UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FRANCIANI CÁSSIA SENTANIN

Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas

São Carlos

2012

FRANCIANI CÁSSIA SENTANIN

Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.
Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2012

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR
QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO
E PESQUISA,
DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Sentanin, Franciani
S474d Desenvolvimento de janelas eletrocromicas /
Franciani Sentanin; orientadora Agnieszka Pawlicka. São
Carlos, 2012.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
2012.

1. janelas eletrocromicas. 2. dispositivos
eletrocromicos . 3. eletrocromismo. 4. eletrólitos
sólidos poliméricos. 5. sol-gel. 6. filmes finos. I.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Franciani Cassia Sentanin

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em 09.01.2013

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr. (a). Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr. (a). Artur de Jesus Motheo

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr. (a). Gilmara de Oliveira Machado

Instituição: UNICENTRO/Irati

Assinatura

Prof(a). Dr. (a). Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr. (a). Hebe de Las Mercedes Villullas

Instituição: UNESP/Araraquara

Assinatura

*A meus pais Rubens e Fátima pelo incentivo,
confiança e amor incondicionais, ao meu
irmão Rodrigo pela amizade e carinho, e ao
meu amado noivo Juca pelo apoio, carinho,
compreensão e amor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu o dom da vida, saúde e força para vencer mais esta etapa, que sempre me guiou e esteve ao meu lado nos momentos difíceis e que colocou em meu caminho pessoas maravilhosas que fizeram parte em tudo que conquistei.

Aos meus pais Rubens Irineu Sentanin e Fátima AP. Ferreira Sentanin, pelo apoio, incentivo, dedicação, carinho e amor durante toda a minha vida.

Ao meu irmão Rodrigo César Sentanin pelo carinho e pela amizade.

Ao meu amado noivo Aureo Prestridge Junior, pela dedicação, compreensão, incentivo e amor ao longo destes anos.

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

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

Ao Prof. Dr. César Avellaneda, por toda ajuda e amizade.

Aos grandes colegas de laboratório: Ritamara, Ellen, Juliana, Hyrla, Alessandra, Denise, Diogo, Éder, Franciele, Gilmara, Marins, Lucas P., Lucas M., Rodrigo, Sarah, David, Cristiano, Driele e Diana, pela ajuda que sempre me prestaram, pela amizade e companheirismo que neles encontrei.

As amigas, Juliana de Andrade e Hyrla Cunha pela ajuda recebida.

A todos os técnicos do IQSC e IFSC.

Aos secretários da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelas orientações burocráticas.

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

A CAPES 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.

“Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente, que um
pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de
mudar e transformar qualquer coisa, pois a vida é construída nos sonhos
e concretizada no amor.”
Chico Xavier

RESUMO

SENTANIN, F. C. **Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas**. 93p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Este trabalho apresenta os resultados do preparo e caracterização de janelas eletrocrômicas (ECD) contendo filmes finos de WO_3 como camada eletrocrômica, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletródo e eletrólitos a base de polímeros naturais plastificados. Os filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e WO_3 foram preparados pelo processo sol-gel e usados para montagem de dispositivos (janelas) eletrocrômicas com variados eletrólitos poliméricos. Os filmes finos e as janelas foram caracterizados através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância. Os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e WO_3 apresentaram respectivamente, valores de densidade de carga de 11,8 e 27,8 mC/cm^2 , e razão de carga anódica/catódica de 0,98 e 0,85. As análises voltamétricas dos filmes finos revelaram picos característicos dos processos de oxidação e redução e as análises espectroscópicas a transmitância de 80 e 78 %, respectivamente. Foram preparadas e caracterizadas janelas com eletrólitos a base de gelatina com ácido acético; gelatina com LiI/I_2 ; gelatina com agar; gelatina com líquidos iônicos; gelatina com líquidos iônicos e triflato de európio; poli(vinil butirato) (PVB) com LiI/I_2 ; PVB com LiClO_4 ; agar com LiClO_4 ; agar com líquidos iônicos; DNA; DNA com LiClO_4 ; DNA-cloreto de hexadeciltrimetilamônio (DNA-CTMA) com azul da Prússia; DNA com PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno)); DNA-CTMA com PEDOT:PSS. Os melhores resultados de densidade de carga de 5,4 e 6,0 mC/cm^2 foram obtidas para os dispositivos com eletrólitos de gelatina com agar e agar com LiClO_4 . A razão de carga anódica/catódica desses dispositivos foi de 0,98 e 0,99. Os voltamogramas cíclicos das amostras estudadas revelaram picos anódicos e catódicos referentes à extração e inserção de íons lítio e elétrons no filme de WO_3 . As análises de transmitância em 550 nm entre o estado colorido e descolorido das janelas mostrou os valores de 28% para a janela contendo eletrólito a base de PVB com LiI/I_2 . Além disso, também foi verificada a estabilidade dos dispositivos revelando a duração entre 100 a 400 ciclos cronoamperométricos, dependendo do eletrólito usado. Os resultados obtidos mostram que as janelas estudadas são potenciais candidatas às aplicações práticas.

Palavras-chave: dispositivos eletrocromicos,sol-gel; eletrocromismo;

ABSTRACT

SENTANIN, F. C. **Development of electrochromic windows**. 93p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

This work presents the results of the preparation and characterization of electrochromic windows (ECD) containing thin films of WO_3 as electrochromic layer, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ as the counter electrode and natural polymer-based electrolytes. Thin films of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ and WO_3 were prepared by the sol-gel process and used to assemble the electrochromic devices (windows) with different polymer electrolytes. The thin films and windows samples were characterized by charge density, cyclic voltammetry and transmittance measurements. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ and WO_3 thin films revealed charge density values of 11.8 and 27.8 mC/cm^2 , and anodic/cathodic charge relation of 0.98 and 0.85, respectively. The cyclic voltammograms revealed the peaks characteristic of the processes of oxidation and reduction and the spectroscopic analysis the transmittance of 80 and 78%, respectively. Electrochromic windows were assembled with electrolytes based on gelatin with acetic acid; gelatin with LiI/I_2 , gelatin with agar, gelatin with ionic liquids, gelatin with ionic liquids and europium triflate, PVB (poly (vinyl butyrate)) with LiI/I_2 ; PVB with LiClO_4 ; agar with LiClO_4 , agar with ionic liquids; DNA, DNA with LiClO_4 ; DNA-CTMA (hexadecyltrimethylammonium chloride) with Prussian Blue; DNA with PEDOT:PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate)) and DNA-CTMA with PEDOT: PSS. The best results of charge density of 5.4 and 6.0 mC/cm^2 and anodic/cathodic charge relations of 0.98 and 0.99 were obtained for the samples containing electrolytes based on gelatin with agar and agar with LiClO_4 , respectively. The cyclic voltammograms of the electrochromic windows showed cathodic and anodic peaks related to the insertion and extraction of lithium ions and electrons in the film of WO_3 . The transmittance measurements at 550 nm revealed 28% between the colored and discolored state of the windows with PVB- LiI/I_2 electrolyte. Moreover, the stability measurements showed that the ECD remain their transmittance difference during of 100 to 400 of chronoamperometric cycling, depending on the electrolyte used. The obtained results indicate the possibility of use the natural macromolecules-based electrolytes in practical electrochromic windows.

Keywords: electrochromic devices, sol-gel; electrochromism;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação gráfica de um dispositivo eletrocromico.....	18
Figura 2. Exemplos de dispositivos eletrocromicos, janela, óculos e retrovisor ^{7, 23}	20
Figura 3. Fluxograma de classificação dos materiais cromógenos com ênfase no WO ₃ (azul escuro).....	23
Figura 4. Célula unitária da estrutura <i>perovskita</i> . A simetria octaédrica do WO ₆ é enfatizada ²⁹	24
Figura 5. Estrutura cristalina do WO ₃	25
Figura 6. Arranjo atômico para o tungstênio cristalino na estrutura <i>perovskita</i> . Os pontos indicam posições na estrutura cristalina, onde átomos estranhos àqueles do óxido podem se alojar.....	25
Figura 7: Esquema ilustrativo das etapas da técnica <i>dip-coating</i>	28
Figura 8 - Modos de solvatação dos cátions (Li ⁺) pelos átomos de oxigênio de uma única cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b).....	29
Figura 9 – Ilustração da forma de coordenação do lítio com o oxigênio presente no agar.....	31
Figura 10. Diagrama da preparação do sol para obtenção de CeO ₂ -TiO ₂	38
Figura 11. Diagrama da preparação do sol para obtenção de WO ₃	39
Figura 12. Deposição de filmes finos pela técnica de <i>dip-coating</i>	40
Figura 13. Foto de uma janela eletrocromica com dois contatos elétricos ligados. ..	49
Figura 14. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) do filme de CeO ₂ -TiO ₂ de 1 camada.	53
Figura 15. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) do filme de WO ₃ de 2 camadas.....	54
Figura 16. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com ácido acético e filme de CeO ₂ -TiO ₂	56
Figura 17. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com LiI/I ₂ e filme de CeO ₂ -TiO ₂	58
Figura 18. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com LiI/I ₂ e filme de CeO ₂ -TiO ₂ , para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.	59
Figura 19. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com LiI/I ₂ e filme de CeO ₂ -TiO ₂ , para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s	60
Figura 20. Transmitância da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com LiI/I ₂ e filme de CeO ₂ -TiO ₂ , para os ciclos 10, 50, e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V.	62
Figura 21. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com agar e filme de CeO ₂ -TiO ₂	64
Figura 22. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma cíclico (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de CeO ₂ -TiO ₂	66

Figura 23. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.....	68
Figura 24. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.....	69
Figura 25. Transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200, e 400, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V.....	70
Figura 26. Foto da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, em seu estado colorido (a). e no estado descolorido (b).....	70
Figura 27. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	72
Figura 28. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.	74
Figura 29. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.....	75
Figura 30. Foto da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, em seu estado colorido (a). e no estado descolorido (b).	75
Figura 31. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólitos à base de gelatina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para o décimo ciclo de coloração/descoloração.	76
Figura 32. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e a transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	79
Figura 33. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	80
Figura 34. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10 e 200 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.	81
Figura 35. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 50 e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.	82
Figura 36. Comparação das densidades de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólitos à base de PVB e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	84
Figura 37. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	87

