47]MORAIS, D.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246(1), p. 106-115, 2006.

[48]DHALIWAL, A. K.;HAY, J. N. The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 391, n.1-2, p. 245-255, 2002.

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

[50]LEONES, R.; SENTANIN,F.; RODRIGUES, L.C.; MARRUCHO, I.M.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; PAWLICKA, A.; SILVA, M.M. Investigation of polymer electrolytes based on agar and ionic liquids. **Express Polymer Letters**, v. 6, p. 1007–1016, 2012.

- [51]CRICK, F. H. C.; WATSON, J. D. The complementary structure of deoxyribonucleic acid. **Proceedings of the Royal Society of London Series - Mathematical and Physical Sciences**, v. 223, n. 1152, p. 80-96, 1954.
- [52]SINGH, T. B.; SARICIFTCI, N. S.; GROTE, J. G. Bio-organic optoelectronic devices using DNA. **Organic Electronics**, v. 223, p. 189-212, 2010.
- [53]YANG, Y. R.; YIN, Z.; DING, Z.; GUO, H.; JING. A polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropylene)/hydroxypropyl methyl cellulose blending for lithium-ion battery. **Ionics**, v. 19, p. 757-762, 2013.
- [54]ITAYA, K.; SHIBAYAMA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Prussian-blue-modified electrodes: an application for a stable electrochromic display device. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 1, p. 804-805, 1982.
- [55]NEFF, V. D. J. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **Electrochemical Society**, v. 125, p. 886-887, 1978.
- [56]SETTI, G. D. O. **Estudo estrutural e das mudanças configuracionais em compostos moleculares tipo hexacianometálicos por meio de técnicas eletroquímicas e eletrogravimétricas**. 2009 108 f. Dissertação (mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2009.
- [57]SATO, O., IYODA, T., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K. Electrochemically tunable magnetic phase transition in a high-T_c chromium cyanide thin film. **Science**, v. 271, p. 49-51, 1996.
- [58]CAI, C. X.; XUE, K. H.; XU, S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, p. 111-118, 2000.
- [59]KUWABARA, K.; NUNOME, J.; SUGIYAMA, K. Rechargeability of solid-state copper cells utilizing cathodes of Prussian blue and Berlin green. **Solid State Ionics**, v. 48, p. 303-308, 1991.
- [60]DE SOUZA CASTILHO, M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1630-1634, 2008.
- [61]RICHARD PRABAKAR, S. J.; SRIMAN NARAYANAN, S. Amperometric determination of hydrazine using a surface modified nickel hexacyanoferrate graphite electrode fabricated following a new approach. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 111-120, 2008.

- [62]GARCIA-JARENO, J. J.; BENITO, D.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; VICENTE, F. Electrochemical behavior of electrodeposited Prussian blue films on ITO electrode: an attractive laboratory experience. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 7, p. 881, 1998.
- [63]BUENO, P. R.; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; FERREIRA, F. F.; SETTI, G. O.; GARCIA-JAREÑO, J. J.; AGRISUELAS, J. N.; VICENTE, F. Electrochromic switching mechanism of iron hexacyanoferrates molecular compounds: the role of $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ vacancies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 22, p. 9916-9920, 2009.
- [64]AGRISUELAS, J.; BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GABRIELLI, C.; GARCIA-JARENO, J. J.; GIMENEZ-ROMERO, D.; PERROT, H.; VICENTE, F. Electronic perspective on the electrochemistry of Prussian blue films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 4, p. P74-P80, 2009.
- [65]VIDOTTI, M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Electrostatic layer-by-layer and electrophoretic depositions as methods for electrochromic nanoparticle immobilization. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 10, p. 2800-2804, 2009.
- [66]VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. C. D. Nanochromics: old materials, new structures and architectures for high performance devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1248-1257, 2008.
- [67]GARCIA-JARENO, J. J.; BENITO, D.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; VICENTE, F. Electrochemical behavior of electrodeposited Prussian blue films on ITO electrodes - An attractive laboratory experience. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 7, p. 881-884, 1998.
- [68]BARBOSA; C., P.; RODRIGUES; C., L.; SILVA; M., M.; SMITH; J., M.; PAROLA; J., A.; PINA; F.; PINHEIRO; CARLOS. **Solid-state electrochromic devices using pTMC/PEO blends as polymer electrolytes**. Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier, 2010. 8 p.
- [69]DEEPA, M.; AWADHIA, A.; BHANDARI, S.; AGRAWAL, S. L. Electrochromic performance of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- Prussian blue device encompassing a free standing proton electrolyte film. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 24, p. 7266-7275, 2008.
- [70]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.
- [71]FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes** : ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p. 391-433
- [72]DYER,A.L.; REYNOLDS, J.R.; UNUR,E.; REYNOLDS,J.;DYER,A.; REINOLDEU,J.A.;DAIEO,A.R.; UNUREU,E. Dual active film electrochromic display device. **WO2009120658-A1; US2010265562-A1; EP2255245-A1; KR2010138865-A; CN101983356-A; JP2011515718-W.**