Figura 38. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	89
Figura 39. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.	90
Figura 40. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.	91
Figura 41. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	92
Figura 42. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b), transmitância para o ciclo 10 (c) e transmitância para o ciclo 200 (d) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	95
Figura 43 Densidade de carga catódica/anódica em função do tempo da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,5V e +2,0V.	96
Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 10, 200 e 400, estão apresentados na Figura (44).	96
Figura 44. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. para os ciclos 10, 200 e 400, no intervalo de potenciais entre -2,5V e +2,0V e na velocidade de varredura de 50mV/s.	97
Figura 45. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	99
Figura 46. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 100 e 300 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,5V e +2,0V.....	100
Figura 47. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 100 e 300, no intervalo de potenciais entre -2,5V e +2,0V e na velocidade de varredura de 50mV/s.	101
Figura 48. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com CTMA e azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	103
Figura 49. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-CTMA e PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	105
Figura 50. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e a transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	107
Figura 51. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólitos à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ECDs: dispositivos eletrocrômicos

ITO: óxido de estanho dopado com índio

FTO: óxido de estanho dopado com flúor

CT: condutor transparente

CE: filme eletrocrômico

CI: condutor iônico

RI: filme reservatório dos íons ou contra eletrodo

SPE: eletrólitos sólidos poliméricos

PEO: poli(óxido de etileno)

PMMA: poli(metil metacrilato)

PEMA: Poli(metacrilato de etila)

PVDF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)

(LiCF₃SO₃): trifluorometanossulfonato de lítio

PVB: poli(vinil butirato)

LIs: líquidos iônicos

DNA: ácido desoxirribonucléico

LB: Langmuir-Blodgett

OLEDs: diodos emissores de luz

PDMA: poli(2,5-dimetoxianilina)

PEDOT: poli(etileno dioxitiofeno)

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

PYR₁₄TFSI: n-butil-n-metilpirrolidina bis(trifluorometanosulfonil)imidas

CTMA: cloreto de hexadeciltrimetilamônio

Eu (pic): picrato de európio

[Ch][OAc] ou (acetato de colina): acetato de trimetil-etanolamônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Materiais cromógenos	21
1.2. Materiais eletrocromicos e contra eletrodos	22
1.3. Processo sol-gel	26
1.4. Técnica dip-coating	27
1.5. Eletrólitos sólidos poliméricos	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3. OBJETIVOS	37
4. PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1. Preparação dos sóis	38
4.2. Preparação dos filmes	40
4.3. Preparação dos eletrólitos	41
4.3.1 – Preparação dos eletrólitos de gelatina	41
4.3.2 – Preparação dos eletrólitos de PVB	43
4.3.3 – Preparação dos eletrólitos de agar	44
4.3.4 – Preparação dos Eletrólitos de DNA	45
4.4. Montagem das janelas eletrocromicas	47
4.5. Caracterização das janelas eletrocromicas	47
4.5.1. Voltametria cíclica e cronoamperometria	48
4.5.2 Medidas óptico-eletoquimicas	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1. FILMES DE $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ E WO_3	51
5.1.1. Filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	51
5.1.2. Filme de WO_3	53
5.2. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE GELATINA	55
5.2.1. Janela com eletrólito de gelatina com ácido acético	55
5.2.2. Janela com eletrólito de gelatina com LiI/I_2	57
5.2.3. Janela com eletrólito de gelatina com agar	62
5.2.4. Janela com eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	64
5.2.5. Janela com eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio	71
5.3. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE PVB	77
5.3.1. Janela com eletrólito de PVB com LiI/I_2	77
5.3.2. Janela com eletrólito de PVB com LiClO_4	79
5.4. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE AGAR	85
5.4.1. Janela com eletrólito de agar com LiClO_4	85
5.4.2. Janela com eletrólito de agar com acetato de colina	87
5.5. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE DNA	93
5.5.1. Janela com eletrólito de DNA	93
5.5.2. Janela com eletrólito de DNA com LiClO_4	98
5.5.3. Janela com eletrólito de DNA-CTMA e azul da Prússia	102
5.5.4. Janela com eletrólito de DNA-CTMA e PEDOT:PSS	104
5.5.5. Janela com eletrólito de DNA com PEDOT:PSS	106
6. SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS	109

7. CONCLUSÕES.....	111
8. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma necessidade mundial, para o desenvolvimento de novas tecnologias que diminuam o consumo de energia elétrica devido à preocupação com o esgotamento de fontes finitas de energia. Dispositivos eletrocromicos (ECDs) como as chamadas "janelas inteligentes", apresentam transmitância variável, promovem bom contraste visual entre os ambientes interiores e exteriores e, além disso, são capazes de minimizar a passagem dos raios ultravioleta e infravermelho aos ambientes internos, diminuindo assim o aquecimento desses ambientes, regulando sua luminosidade e calor, e conseqüentemente diminuindo o consumo de energia gasto por lâmpadas e aparelhos de ar condicionados ¹⁻².

Os dispositivos eletrocromicos são sistemas opto - eletroquímicos, que mudam suas propriedades ópticas, principalmente a transmitância, quando uma voltagem é aplicada a eles. Este comportamento interessante leva a muitas aplicações, tais como, janelas, tetos solares, viseiras ou os espelhos retrovisores para veículos automotores, filtros de luz, *displays* e outros dispositivos eletro-ópticos ³⁻⁴. Uma destas aplicações já encontrou o caminho para os mercados comerciais, que são os espelhos retrovisores automotivos produzidos pela Gentex Corporação ⁵ e pela Magna Mirrors ⁶, que fornecem os retrovisores para grandes montadoras de automóveis, como a Honda, Chevrolet e Citroen ⁷. Esses espelhos retrovisores automaticamente escurecem diminuindo a reflexão da luz quando uma luz de alta intensidade incide sobre eles e evitam assim o cegamento do motorista. Além disso, há também relatos sobre algumas aplicações práticas das janelas inteligentes, contudo somente em alguns artigos de luxo e com preços muito elevados ⁸⁻⁹. Isso mostra a necessidade de pesquisa nesta área.

Os dispositivos eletrocromicos típicos geralmente são constituídos por cinco camadas denominadas na sequência: vidro/CT/CE/CI/RI/CT/vidro, as abreviações significam:

CT – um condutor transparente, ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor),

CE – filme eletrocromico (eletrodo de trabalho),

CI – condutor iônico e

RI – filme reservatório dos íons ou contra eletrodo.

A montagem deste dispositivo é feita geralmente através da deposição separada das camadas CE e RI sobre os substratos que são constituídos de vidro recoberto com CT. No final as duas partes são juntadas através de condutor iônico e seladas a fim de isolar do ambiente e umidade externos, como mostrado na Figura (1). A mudança de coloração do dispositivo ocorre quando é aplicada a diferença do potencial ao mesmo. Assim, ocorre um controle da transmissão, através dele, de comprimentos de ondas que variam desde o ultravioleta ao infravermelho próximo ¹⁰.

Figura 1. Representação gráfica de um dispositivo eletrocromático.

Geralmente o ECD é composto por filmes finos depositados sobre substrato condutor transparente (vidro-ITO ou vidro-FTO) sendo que os filmes finos de óxidos de metais de transição WO_3 exercem a função eletrocromática e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ de contra eletrodo. Estes filmes depositados nos eletrodos opostos são separados pelo eletrólito que pode ser líquido, sólido ou na forma de gel. Como mencionado acima para que o dispositivo funcione é necessária a aplicação de corrente ou potencial elétrico que provoca a mudança reversível de coloração, devido às reações de oxi/redução, geralmente de transparente para o azul.

Além dos filmes eletrocromáticos primários (eletrodo de trabalho), os dispositivos eletrocromáticos também necessitam dos contra eletrodos, chamados de reservatório dos íons e constituídos também por filmes finos ¹¹. Dependendo da

aplicação final, estes filmes podem mudar sua coloração ou permanecer transparentes durante os processos eletroquímicos de inserção e extração dos íons.

Dependendo dos materiais utilizados os dispositivos eletrocromicos podem trabalhar no modo de reflexão, como no caso de *displays* ou espelhos retrovisores ou no modo de transmissão como as janelas o que é assunto de pesquisa de vários laboratórios industriais e científicos ^{10, 12}. Os dispositivos eletrocromicos podem ter muitas configurações usando camadas de diferentes composições e podem ser preparados por variadas técnicas de deposição, de modo que sua comparação é muito difícil. Não obstante o tamanho, a transmitância, reflectância, ciclos de coloração/descoloração de ECDs investigados entre 1998 e 2004 foram notificados por Granqvist *et al* ¹³ e Heusing e Aegerter ³. Como exemplo específico, pode ser citado o trabalho de Munro *et al* ¹⁴, que desenvolveram uma janela eletrocromica constituída por ITO/WO₃/Li⁺- eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO. Esta janela apresentou uma ótima variação na transmitância, de 60%, entre o estado colorido e transparente.

Além do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo, os ECDs também necessitam dos eletrólitos, ou seja, o condutor iônico. O condutor iônico é um dos componentes mais importantes, este deve ser ionicamente condutor, porém eletronicamente isolante ¹⁵. Em contraste com eletrólitos líquidos, aqueles em estado sólido têm nenhum ou muito limitados problemas com vazamentos ou distorções relacionados com a pressão. Eletrólitos sólidos poliméricos (SPE) têm emergido como importantes materiais condutores iônicos, devido ao seu bom contato eletrodo/eletrólito, sua preparação simples, e boas propriedades mecânicas e adesivas ¹⁶. Geralmente, ambas as fases cristalinas e amorfas são presentes em eletrólitos poliméricos, uma vez que só a fase amorfa apresenta alta condutividade ¹⁷. Plastificantes são normalmente adicionados para aumentar a fase amorfa e, portanto, a condutividade iônica ¹⁸⁻¹⁹. Os eletrólitos poliméricos são também muito interessantes por causa de seu baixo custo de produção e melhores propriedades mecânicas em relação aos materiais inorgânicos ²⁰. A atenção recente tem sido focada na utilização dos polímeros naturais devido à sua biodegradabilidade, baixo custo de produção e boas propriedades físicas e químicas ²⁰.

De forma geral, o fenômeno de eletrocromismo é definido como uma mudança de coloração do material, persistente, mas reversível, causada pela aplicação de corrente ou potencial elétrico, no caso do óxido de tungstênio, de transparente para azul ²¹. A aplicação prática do fenômeno de eletrocromismo

resulta nos dispositivos eletrocrômicos, os quais vêm sendo muito estudados por apresentarem diversas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos. Essas vantagens seriam: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura ^{1, 21}.

As janelas eletrocrômicas, como já comentado acima, têm ampla variedade de aplicações. Além das citadas anteriormente, recentemente as indústrias japonesas começaram produzir óculos eletrocrômicos que atuam tanto em ambientes claros como em escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos ¹⁵.

Nesta última década algumas empresas também estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocrômicos. A Toyota Central R & Laboratories desenvolveu um dispositivo baseado em polianilina e WO_3 com aplicação comercial em janelas de automóveis ²². Na Figura (2), temos três exemplos de dispositivos eletrocrômicos ^{7, 23}.