[73]REIS, R. M. **Filmes de azul da Prússia sobre ITO: estudos de pós-tratamento e estabilidade frente diferentes PHs e diferentes compostos fosfatados**. 2008. 76 f Dissertação (mestrado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

[74]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.

[75]PINHEIRO, C.; PAROLA, A. J.; PINA, F.; FONSECA, J.; FREIRE, C. Electrocolorimetry of electrochromic materials on flexible ITO electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 980-985, 2008.

[76]ROIG, A.; NAVARRO, J.; GARCIA, J. J.; VICENTE, F. Voltammetric study on the stability of deposited Prussian blue films against successive potential cycling. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 437-442, 1994.

[77]ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian Blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767-4772, 1982.

[78]REYNOLDS, R. J. M. In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2226-2233, 2005.

[79]REYNOLDS, R. J. M. A. J. R. In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2226-2233, 2005

[80]YI, I. J.; KIM, J. H.; KANG, C. J.; CHOI, Y. J.; LEE, K.; KIM, Y. S. A novel electrochemical detector using Prussian blue modified indium tin oxide electrode. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 45, n. 1B, p. 438-441, 2006.

[81]YANLI YAO, X. B. A. K.-K. S. Spontaneous Deposition of Prussian Blue on Multi-Walled Carbon Nanotubes and the Application in an Amperometric Biosensor. **Nanomaterials**, v. 2, n., p. 428-444, 2012.

[82]YI, I.-J.; KIM, J.-H.; KANG, C.; CHOI, Y.; LEE, K.; KIM, Y.-S. A novel electrochemical detector using prussian blue modified indium tin oxide electrode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 1S, p. 438, 2006.

[83]YAO, Y.; BAI, X.; SHIU, K.-K. Spontaneous deposition of Prussian blue on multi-walled carbon nanotubes and the application in an amperometric biosensor. **Nanomaterials**, v. 2, n. 4, p. 428-444, 2012.