Figura 2. Exemplos de dispositivos eletrocrômicos, janela, óculos e retrovisor ^{7, 23}.

Há muitas possibilidades de aplicação das janelas eletrocromicas no campo da arquitetura, para regulagem da luminosidade e calor de ambientes fechados, diminuindo assim, o consumo de energia gasto por lâmpadas e aparelhos de ar-condicionados, de forma que, nos meses de verão, a janela eletrocromica pode minimizar a passagem dos raios ultravioleta e infravermelho diminuindo o aquecimento dos ambientes internos, e nos meses de inverno acontece o inverso. Isso demonstra que a pesquisa no campo de desenvolvimento das janelas eletrocromicas além de ser interessante do ponto de vista científico, também, pode ser benéfica à população ²⁴.

1.1. Materiais cromógenos

Os dispositivos eletrocromicos necessitam na sua composição dos materiais eletrocromicos, que fazem parte de uma categoria de materiais cromógenos.

Os materiais cromógenos são materiais que podem mudar sua coloração devido à alteração das condições do meio. De acordo com a causa que provoca a mudança de cor, esses materiais se classificam em:

- materiais fotocromicos, que mudam suas propriedades óticas devido a alterações na luz.
- materiais termocromicos, que mudam suas propriedades óticas devido a alterações na temperatura.
- materiais barocromicos, que mudam suas propriedades óticas devido a alterações na pressão.
- materiais eletrocromicos, que mudam suas propriedades óticas devido a alterações na voltagem.

Além desses, existem outros tipos de materiais, os chamados cristais líquidos, os quais mudam a orientação de suas moléculas diante da aplicação de um campo elétrico, alterando a absorção ótica ou o espalhamento das camadas ²¹. Dentre os diversos materiais cromógenos, nosso interesse foi atraído pelos materiais eletrocromicos, que se destacam pela possibilidade de sua aplicação em dispositivos eletrocromicos.

1.2. Materiais eletrocromicos e contra eletrodos

Os materiais eletrocromicos podem ser classificados da seguinte forma: óxidos de metais de transição (1), materiais orgânicos (2) e materiais intercalados (3)^{9, 21}. Todavia, há outra classificação para os materiais eletrocromicos, a qual se baseia no mecanismo de coloração. De acordo com essa classificação, os materiais dividem-se em: (1) materiais de inserção de íons, como o óxido de tungstênio (WO_3) e (2) sistemas de eletrodeposição reversível, como os viológenos e a prata^{9, 21}.

Os materiais eletrocromicos do tipo de inserção de íons, dentre os quais estão os óxidos dos metais de transição, podem possuir propriedades de coloração diante da inserção de cátions, ânions, ou ambos, a qual depende do metal de transição utilizado, como descrito a seguir²¹:

- Materiais de coloração catódica (coloração devida à inserção de cátions), por exemplo, WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ²¹.

- Materiais de coloração anódica (coloração devida à inserção de ânions), por exemplo, IrO_2 , NiO e Ni(OH)_2 ²¹.

- Materiais de coloração anódica e catódica (coloração devida à inserção de cátions ou ânions), por exemplo, V_2O_5 , Rh_2O_3 , CoO_x e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ²¹.

Geralmente esses materiais são utilizados como eletrodo de trabalho ou eletrocromos primários. Caso um deles seja usado como contra-eletrodo, será como eletrocromo secundário e trabalhará de modo complementar ao eletrocromo primário. Na Figura (3), temos uma classificação dos materiais cromógenos com ênfase do WO_3 .

Figura 3. Fluxograma de classificação dos materiais cromógenos com ênfase no WO_3 (azul escuro).

Os materiais eletrocromicos, cujo mais popular representante é o WO_3 ²⁵, mudam sua coloração diante da aplicação de um campo elétrico, em uma reação eletroquímica que envolve dupla injeção de cátions (M^+) do eletrólito e de elétrons (e^-) do circuito externo da célula. No WO_3 , os sítios de tungstênio apresentam estado de oxidação (VI), sendo transparentes. Quando reduzidos a W^{V} , é gerada uma coloração azul intensa, onde cátions são inseridos na matriz do óxido. O processo de coloração e descoloração pode ser descrito pela seguinte equação abaixo ²⁶:

onde $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ ou } \text{H}^+$

A explicação para o fenômeno de eletrocromismo no WO_3 , que podemos citar é do trabalho de Deb (1969) ²⁷, que observou que nos filmes amorfos de WO_3 a mudança de coloração foi mais pronunciada do que em filmes cristalinos e que, quanto mais úmido estivesse o ambiente, mais forte seria a coloração. Ele concluiu que a mudança de coloração do material ocorreu em função da criação de centros de cor, provavelmente devido à presença de elétrons em vacâncias de oxigênio ²⁷.

Há um grande interesse nas estruturas cristalinas do óxido de tungstênio, devido aos diversos modos de ligação dos blocos octaédricos de WO_6 ²⁸. A estrutura do octaedro de WO_6 é mostrada na Figura (4) ²⁹.

Figura 4. Célula unitária da estrutura *perovskita*. A simetria octaédrica do WO_6 é enfatizada ²⁹.

O átomo central, C, na célula unitária está ausente, e corresponde a um defeito na estrutura *perovskita* do WO_3 . Os cristais de WO_3 normalmente possuem esta estrutura. Os átomos de tungstênio no centro do octaedro possuem estado de oxidação W^{+6} . No caso ideal, os octaedros estão ligados pelos vértices, como está esquematizado na Figura (5) ²⁸.

Os óxidos de tungstênio possuem a tendência a formar fases substequiométricas, formando defeitos na estrutura cristalina dita ideal. A Figura (6) mostra a estrutura cristalina *perovskita*, e a posição do átomo ausente. Esta estrutura é importante nas propriedades eletrocromicas deste material, pois devido ao tamanho dos defeitos, eles podem acomodar íons em seu interior, servindo como locais para intercalação e desintercalação de íons ²⁸.

Figura 5. Estrutura cristalina do WO_3 .

perovskita

Figura 6. Arranjo atômico para o tungstênio cristalino na estrutura *perovskita*. Os pontos indicam posições na estrutura cristalina, onde átomos estranhos àqueles do óxido podem se alojar.

Do ponto de vista prático, as propriedades eletrocrômicas do WO_3 são muito sensíveis ao método de preparação. No processo *sol-gel*, os filmes de WO_3 sempre apresentam contenção de água e estrutura porosa, o que provavelmente faz com que a difusão dos íons seja favorecida, consequentemente melhorando o desempenho eletrocrômico do material³⁰⁻³¹.

Também as propriedades eletrocrômicas desses filmes podem ser alteradas através da pequena modificação da sua estrutura como demonstrado por Avellaneda *et al*³², que estudaram a influência da dopagem com lítio nos filmes de WO_3 , por meio da adição de 5% em mol de LiCF_3SO_3 na solução precursora. Observou-se

que, enquanto nos filmes dopados com lítio o processo de descoloração foi completo, nos filmes não dopados uma coloração residual foi constatada.

Vários métodos podem ser usados para preparar os filmes eletrocromicos, como por exemplo, evaporação a vácuo, *sputtering*, deposição química á vapor, processo de eletrodeposição e processo *sol-gel*, sendo que o processo *sol-gel* é o mais interessante, do ponto de vista prático devido ao seu baixo custo e possibilidade de depositar camadas sobre grandes áreas³³⁻³⁴.

Além dos filmes eletrocromicos primários (eletrodo de trabalho), os dispositivos eletrocromicos também necessitam dos contra eletrodos, chamados de reservatório dos íons e constituídos também por filmes finos¹¹. Dependendo da aplicação final, estes filmes podem mudar sua coloração (filmes eletrocromicos secundários) ou permanecer transparentes durante os processos eletroquímicos de inserção e extração dos íons.

Filmes finos mencionados na literatura, que possuem a propriedade de permanecerem transparentes geralmente são compostos por CeO_2 , mas o desempenho eletroquímico destes não é suficientemente bom, pois os processos de inserção/extração dos íons lítio são muito lentos³⁵⁻³⁶.

Vários trabalhos têm sido feitos a fim de melhorar a cinética dessa reação, através da mistura de CeO_2 com outros materiais como Ti, Zr, V, Sn, Mo e Si³⁶. A modificação do óxido de cério com Ti e Sn resulta em $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$, respectivamente, sendo que ambos podem ser preparados pelo processo *sol-gel*³⁶⁻³⁷ ou *sputtering*³⁸. Estes filmes apresentam boa compatibilidade com os filmes de WO_3 quando aplicados em dispositivos eletrocromicos³⁹⁻⁴⁰.

1.3. Processo *sol-gel*

Filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e WO_3 podem ser preparados por várias técnicas como deposição química de vapor, eletrodeposição, *sputtering*, *spray* pirolise e *sol-gel*⁴¹⁻⁴². De todas estas técnicas, *spray* pirolise e *sol-gel* são as mais economicamente atrativas. O processo *sol-gel* é um método interessante e promissor na preparação e deposição de filmes finos, pois possibilita o processamento a baixas temperaturas e permite um melhor controle de cada uma das etapas do processo^{21, 43}.

Há essencialmente duas diferentes metodologias para a obtenção de materiais via processo *sol-gel*. A primeira é o método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas (5 nm – 0,2 µm) em um líquido para formar um *sol* que leva a formação de um gel. O segundo método envolve a polimerização de compostos orgânicos, tais como alcóxidos para produzir géis com uma rede continua²⁶. O presente trabalho foi restrito ao processo *sol-gel* para obtenção de filmes finos de óxidos baseados em precursores organometálicos. Os filmes finos *sol-gel* podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos, tais como alcóxidos metálicos, acetilacetonatos metálicos, sais etc., como fonte de cátions, a água como componente para promover a reação de hidrólise e alcoóis como solventes.

Usando-se o processo *sol-gel*, os filmes sempre contêm água e apresentam estrutura porosa, facilitando a difusão de íons e melhorando o desempenho do material³⁰. Por estes motivos o processo *sol-gel* vem sendo utilizado na obtenção de filmes finos e de condutores iônicos para dispositivos eletrocromicos.

1.4. Técnica dip-coating

Para a obtenção das camadas dos filmes no processo *sol-gel*, várias técnicas são utilizadas, como por exemplo: molhamento (*dip-coating*), rotação (*spin-coating*) ou *spray-coating*. Sendo que as duas primeiras são as mais utilizadas, devido à simplicidade e baixo custo de instalação.

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma. Essa técnica consiste em cinco etapas: imersão, retirada, deposição, drenagem e evaporação. Então, se faz a imersão e retirada do substrato da solução com velocidade e temperatura controladas⁴⁴⁻⁴⁵.

A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem⁴⁴. Estas etapas estão mostradas na Figura (7).

Figura 7: Esquema ilustrativo das etapas da técnica *dip-coating*.

A hidrólise ocorre à medida que o filme fica exposto ao ar, onde a umidade controlada do ar é aproveitada.

A eliminação dos componentes orgânicos, bem como a maior aderência ao substrato é realizada por sinterização (densificação) do sistema (substrato mais filme), em temperaturas que podem variar de 100°C a 400°C. Temperaturas mais elevadas permitem o controle da porosidade do filme e conduzem a materiais cristalinos ⁴⁶.

Dip-coating é um método que permite a deposição de mais de uma camada, desde que cada camada esteja densificada em temperatura que assegure a sua permanência sobre o substrato. Assim o processo de deposição pode ser repetido para aumentar a espessura do filme. Adicionalmente esta técnica permite também a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato e apresenta a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões, de até aproximadamente 10 a 12 m² ⁴⁷.

1.5. Eletrólitos sólidos poliméricos

Eletrólitos sólidos poliméricos (SPE) são materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica. O sal pode conter um metal monovalente como LiClO₄, NaClO₄, LiCF₃SO₃, LiBF₄, etc. ou divalente como Ca(ClO₄)₂, MgCl₂, Mg(CF₃SO₃)₂, sendo perclorato de lítio (LiClO₄) o sal mais usado devido ao seu alto grau de dissociação ⁴⁸. Os SPEs têm sido amplamente estudados desde o trabalho

pioneiro de Wright ⁴⁹ seguido pelos trabalhos de Armand *et al* ⁵⁰ e representam uma alternativa promissora para a substituição de eletrólitos líquidos e cristais inorgânicos usados em baterias, sensores e dispositivos eletrocrômicos.

O poli(óxido de etileno) (PEO), é o principal exemplo de condutor iônico polimérico, pois semelhante a um líquido consegue dissolver os sais mencionados acima através da solvatação dos cátions Li^+ pelos átomos de oxigênio das cadeias poliméricas ⁵¹, como mostrado na Figura (8). Nessa figura também podemos notar que a solvatação dos cátions pode ser intramolecular ou intermolecular, o que significa participação dos oxigênios da mesma cadeia ou de diferentes cadeias poliméricas, respectivamente ⁵².

Figura 8 - Modos de solvatação dos cátions (Li^+) pelos átomos de oxigênio de uma única cadeia polimérica (a) e de duas cadeias poliméricas (b).

O PEO é a matriz mais usada para a fabricação de eletrólitos sólidos poliméricos, pois pode dissolver vários sais inorgânicos e transportar íons dissociados. Como esse polímero contém as ligações C-C, C-O-C e C-H, sua reatividade é muito baixa e, dessa forma, é quimicamente e eletroquimicamente estável ⁵¹. Entretanto, a condutividade iônica dos sistemas PEO-sal apresenta-se baixa, sendo da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} S/cm à temperatura ambiente ⁵³.

Para aumentar a condutividade iônica desses sistemas, alguns estudos têm dado um enfoque na sua modificação, por meio da adição de plastificantes no sistema PEO-sal. O aumento da sua condutividade para 10^{-3} S/cm, devido à adição de plastificante ocorre sem o aumento de sua rigidez mecânica ³⁵, pois o

plastificante também permite maior flexibilidade e movimentação das cadeias do polímero e ainda possui capacidade de separação de cargas, diminuindo a chance de formação de pares iônicos que por sua vez podem prejudicar a condutividade iônica do eletrólito ²⁴.

Homopolímeros ou copolímeros com estruturas lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas (*cross-linked*) têm sido propostos para manter a boa solvatação do PEO e baixar a sua alta cristalinidade, a qual é inadequada para a condução iônica ³⁵, para ser usada como eletrólito para dispositivos eletrocrômicos.

Um novo eletrólito sólido foi proposto por Kucharski *et al* ⁵⁴ na forma de gel polimérico, contendo uma matriz composta por dois polímeros, 10% de poli(metil metacrilato) (PMMA) e 6% de PEO; uma mistura de dois solventes orgânicos polares, 38% de carbonato de propileno e 38% de carbonato de etileno; e como sal 8% de LiCF_3SO_3 . O ótimo valor de condutividade obtido ($4,8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), assim como a alta transmitância (70%) em 550 nm demonstrou a possibilidade de sua eventual aplicação em janelas eletrocrômicas.

Dentre os vários tipos de eletrólitos poliméricos encontram-se o PVB (poli(vinil butirato)) ⁵⁵, os materiais baseados em precursores polissacarídicos, como os derivados de celulose ⁵⁶⁻⁵⁷, amido ⁵⁸, quitosana ^{20, 59-60}, pectina ⁶¹ e borracha natural ⁶², e também os líquidos iônicos, que são uma classe de materiais formados por cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos, comumente líquidos à temperatura ambiente ⁶³.

Esses eletrólitos poliméricos podem ser obtidos através de processos de plastificação dos polímeros ou reações de enxertia, i.e., introdução de outras cadeias poliméricas na sua matriz polimérica além da adição de sal. De forma geral, polímeros naturais, como é o caso de polissacarídeos, possuem na sua estrutura átomos com pares de elétrons livres, no caso oxigênio, que possibilitam a interação com alguns sais inorgânicos, de modo análogo ao poli(óxido de etileno).

Para que haja dissolução do sal de lítio no polímero é necessário que a energia de solvatação do polímero com o Li^+ seja maior que a energia reticular do sal. Isso ocorre com sais de lítio com ânions volumosos, como por exemplo, LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 e $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, levando geralmente a um alto valor de condutividade iônica ⁵². Da mesma forma, a magnitude da condutividade iônica pode ser influenciada pelo grau de cristalinidade do polímero e pela concentração do sal. Geralmente, a condutividade iônica aumenta com a elevação da concentração de sal

até um valor limite, após o qual diminui, devido a associações iônicas como a formação de pares iônicos⁵².

Apesar de existirem polímeros com propriedades condutoras tanto iônicas quanto eletrônicas a maioria das moléculas poliméricas possui valores de condutividade relativamente baixos, i.e., na faixa de 10^{-12} a 10^{-10} S/cm. Porém ao adicionar ao PEO uma pequena quantidade de sal inorgânico, como por exemplo, LiClO_4 , ou mesmo um ácido, como por exemplo, CH_3COOH , ocorre a dissociação dos íons metálicos ou prótons através da coordenação do íon com um dos pares de elétrons livres do átomo de oxigênio presente na estrutura do polímero, como mostrado na Figura (9)²⁴.

Figura 9 – Ilustração da forma de coordenação do lítio com o oxigênio presente no agar.

Como observado acima a adição de sais confere um aumento de condutividade até certo limite de concentração do sal após o qual ocorre uma diminuição da mesma. Por este motivo, fatores como grau de dissociação do sal,

constante dielétrica do polímero, grau de agregação iônica e a mobilidade das cadeias poliméricas alteram o grau de transporte iônico dentro da matriz polimérica⁶⁴. Compostos orgânicos também podem contribuir na condutividade dos SPEs, como no caso do ácido acético, que por ser um ácido de base fraca, libera um próton (H^+), que fica livre para se coordenar com o oxigênio presente.

Visando o desenvolvimento de novos materiais, nos últimos anos, há também um aumento no interesse em medir as propriedades elétricas e estruturais dos sistemas biológicos, como a gelatina, ágar e DNA^{24, 64-66}. Fink e Schonenberger⁶⁷ descobriram que o transporte de corrente elétrica pelo DNA é tão eficiente como os semicondutores, Shimomura *et al*⁶⁸ relatou que a intercalação de alguns corantes em filmes Langmuir-Blodgett (LB) de DNA leva à obtenção de materiais com boas propriedades fotocondutoras, e Hagen *et al*⁶⁹ apresentaram resultados de melhora nas propriedades eletroluminescentes de OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), utilizando DNA modificado. Devido a todas estas propriedades, há o crescimento no interesse em se estudar estes sistemas, principalmente na sua utilização em dispositivos eletrocromáticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como já comentado anteriormente há muito interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, principalmente pelo fato de poder controlar a transmissão e/ou reflexão da luz. Contudo, embora existam várias patentes e artigos científicos publicados, as aplicações práticas ainda estão escassas. Nesse sentido a pesquisa nesse assunto continua sendo importante. Assim, a seguir apresentaremos uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto.

O primeiro trabalho a ser citado é o de Monk, Duffy e Ingram ⁷⁰, que em 1993, mostraram resultados de estudos preliminares de um dispositivo com a seguinte configuração: ITO/ WO_3/Li^+ - PEO- $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MeCN})/\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5/\text{ITO}$, onde foi evidenciada a coloração azul no processo de redução do WO_3 .

Também no mesmo ano, 1993, Nagai ⁷¹, publicou seus resultados de um estudo do dispositivo utilizando WO_3 e NiO_x como materiais eletrocromicos e poli óxido de etileno (PEO) com LiClO_4 como eletrólito, obtendo o dispositivo eletrocromico com a seguinte configuração vidro/ITO/ WO_3 /PEO- $\text{LiClO}_4/\text{NiO}_x/\text{ITO}/\text{vidro}$, no qual é relatada a eficiência de coloração de $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ e também a diferença de transmitância de 55% entre os estados colorido e descolorido obtida para o comprimento de onda de 550nm.

Outro exemplo é o trabalho de Singh, Singh e Gupta ⁷², que utilizaram WO_3 como material eletrocromico e álcool poli vinílico (PVA) complexado com H_3PO_4 como eletrólito em seu dispositivo eletrocromico de configuração vidro/ITO/ WO_3 /PVA complexado com $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ITO}/\text{vidro}$, através do qual foi obtida a eficiência de coloração de $1,05 \text{ cm}^2/\text{C}$, assim como densidade ótica de 0,13.

Outro trabalho interessante foi o de Munro *et al* ¹⁴, que em 1998, desenvolveram uma janela eletrocromica constituída por ITO/ WO_3/Li^+ -eletrólito/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{ITO}$. Esta janela apresentou uma ótima variação na transmitância, de 60%, entre os estados colorido e transparente.

Já Ozer e Lampert ⁷³, obtiveram uma variação de transmitância de 30% entre o estado colorido e descolorido em seu dispositivo de configuração vidro/FTO/ WO_3 /eletrólito polimérico (α -PEO)/ $\text{NiO}_x\text{H}_y/\text{FTO}/\text{vidro}$.

Em 2006 Kraft e Heckner ⁷⁴, apresentaram um dispositivo eletrocromico contendo dois materiais eletrocromicos, WO_3 como eletrodo de trabalho e azul da

Prússia como contra eletrodo e com a seguinte configuração: vidro/FTO/ WO_3/K^+ -polímero/branco da Prússia/FTO/vidro. Este dispositivo demonstrou uma variação na transmitância de aproximadamente 55% entre os estados colorido e descolorido obtida para o comprimento de onda de 633 nm e também foi relatada uma estabilidade maior que 10^5 ciclos de coloração/descoloração.