- [84] ASSIS, L. M. N.; ANDRADE, J. R.; SANTOS, L. H. E.; MOTHEO, A. J.; HAJDUK, B.; ŁAPKOWSKI, M.; PAWLICKA, A. Spectroscopic and microscopic study of Prussian blue film for electrochromic device application. **Electrochimica Acta**, v. 175, p. 176-183, 2015.
- [85] SETTI, G. D. O. (2009). **Estudo estrutural e das mudanças configuracionais em compostos moleculares tipo hexacianometálicos por meio de técnicas eletroquímicas e eletrogravimétricas**. IQ-UNESP. Araraquara-SP, Brazil, Universidade Estadual Paulista (UNESP).
- [86] BECKSTEAD, D.K.; DESMET, D.J.; ORD, J.L. An ellipsometric investigation of the formation and conversion of Prussian blue films. **The Electrochemical Society**, v. 136, n. 7, p. 1927-1932, 1989.
- [87] FARAH, A.M.; SHOOTO, N.D.; THEMA, F.T.; MODISE, J.S.; DIKIO, E.D. Fabrication of Prussian blue/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of hydrogen peroxide. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 5, p. 4302-4313, 2012.
- [88] LIN, X. H., L. WANG, A. Tang. **Solid. State. Sci.**, v. 12, n., p. 1764-1769, 2010.
- [89] FAWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 12, p. 40-52, 1964.
- [90] LIANYONG SU, J. F., ZHONGDANG XIAO, ZUHONG LU. An all-solid-state electrochromic display device of prussian blue and WO₃ particulate film with a PMMA gel electrolyte **Thin Solid Films**, v. 306, p. 133-136, 1997.
- [91] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21–22, p. 2329-2334, 2011.
- [92] LEONES, R.; FERNANDES, M.; SENTANIN, F.; CESARINO, I.; LIMA, J. F.; BERMUDEZ, V. D. Z.; PAWLICKA, A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; SILVA, M. M. Ionically conducting Er³⁺-doped DNA-based biomembranes forelectrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 327- 333, 2014.
- [93] 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.
- [94] A. PAWLICKA, J.G. GROTE, F. KAJZAR, M.M. SILVA AND I. RAU. Agar and DNA bio-membranes for electrochromic devices applications. **Nonlinear Optics and Quantum Optics**, v. 45, p. 113–129, 2012.
- [95] BORGES, F. B. **Fenômenos elétricos e ópticos em Prussiatos**. 2009. 78 f. Dissertação (mestrado em ciências em materiais para engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

- [96]CESAR O. AVELLANEDA, D. F. V., AMAL AL-KAHLOUT, SABINE HEUSING, EDSON R. LEITE, AGNIESZKA PAWLICKA, MICHEL A. AEGERTER. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, n., p. 228–233, (2008)
- [97]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.
- [98]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.
- [99]AVELLANEDA, C. A. O. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 102 f. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [100]COSTA, R. G. F. **Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido**. 2006. 91 f. Dissertação (mestrado em físico química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [101]MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. 1994. 95 f -Tese (doutorado) - Instituto de Física de São Carlos,, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Carlos, 1994.
- [102]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.
- [103]SU, L.; FANG, J.; XIAO, Z.; LU, Z. An all-solid-state electrochromic display device of prussian blue and WO₃ particulate film with a PMMA gel electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 306, n. 1, p. 133-136, 1997.
- [104]MATVEEVA, E. Electrochemistry of the indium-tin oxide electrode in 1 M NaOH electrolyte. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152(9), p. H138-H145, 2005.
- [105]ASSIS, L.M.N; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI,K.; PAWLICKA,A. A green-yellow reflective electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 299-304, 2013.
- [106]GRUDZINSKI, K.; LASMANOWICZ, P.; ASSIS, L. M. N.; PAWLICKA, A.; JANUSZKO, A. Digital colour management system for colour parameters reconstruction. **Proceedings of SPIE**, v. 8897, p. 889700-8897010, 2013.

[107]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, p. 13-19, 2010.

[108]GRUDZINSKI, K.; JANUSZKO, A.; LASMANOWICZ, P. **Method of preparation camouflage pattern**. Poland. **PL395736**, 22 jul. 2011.

[109]SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros**. v. 14, n. 4, p. 249-255, 2005.

[110]MAULE, A. J. P.; ASSIS, L. M. N.; JANUSZKO, A. W. **Dispositivo eletrocrômico aplicado como janela eletrocrômica ou pixel e uso do referido dispositivo**. **BR102013007194-3**, 27 mar. 2013, **WO 2014153634 A1**, 26 mar. 2014.

[111]MAULE, A. J. P.; ASSIS, L.M.N.; JANUSZKO, A.W. Electrochromic device used as electrochromic window or pixel and use of said device. **EP2980634A1**, 03 fev. 2016.