Já em 2007, Souza, Aegerter e Leite ⁷⁵, propuseram um dispositivo no qual foram utilizados WO_3 como eletrodo de trabalho, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo e um polieletrólito híbrido monofásico (SPHP) à base de ácido cítrico complexado com Si, obtendo o ECD de configuração: vidro/FTO/ WO_3 /(SPHP)/ CeO_2TiO_2 /FTO/vidro. Neste dispositivo foi evidenciada a eficiência de coloração de $35 \text{ cm}^2/\text{C}$ e a estabilidade de 60.000 ciclos de coloração/descoloração.

Outro exemplo é o trabalho de Huang, Wen e Gopalan ⁷⁶, que utilizaram a poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA) e óxido de tungstênio depositados em ITO como materiais eletrocromicos e poli(óxido de etileno) (PEO) de massa molar 400.000 como eletrólito polimérico. Foi montado um dispositivo com a seguinte configuração: ITO/PDMA// $\text{LiClO}_4\text{-PC-PEO}$ // WO_3 /ITO, o qual apresentou eficiência coulombica próximo de 100% e variação de coloração de amarelo pálido a verde escuro.

Em 2004, Kucharski, Lukaszewicz e Mrozek ⁵⁴, estudaram o dispositivo de seguinte configuração vidro/ITO/ WO_3 /eletrólito/PB/ITO/vidro, do qual foi obtida a eficiência de coloração de $100 \text{ cm}^2/\text{C}$.

No sentido de substituição de eletrólitos poliméricos sintéticos Avellaneda *et al* ³⁹, propuseram um dispositivo com eletrólitos a base de macromolécula natural, a gelatina. Os dispositivos propostos apresentaram a seguinte configuração: vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ /gelatina/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro, onde foi demonstrada densidade de carga de $8 \text{ mC}/\text{cm}^2$, variação na transmitância entre os estados colorido e descolorido de aproximadamente 18% em comprimento de onda de 550nm e uma estabilidade de 25.000 ciclos.

No mesmo sentido de utilização de eletrólitos à base de macromoléculas naturais, em 2004, Pawlicka *et al* ⁷⁷, utilizaram eletrólitos a base de amido com glicerol, WO_3 como eletrodo de trabalho e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo, constituindo a seguinte janela eletrocromica vidro/ITO/ WO_3 (2C)/amido-glicerol/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (1C)/ITO/vidro, onde foi constatada a variação na transmitância de 50% entre os estados colorido e descolorido.

Mais recentemente, em 2010, seguindo a mesma idéia de utilizar eletrólitos a base de polímeros naturais Al-Kahlout *et al*⁴⁰, montaram uma janela utilizando WO₃ como eletrodo de trabalho, CeO₂-TiO₂ como contra eletrodo e gelatina como eletrólito, com a seguinte configuração: vidro/FTO/WO₃/gelatina/CeO₂-TiO₂/FTO/vidro. Esse dispositivo apresentou uma variação na transmitância de aproximadamente 15% em 550nm, densidade de carga de 3,3mC/cm² e uma estabilidade de 10.000 ciclos.

Ainda, no mesmo sentido de substituição dos eletrólitos sintéticos por eletrólitos à base de macromoléculas naturais, Costa *et al*⁷⁸, apresentaram em 2006 um dispositivo com eletrólitos a base de amido com glicerol e com o sal LiClO₄, utilizando WO₃ como eletrodo de trabalho e CeO₂-TiO₂ como contra-eletrodo. O ECD obtido apresentou a seguinte configuração: vidro/FTO/WO₃ (1C)/amido-glicerol-Li/CeO₂-TiO₂ (1C)/FTO/vidro. Neste dispositivo foi constatada a densidade de carga de 4,6 mC/cm² para o potencial de – 2,0 V, variação na transmitância de 30% em 630nm, a densidade ótica de 0,25, e a memória ótica de 500 minutos em circuito aberto.

Em 2003 Kabayashi *et al*⁷⁹ apresentaram estudos preliminares sobre um eletrólito polimérico à base de PVB, imidazol e perclorato de tetrabutilamonio. O estudo com aplicação de PVB em dispositivos eletrocrômicos somente foi apresentado em 2006 durante o 10º *International Symposium on Polymer Electrolytes* (Foz do Iguaçu, PR, Brasil) e na sequência publicado em *Electrochimica Acta*⁸⁰. Neste estudo o PVB foi misturado com dimetil tereftalato (DMT), perclorato de tetra-n-butil amonio, N-metilpirilidona e ferroceno para obter um gel com propriedades eletrocrômicas que na seqüência foi colocado entre dois eletrodos de ITO/vidro. Foram montados e testados dispositivos eletrocrômicos que funcionaram em torno de 100 ciclos de coloração/descoloração.

Em 1997, Gopal *et al*⁸¹ apresentaram os estudos sobre o dispositivo eletrocrômico de configuração ITO/WO₃/eletrólito de PVB/ITO, onde foi observado das figuras publicadas 30% de diferença entre o estado colorido e descolorido e segundo os autores “razoavelmente uma boa reversibilidade do processo”.

Em 2006 Kraft *et al*⁸² apresentaram resultados de vidros eletrocrômicos de grande área (até 1,2×0,8 m²) com configuração FTO/azul da Prússia/eletrólito de PVB/WO₃/FTO. Os dispositivos eletrocrômicos apresentaram a mudança de coloração no visível de 80% para menos de 30% no intervalo entre 500 e 700 nm.

Em 2007, Brazier *et al*⁸³, propuseram um dispositivo com eletrólitos a base de líquidos iônicos, utilizando LiV_2O_5 como eletrodo de trabalho, WO_3 como contra-eletrodo e N-butil-N-metilpirrolidina bis(trifluorometanosulfonil)imidas ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) como eletrólito. O dispositivo apresentou uma variação na transmitância entre os estados colorido e descolorido de aproximadamente 28% em 650nm, assim como a densidade de carga de $5,6\text{mC/cm}^2$ e uma estabilidade de 1.000 ciclos.

Mais recentemente, em 2012, Sim, Majid e Arof⁸⁴, propuseram um dispositivo com a seguinte configuração: vidro/FTO/ WO_3 /6EC/ CeO_2 - TiO_2 /FTO/vidro, onde 6EC é referente ao eletrólito gel poli(metacrilato de etila) (PEMA) e poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) com trifluorometanossulfonato de lítio (LiCF_3SO_3) e carbonato de etileno (CE). Este dispositivo apresentou transmitância, em torno de 60% em 550 nm. Também foram observados pico característicos dos processos de oxidação e redução, sendo um pico catódico em -1,3V devido a redução de WO_3 , e um pico anódico em torno de 0,8V devido ao processo de oxidação.

Além destes, citados acima, ainda existem diversos trabalhos na literatura a respeito das janelas eletrocromicas, no entanto, pouco se encontra, sobre os dispositivos eletrocromicos com eletrólitos a base de macromoléculas naturais a não ser os trabalhos do nosso grupo de pesquisa. É neste contexto que se espera com o presente trabalho contribuir para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, para que estes possam ser aplicados em mais diversificados produtos.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo de janelas eletrocrômicas contendo filmes finos de WO_3 como camada eletrocrômica, CeO_2 - TiO_2 como contra eletrodo e eletrólitos a base de polímeros naturais plastificados visando possíveis aplicações práticas para a arquitetura e indústrias de aviação e automobilística.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos sóis

O sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foi preparado solubilizando-se 2,05g de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ em 15ml de isopropanol e adicionando-se 1,06g de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Em seguida a solução foi submetida à irradiação ultrassônica por 5 minutos, levando a obtenção de solução vermelha translúcida que depois de mantida à temperatura ambiente e ao abrigo da luz durante três dias mudou de coloração para amarelo claro, sendo em seguida armazenada em geladeira ¹⁴. O diagrama de preparação do sol para a obtenção de filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ está mostrado na Figura (10).

Figura 10. Diagrama da preparação do sol para obtenção de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

O sol para a obtenção de WO_3 foi obtido dissolvendo-se 3,5 g de tungstênio metálico em 15 mL de peróxido de hidrogênio, 15 mL de etanol e 15 mL de ácido acético glacial, a mistura resultante foi mantida em agitação e em refluxo à temperatura de 0°C por 12 horas, em seguida a solução foi filtrada, e depois evaporada em roto evaporadora apresentando um pó amarelo. Este pó foi dissolvido em 75 mL de etanol, e a solução resultante foi armazenada em geladeira ¹⁴. O esquema de preparação do sol para a obtenção de WO_3 está mostrado na Figura (11).

Figura 11. Diagrama da preparação do sol para obtenção de WO_3 .

4.2. Preparação dos filmes

Antes de serem usadas, as lâminas de ITO foram cuidadosamente limpas com acetona e etanol, sendo posteriormente submetidas à irradiação ultra-sônica respectivamente em solução de extran, em água destilada e finalmente em álcool. As lâminas foram secas em estufas a uma temperatura de 50°C. Depois de secas, as laminas foram utilizadas para a deposição dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e de WO_3 pela técnica de *dip-coating* (como mostrado na Figura (12)), a uma velocidade de 20 cm/min e de 6 cm/min respectivamente. Filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com 1 camada foram tratados termicamente a 450°C durante 15 min e os filmes de WO_3 com 2 camadas foram tratados termicamente a 120°C por 1 hora.

Figura 12. Deposição de filmes finos pela técnica de *dip-coating*.

4.3. Preparação dos eletrólitos

Foram preparados eletrólitos à base de gelatina, de PVB, de agar e de DNA, e estes eletrólitos foram obtidos como descrito abaixo.

4.3.1 – Preparação dos eletrólitos de gelatina

Foram preparados cinco eletrólitos à base de gelatina:

- Gelatina com ácido acético;
- Gelatina com LiI/I_2 ;
- Gelatina com agar;
- Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio;
- Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio.

Estes eletrólitos foram preparados como descrito abaixo:

- Gelatina com ácido acético

O eletrólito de gelatina com ácido acético foi preparado pela aluna de doutorado Ritamara I. Matos, da seguinte forma ⁸⁵:

Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 2,0 g de gelatina comercial incolor e sem sabor (Dr. Oetker®) foi misturada com água Millipore Milli-Q, até a completa dissolução. Posteriormente segue-se a adição de 2,5g de ácido acético retornando a agitação por mais alguns minutos. Em seguida adicionou-se 1,25 g de glicerol retornando a agitação por mais alguns minutos. Por fim, adicionou-se 0,25g de formaldeído. Esta solução foi em seguida vertida em placas de Petri, e secas à temperatura ambiente, de modo a formar membranas transparentes.

- Gelatina com LiI/I_2

O eletrólito de gelatina com LiI/I_2 foi preparado pelo aluno de doutorado de nosso grupo de pesquisa, Lucas Ponez, da seguinte forma ⁸⁶:

Primeiramente foi realizada a dissolução de 0,4g de LiI e 0,04g de I_2 em 5mL de metanol por 5 minutos sob agitação e temperatura de 50°C. Simultaneamente sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 2,0 g de gelatina comercial incolor e

sem sabor (Dr. Oetker[®]) foi misturada com água Millipore Milli-Q, até a completa dissolução. Em seguida se adicionou à mistura, a solução de Lil e I₂, retornando a agitação por mais alguns minutos. Posteriormente adicionou-se 2,5 g de glicerol retornando a agitação por mais alguns minutos. Por fim, adicionou-se 0,25g de formaldeído. Esta solução foi em seguida vertida em placas de Petri, e secas à temperatura ambiente, de modo a formar membranas transparentes.

. Gelatina com agar

O eletrólito de gelatina com agar foi preparado pelas alunas de doutorado Ellem Raphael e Ritamara I. Matos, da seguinte forma ²⁴:

Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 2,0 g de gelatina comercial incolor e sem sabor (Dr. Oetker[®]) foi misturada com água Millipore Milli-Q, até a completa dissolução. Em seguida adicionou-se 2,5 g de glicerol retornando a agitação por mais alguns minutos. Por fim, adicionou-se 0,25g de formaldeído. Simultaneamente foi preparada a solução de agar, com 0,5g de agar (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 0,5g de glicerol, 0,5g de formaldeído e 1,5g de ácido acético. Após o término do preparo da solução de gelatina e de agar, misturou-se as duas soluções, agitou-se por 10 minutos e colocou-se as misturas em Placas de Petri que foram secas em estufa a 50 °C por 48 horas. Após secagem as amostras foram mantidas em dessecador até a realização das análises de caracterização e aplicação em janelas eletrocromicas.

- Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio

O eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio foi preparado pelos alunos da Profa. Dra. Maria Manuela da Silva e Silva, da seguinte forma ⁸⁷:

Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 2,0 g de gelatina comercial incolor e sem sabor foi misturada com 15 mL de água Millipore Milli-Q, até a completa dissolução. Posteriormente 2,0g de Lis, 1,25 g de glicerol como plastificante e 0,25g de formaldeído como agente de reticulação foram adicionados a esta solução sob agitação magnética. Esta solução foi em seguida vertida em placas de Petri, deixou-se secar durante 8-10 dias à temperatura ambiente, de modo a formar membranas transparentes. O filme foi transferido para uma estufa

a 60 °C e a amostra foi deixada em repouso durante um período de 1 semana, para a secagem final.

- Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio

O eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio foi preparado pelos alunos da Profa. Dra. Maria Manuela da Silva e Silva, da seguinte forma ⁸⁷⁻⁸⁸:

Picrato de európio hidratado Eu(pic), foi preparado através da reação de carbonato de európio (Aldrich) com ácido pícrico (Fluka), utilizando o procedimento descrito por Smith e Silva ⁸⁹. A solução resultante foi filtrada a quente, e reduzida em volume em um banho de gelo para cristalizar. As agulhas amarelas obtidas foram recristalizadas a partir de água e secas sob vácuo e pentóxido fosforoso durante 24 horas e, em seguida, armazenada num caixa seca preparativa.

Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, 2,0 g de gelatina comercial incolor e sem sabor foi misturada com 15 mL de água Millipore Milli-Q, até a completa dissolução. Posteriormente 2,0g de LIs, 0,1g de Eu (pic), 1,25 g de glicerol como plastificante e 0,25g de formaldeído como agente de reticulação foram adicionados a esta solução sob agitação magnética. Esta solução foi em seguida vertida em placas de Petri, deixou-se secar durante 8-10 dias à temperatura ambiente, de modo a formar membranas transparentes. O filme foi transferido para uma estufa a 60 ° C e a amostra foi deixada em repouso durante um período de 1 semana, para a secagem final.

4.3.2 – Preparação dos eletrólitos de PVB

Foram preparados dois eletrólitos à base de PVB:

- PVB (poli(vinil butirato)) com LiI/I₂;
- PVB (poli(vinil butirato)) com LiClO₄.

Os eletrólitos à base de PVB foram preparados pelo aluno de doutorado de nosso grupo de pesquisa, Lucas Ponez, da seguinte forma:

- PVB (poli(vinil butirato)) com LiI/I_2

Primeiramente foi realizada a dissolução de 0,4g de LiI e 0,04g de I_2 em 4mL de metanol por 5 minutos sob agitação e temperatura de 50°C . Simultaneamente 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 a mistura de LiI e I_2 . 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.

- PVB (poli(vinil butirato)) 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.

4.3.3 – Preparação dos eletrólitos de agar

Foram preparados dois eletrólitos à base de Agar:

- Agar com LiClO_4 ;
- Agar com acetato de colina.

- Agar com LiClO_4

O eletrólito de agar com LiClO_4 , foi preparado pela aluna de doutorado Ellen Raphael, da seguinte forma ²⁴:

Preparou-se os eletrólitos com 0,5g de agar (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 0,5g de glicerol, 0,5g de formaldeído (para promover a reticulação do agar e permitir a formação dos filmes) utilizou-se como fonte de íons um sal de lítio, em diferentes concentrações (0,05-0,7g), 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.

- Agar com acetato de colina

O eletrólito de agar com acetato de trimetil-etanolamônio [Ch][OAc] ou (acetato de colina), foi preparado pelos alunos do laboratório de pesquisa da Profa. Dra. Maria Manuela da Silva e Silva, da seguinte forma ⁹⁰:

Preparou-se os eletrólitos com 0,5g de agar (Aldrich) disperso em 30 mL de água Millipore Milli-Q. A dissolução foi feita sob agitação magnética constante e aquecimento (100°C). Posteriormente, adicionou-se 2,0g de LIs, 0,5g de glicerol, 0,5g de formaldeído (para promover a reticulação do agar e permitir a formação dos filmes). A solução viscosa foi dispersa em uma placa de Petri e seca durante 48 horas na estufa a 40°C. Os filmes obtidos foram estocados em um dessecador até a realização das análises de caracterização.

4.3.4 – Preparação dos Eletrólitos de DNA

Foram preparados cinco eletrólitos à base de DNA:

- DNA;
- DNA com LiClO₄;
- DNA-CTMA (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) com azul da Prússia;
- DNA com PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli (estireno sulfonato));
- DNA-CTMA (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) e PEDOT:PSS.

Todos os eletrólitos à base de DNA foram preparados pela aluna de doutorado do nosso grupo de pesquisa, Alessandra Firmino. Estes eletrólitos foram preparados como descrito abaixo ^{65, 91}:

- DNA

As amostras de DNA foram preparadas 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 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.

- DNA com LiClO₄

As amostras de DNA foram preparadas 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 LiClO₄, 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.

- DNA-CTMA com azul da Prússia

A solução de CTMA (500 mL, 6.2 g/L) foi gotejada na solução do DNA (500 mL, 6 g/L) sob agitação. Após a mistura das soluções e precipitação completa do complexo DNA-CTMA, o precipitado é lavado com água mili-Q até que o CTMA que não reagiu com o DNA seja eliminado. Em seguida o precipitado é levado à estufa a vácuo (40 °C) para secagem. As amostras de DNA-CTMA foram preparadas por dispersão de 2,5 g de DNA-CTMA em 100 mL de água destilada (Milli-Q), sob agitação e sem aquecimento durante 72 horas. A membrana foi preparada utilizando-se 20 mL desta solução e adição de 0,005 g de azul da Prússia e 1,25 g de glicerol sob agitação. A solução final foi 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.

- DNA com PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli (estireno sulfonato))

As amostras de DNA foram preparadas por dispersão de 2,5 g de DNA em 100 mL de água destilada (Milli-Q), sob agitação e sem aquecimento durante 72 horas. A membrana foi preparada utilizando-se 20 mL desta solução e adição de 0,05 g de ou PEDOT: PSS e 1,25 g de glicerol sob agitação. A solução final foi 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.

- DNA-CTMA (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) e PEDOT:PSS

A solução de CTMA (500 mL, 6.2 g/L) foi gotejada na solução do DNA (500 mL, 6 g/L) sob agitação. Após a mistura das soluções e precipitação completa do complexo DNA-CTMA, o precipitado é lavado com água mili-Q até que o CTMA que não reagiu com o DNA seja eliminado. Em seguida o precipitado é levado à estufa a vácuo (40 °C) para secagem. As amostras de DNA-CTMA foram preparadas por dispersão de 2,5 g de DNA-CTMA em 100 mL de água destilada (Milli-Q), sob agitação e sem aquecimento durante 72 horas. A membrana foi preparada utilizando-se 20 mL desta solução e adição de 0,05 g de ou PEDOT: PSS e 1,25 g de glicerol sob agitação. A solução final foi 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.

4.4. Montagem das janelas eletrocrômicas

A montagem dos dispositivos foi feita depositando o eletrólito sobre os filmes eletrocrômicos WO_3 e deixando 1 cm de espaço livre, para o contato elétrico. O contra eletrodo $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, foi prensado sobre o eletrólito formando uma estrutura de camadas (*sandwich*) (ver as Figura (1) e (13)). Após, foram coladas fitas de cobre condutoras (3M) nas duas extremidades para obter um bom contato elétrico. Por final, o conjunto todo foi prensado por 24 h, numa morsa para obter um bom contato entre os filmes finos e o eletrólito e em seguida submetido às análises.

4.5. Caracterização das janelas eletrocrômicas

As janelas foram caracterizadas através de medidas de voltametria e cronocoulometria para os potenciais de -2.0 e +1.8, -2.5 e +2.0, e -3.5 e +3.0V usando potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N. A transmitância dos filmes foi verificada com espectrofotômetro da marca Agilent modelo 8453 no intervalo de 200 a 1100nm.

4.5.1. Voltametria cíclica e cronoamperometria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito usada para estudar os processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados ⁹². A análise geralmente é realizada em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência. A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação do potencial (E) no eletrodo de trabalho, obtendo-se como resposta a corrente em função do potencial (E) aplicado, sendo que o potencial aplicado é repetido ciclicamente entre dois valores determinados previamente. A partir dos voltamogramas cíclicos obtêm-se importantes parâmetros do processo de óxi-redução: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial do pico anódico (E_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e corrente de pico anódico (i_{pa}). Outra informação que pode ser obtida dos voltamogramas cíclicos são os valores das cargas anódicas e catódicas do processo e a partir destas é possível calcular a razão entre as cargas anódica e catódica (q_a / q_c). Para um sistema reversível esta razão deve ser igual a um, independente da velocidade de varredura. É importante destacar que a altura do pico em um voltamograma cíclico depende de vários fatores, tais como velocidade de varredura, espessura do filme, coeficiente de difusão das espécies iônicas presentes no filme ⁴⁴.

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de potenciais em saltos durante um intervalo de tempo no eletrodo de trabalho, obtendo-se um gráfico de corrente em função do tempo.

As medidas eletroquímicas foram obtidas com um potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N. Para as medidas dos filmes foi utilizada uma cela convencional de três eletrodos, onde como contra eletrodo foi utilizada uma lâmina de platina de 1 cm² de superfície, e como eletrodo de referência, um fio de prata. Como solução eletrolítica foi utilizada uma solução 0,1M de LiClO₄ em carbonato de propileno.

Para as janelas não foi utilizada a cela, pois os fios de referência e de contra-eletrodo foram conectados entre si, e ligados em uma das extremidades da janela, e o fio de eletrodo de trabalho foi ligado na outra extremidade da janela, como mostrado na Figura (13). Nestas medidas foram utilizados os potenciais de -2,0 e +1,8, -2,5 e +2,0, e -3,5 e +3,0V.

Figura 13. Foto de uma janela eletrocromica com dois contatos elétricos ligados.

4.5.2 Medidas óptico-eletroquímicas

Um espectro de absorção consiste em um gráfico de intensidade da absorção (transmitância ou absorbância) de uma amostra na forma líquida (solução) ou sólida em função do comprimento de onda (ou de frequência) da luz incidente ⁹³.

Transmitância (T) de uma amostra é a fração da radiação incidente transmitida pela mesma e pode ser expressa em porcentagem como mostra a equação abaixo:

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

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

A absorbância (A), também chamada de densidade ótica (ΔOD) é definida pela lei de Lambert-Beer expressa pela seguinte equação a seguir:

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

No qual a é uma constante chamada de absortividade,
 b é comprimento do caminho ótico através da amostra,
 c é a concentração do soluto.

As medidas optico-eletroquímicas foram feitas para estudar as diferenças na transmitância dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e WO_3 , assim como também das janelas, entre o estado dopado e não-dopado em função do comprimento de onda (λ), desde a região do ultravioleta (350 nm) ao infravermelho próximo (1200 nm) do espectro eletromagnético. Para isso, conectou-se a célula eletroquímica, com duas janelas de quartzo com filmes finos ao potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, alocada num espectrofotômetro Agilent 8453 e mediu-se assim a transmissão óptica nos estados colorido e descolorido dos filmes. O mesmo procedimento foi realizado para as janelas, entretanto sem uso de célula eletroquímica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. FILMES DE $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ E WO_3

As janelas eletrocrômicas são compostas por filmes finos, que atuam como eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Dois tipos de filmes foram estudados para serem aplicados em janelas eletrocrômicas, os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, que serviram como contra eletrodo nas janelas eletrocrômicas, e os filmes de WO_3 , que serviram de eletrodo de trabalho.

5.1.1. Filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Os contra eletrodos das janelas eletrocrômicas, que vão trabalhar no modo de transmissão devem apresentar alta transmitância na região do visível, e capacidade de permitir a inserção/extração de grandes densidades de carga. Através dos resultados das caracterizações feitas com os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, podemos observar na Figura (14a) o resultado da densidade de carga catódica/anódica do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ onde observa-se um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $11,8 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s, valor que se encontra abaixo do obtido por Avellaneda e Pawlicka³⁴ em filme semelhante. O processo de extração é mais rápido, i.e., de 10s e após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,98, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio no filme é praticamente reversível, o que o torna um ótimo candidato a contra eletrodo para aplicações nas janelas eletrocrômicas.

A Figura (14b) apresenta o voltamograma do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,0V e 1,8V, para 10 ciclos. O resultado desse ensaio mostra um pico anódico a 0,5V correspondendo à extração de prótons e elétrons do filme e um pico catódico a -0,8V que corresponde a inserção de prótons e elétrons no filme. A Figura (14c) apresenta o espectro UV-Vis-NIR do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde observa-se 0% de transmitância

entre 200 e 350 nm, i.e., região UV. A partir de 350 nm os valores de transmitância aumentam até 75% em 450 nm atingindo o primeiro máximo de aproximadamente 85% em 600nm. Em torno de 750 nm esse valor diminui para 80% para depois novamente atingir o segundo máximo de 85% em 900 nm, após o qual novamente diminui para 80% em 1100 nm.

Segundo Souza ⁹⁴, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ podem ser usados em dispositivos eletrocromicos devido a sua alta transmitância na região do visível, e sua capacidade de permitir a inserção/extração de grandes densidades de carga. Como visto nos resultados acima a transmitância é de 85% em 600 nm, e a densidade de carga de $11,8 \text{ mC/cm}^2$, o que condiz com as afirmações do autor, que apresentou valores de transmitância de até 90% na região do visível e o infravermelho próximo. Devido a estas propriedades de combinação de transparência óptica em condições eletroquímicas com habilidade de inserção/extração de carga, podemos concluir que os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ são ótimos candidatos a contra eletrodo para aplicações em janelas eletrocromicas, apresentando também boa compatibilidade com filmes de WO_3 quando aplicados em dispositivos eletrocromicos.

Figura 14. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ de 1 camada.

5.1.2. Filme de WO_3

Os filmes de trióxido de tungstênio (WO_3) apresentam propriedades estruturais, elétricas e ópticas notáveis, que os tornam interessantes tanto do ponto de vista da ciência fundamental como tecnológica. Eles encontram aplicações em dispositivos eletrocromáticos⁹⁵, pois suas propriedades ópticas mudam de modo reversível e persistente, quando íons de Li^+ ou H^+ são intercalados no material por um processo eletrolítico. Filmes de WO_3 foram preparados e caracterizados para servirem de eletrodo de trabalho nas janelas eletrocromáticas. Os resultados apresentados na Figura (15) dizem respeito às caracterizações feitas com esses filmes. A Figura (15a) mostra o comportamento da densidade de carga catódica/anódica em função do tempo para o filme de WO_3 . Nesta figura observa-se um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $27,8 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s e relacionado a inserção de carga e/ou coloração do filme. O processo de extração é mais rápido, i.e., de 5s. Após 15s observa-se quase total extração de cargas e/ou descoloração do filme. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,85, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio no filme é quase reversível. A Figura (15b) apresenta o voltamograma do filme de WO_3 realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados

entre -1,8V e 1,5V, para o 10º ciclo, onde é possível observar um pico anódico a -0,7V correspondendo à extração de prótons e elétrons do filme e na parte catódica não temos a presença de um pico característico, mas nota-se um aumento da corrente catódica até -2,2 mA/cm² em -1,8V correspondendo a inserção de prótons e elétrons no filme, resultado análogo ao obtido por Avellaneda, Dahmouche e Bulhões⁹⁶, em filme semelhante. A Figura (15c) apresenta a transmitância do filme de WO₃, onde se observa transmitância de aproximadamente 0% entre 200 e 300 nm, a partir de 300 nm os valores de transmitância aumentam até 66% em 350 nm, aumentando ainda mais até 78% em 550nm, e permanecendo estável até 900 nm.

Figura 15. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) do filme de WO₃ de 2 camadas.

5.2. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE GELATINA

Objetivando-se a obtenção de dispositivos eletrocromicos com baixo custo e de fácil preparação e com o alto contraste cromático, foram usados eletrólitos poliméricos à base de gelatina, que é uma macromolécula natural muito interessante no desenvolvimento de novos materiais uma vez que é abundante, biodegradável, atóxica, tem baixo custo e forma soluções transparentes com elevada viscosidade. Foram preparadas cinco tipos de janelas eletrocromicas com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólitos à base de gelatina com diferentes compostos visando analisar o seu desempenho. Essas janelas foram montadas e caracterizadas, e a seguir estão apresentados seus resultados.

5.2.1. Janela com eletrólito de gelatina com ácido acético

Foi preparada e caracterizada a janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /gelatina com CH_3COOH / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Essa janela foi caracterizada através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância, onde dos resultados dessas caracterizações, podemos observar na Figura (16). A Figura (16a) mostra o resultado da densidade de carga catódica/anódica onde temos um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $3,2 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s, resultado compatível com o valor de $3,3 \text{ mC/cm}^2$ obtido por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, para dispositivo semelhante. O processo de extração é mais rápido, i.e., de 5s. Após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,98, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio no filme é praticamente reversível. A Figura (16b) apresenta o voltamograma do 10º ciclo da janela em referência realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -3,5V e 3,0V. Esse resultado mostra um pico anódico a 0,8V correspondendo à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente

descoloração do dispositivo, e um pico catódico a -2,3V que corresponde à inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 e sua coloração⁹⁷. A posterior diminuição da corrente elétrica vista nesse voltamograma é, segundo Avellaneda¹², provavelmente devido aos outros processos, como inserção de cargas no filme de ITO ou evolução de hidrogênio da água do eletrólito. A Figura (16c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com ácido acético e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde observa-se a mudança entre o estado colorido e descolorido de aproximadamente 19% em 550nm, Essa diferença aumenta com o aumento de comprimento de onda e permanece estável até 1100nm. A mudança de coloração pode ser considerada boa quando comparada com outros dispositivos, como o obtido por Avellaneda *et al*³⁹ em dispositivo semelhante, que apresentou diferenças de 15 a 20%.

Figura 16. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com ácido acético e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.2.2. Janela com eletrólito de gelatina com LiI/I_2

Objetivando-se encontrar composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades ópticas e condutoras iônicas foi adicionado o sal de LiI/I_2 na composição da membrana a base de gelatina. Obtendo resultados de condutividade de $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ em temperatura ambiente e $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ em 80°C ⁸⁶ e transmitância entre 80 e 85%, dependendo da amostra ⁸⁶, a membrana foi utilizada na montagem da janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / gelatina com LiI/I_2 / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Os resultados das caracterizações desta janela são mostrados a seguir, na Figura (17). A Figura (17a) apresenta o resultado da densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ onde é possível notar a densidade de carga inserida durante o processo de coloração por 15s de $3,3 \text{ mC/cm}^2$, valor idêntico ao valor obtido por Al-Kahlout *et al* ⁴⁰, porém bem abaixo do valor obtido por Avellaneda *et al* ³⁹, de 8 mC/cm^2 . O processo de extração é rápido, como no caso das janelas descritas anteriormente, i.e., em 5s a janela fica visivelmente transparente e em 15s toda a carga é extraída. A razão de carga anódica/catódica obtida foi de 0,99, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons no filme é totalmente reversível, pois, para um sistema reversível esta razão deve ser igual a um, o que permite concluir, que este é um ótimo dispositivo. A Figura (17b) apresenta o voltamograma do 10º ciclo da janela estudada realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,0\text{V}$ e $1,8\text{V}$. Nessa figura é possível observar dois picos anódicos, sendo que o primeiro a $-0,02\text{V}$ corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo e o segundo pico a $0,8\text{V}$ é provavelmente relativo aos processos de oxidação e/ou extração de cargas do filme de ITO como explicado por Macedo ¹⁰. No lado dos potenciais negativos observa-se um pico catódico a $-1,5\text{V}$, que corresponde como nos casos anteriores à inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . Como o potencial foi limitado somente até $-2,0\text{V}$ nenhum outro pico foi

observado, nem aumento da corrente como no caso anterior. A Figura (17c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde é mostrada a transmitância de 70% no estado descolorido em 550 nm, ultrapassando o valor obtido por Sim, Majid e Arof⁸⁴ de 60% de transmitância em 550 nm para dispositivo semelhante. Também pode se ver através do gráfico da Figura (17c) a diferença de transmitância de 11% entre o estado colorido e descolorido para comprimento de onda de 550nm. Para maiores comprimentos de onda essa diferença aumenta para 22% em 870nm e se mantém estável até 1100nm.

Figura 17. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Foram feitas medidas de ciclos de coloração descoloração da janela, onde podemos observar na Figura (18), o gráfico de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100. Essa figura mostra um aumento na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o 1° ciclo temos densidade de carga de $3,3\text{mC/cm}^2$, e no 50° ciclo temos $4,6\text{mC/cm}^2$, que foi a maior densidade de carga obtida. A partir daí, os valores de densidade de carga começam a diminuir, e no 100° ciclo é de $4,0\text{mC/cm}^2$. Comparando-se estes valores de densidade de carga com os valores obtidos por Al-Kahlout *et al* ⁴⁰, do dispositivo vidro/FTO/ WO_3 /gelatina/CeO₂-TiO₂/FTO/vidro, observamos que os valores obtidos para o presente dispositivos superam os valores obtidos pela autora, de $3,3\text{mC/cm}^2$ para 20 ciclos.

Figura 18. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100 estão apresentados na Figura (19). Cada voltamograma apresenta um pico catódico e um pico anódico, sendo que os picos catódicos referem-se à inserção dos

íons de lítio e elétrons no filme de WO_3 e os picos anódicos referem-se à extração desses íons e elétrons do filme de WO_3 .

Figura 19. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s

O resultado dessa análise (Figura (19)) mostrou também que com o aumento do número de ciclos há um deslocamento dos picos catódicos e anódicos para menores valores de potencial e os picos ficaram mais definidos, o que pode ser observado comparando-se o ciclo 1 com o ciclo 50. O ciclo 1 apresentou um pico catódico localizado em -1,5V e dois picos anódicos em -0,02 e 0,8V, já o ciclo 50 mostrou um pico catódico bem definido em -1,7V e um pico anódico em -0,17V. É possível notar também que o ciclo 50 apresentou maiores valores de corrente de picos catódicos e anódicos sendo -2,6 mA/cm^2 e 1,9 mA/cm^2 , respectivamente.

Comparando-se este voltamograma com o voltamograma do dispositivo proposto por Al-Kahlout *et al*^{40, 77}, vidro/FTO/ WO_3 /gelatina/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro, podemos observar um comportamento semelhante, onde os picos catódicos e anódicos também são deslocados para menores valores de potenciais, este comportamento se deve a semelhança encontrada nos dispositivos, onde em ambos os casos são usados eletrólitos à base de gelatina e filmes eletrocromicos de WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Pelos espectros de transmissão observados na Figura (20) podemos notar que a variação na transmitância para os ciclos 10 e 50 foram iguais a 10,6% em 550nm, diminuindo para 7,3% para 100° ciclo. Observamos ainda que aumentando o comprimento de onda, temos um aumento na variação de transmitância, sendo em 690nm temos 20,6% para 10° ciclo, 23,4% para 50° ciclo e 8,4% para 100° ciclo. Valores que continuam aumentando, chegando a 23% para 10° ciclo, 25% para 50° ciclo e 11% para 100° ciclo em 1060nm. Ao comparar-se o valor de variação de transmitância obtido de 10,6% para o ciclo 50 em 550nm, com o valor de 15%, obtido por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, para o dispositivo vidro/FTO/WO₃/gelatina/CeO₂-TiO₂/FTO/vidro, percebe-se que o valor obtido para o presente dispositivo é menor, contudo este ciclo (50°) apresentou valor de densidade de carga de 4,6mC/cm², superando o valor de 3,3mC/cm² para o 20° ciclo, obtido pela autora. Essas diferenças podem ser devidas a diferentes espécies iônicas (ácido acético e Lil) usadas na composição dos eletrólitos nos dois trabalhos, onde a adição de iodo e Lil ao eletrólito de gelatina promove a formação de íons I₃⁻ que possuem um raio iônico efetivo maior que o CH₃CO₂⁻, explicando assim a maior condutividade do eletrólito de gelatina com Lil/I₂, e consequentemente maior densidade de carga na janela com o mesmo.

Ainda pode-se notar que mesmo com o aumento no valor da densidade de carga, de 3,3mC/cm² para o 10° ciclo para 4,6mC/cm² no 50° ciclo, observado na Figura (18) a variação de transmitância para os ciclos 10 e 50 foram iguais (10,6% em 550nm), ou seja não houve um aumento na variação de transmitância, e sim uma diminuição na variação de transmitância, como visto para o ciclo 100, onde tem-se a densidade de carga de 4,0 mC/cm² e transmitância de 7,3%, onde comparando-se os ciclos 10 e 100 temos os valores de 3,3 mC/cm² e 4,0 mC/cm² respectivamente e na variação de transmitância valores de 10,6 para 7,3%.

Figura 20. Transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 50, e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V.

5.2.3. Janela com eletrólito de gelatina com agar

Como o objetivo dos trabalhos em nosso grupo é desenvolver novos materiais, e os recentes estudos sobre polímeros naturais para a obtenção de membranas condutoras iônicas têm apresentado resultados muito promissores^{39, 48, 56, 59, 64, 98-100}, foi proposto estudar as janela eletrocromicas com eletrólitos obtidos a partir de blendas a base de gelatina com agar, desenvolvidos por Ellen Raphael²⁴. Os resultados a seguir dizem respeito à janela com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / gelatina com agar / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

A densidade de carga inserida durante o processo de coloração por 15s foi de $5,4 \text{ mC/cm}^2$, de acordo com a Figura (21a), este valor supera o valor encontrado por Costa *et al*⁷⁸, em seu ECD de $4,6 \text{ mC/cm}^2$, e se aproxima do valor obtido por Brazier *et al*⁸³, de $5,6 \text{ mC/cm}^2$ em dispositivo semelhante. O processo de extração é rápido, em 5s a janela fica transparente e em 15s toda a carga é extraída. A razão de carga

anódica/catódica foi de 0,98, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons no filme é praticamente reversível. A Figura (21b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com agar e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -3,5V e 3,0V, para o 10º ciclo, onde é possível observar um pico anódico em 0,3V que corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo e um pico catódico a -1,6V que corresponde a inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . A posterior diminuição da corrente elétrica vista nesse voltamograma é devido à aplicação de potenciais negativos maiores do que -2,0 V o que, segundo Raphael²⁴ e Avellaneda *et al*¹² provavelmente promove a ocorrência de outros processos eletroquímicos, como inserção de cargas no filme de ITO ou evolução de hidrogênio da água do eletrólito. A Figura (21c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com agar e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, observa-se a mudança entre o estado colorido e descolorido de aproximadamente 20% em 550nm, sendo que no estado descolorido o valor é de 50% e no estado colorido de 30%. Essa diferença aumenta com o aumento de comprimento de onda até 30% e permanece estável até 800nm. A diminuição da variação de transmitância para 20% é observada em 980nm e esse valor permanece estável até 1100nm. A mudança de coloração pode ser considerada boa quando comparada com o dispositivo apresentado por Avellaneda *et al*³⁹, de 15-20%.

Figura 21. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com agar e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.2.4. Janela com eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio

Nos últimos anos há um interesse especial por parte de cientistas no assunto de líquidos iônicos, que são uma classe de materiais formados por cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos, comumente líquidos à temperatura ambiente, não tóxicos e que apresentam estabilidade química e térmica^{63 101}. Essas substâncias estão também sendo investigadas como aditivos na composição de eletrólitos sólidos poliméricos e recentemente também nos eletrólitos a base de polímeros naturais⁸⁷. Para avaliar o desempenho desse tipo de eletrólitos em pequeno protótipo prático foi montada a janela com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Desta janela temos na Figura (22a) o resultado da densidade de carga catódica/anódica onde observa-se densidade de carga inserida durante o processo de coloração por 15s de $3,4 \text{ mC/cm}^2$, resultado que se encontra abaixo do obtido por Brazier *et al*⁸³, que obtiveram a densidade de carga de $5,6 \text{ mC/cm}^2$ em um

dispositivo com $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ como contra eletrodo, WO_3 como eletrodo de trabalho e como eletrólito utilizando o líquido iônico N-butil-N-metilpirrolidina bis(trifluorometanosulfonil)imidaz (PYR₁₄TFSI) disperso em P(EO) com sal LiTFSI, resultando na membrana P(EO)₁₀LiTFSI + 0,96 PYR₁₄ TFSI. Entretanto, analisando o trabalho de Brazier *et al*⁸³ podemos concluir que a diferença na densidade de carga pode ser devida ao contra eletrodo usado em seu dispositivo ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$), que é complementar ao eletrodo de trabalho (WO_3), assim, quando houver intercalação de íons Li no eletrodo de trabalho haverá desintercalação no contra eletrodo e vice e versa.

O processo de extração é rápido, em 5s a janela fica transparente e em 15s toda a carga é extraída. A razão de carga anódica/catódica obtida foi de 0,87, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons no filme é quase reversível. A Figura (22b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,0V e 1,8V, para o 10º ciclo. Novamente, pode-se ver um pico anódico em -0,11V que corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo e um pico catódico a -1,44V que corresponde à inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . A Figura (22c) apresenta a transmitância desta janela, onde temos a diferença de 13% entre o estado colorido e descolorido em 550nm, valor que aumenta para 17% com o aumento do comprimento de onda para 650nm, e que permanece estável até 1100nm. A comparação dos valores de transmitância obtidos para esta janela eletrocromica mostra que o mesmo está abaixo do obtido por Brazier *et al*⁸³, que obtiveram uma variação na transmitância de 43% em 650nm, mas acima do obtido por Sim, Majid e Arof⁸⁴, em torno de 7% em dispositivo semelhante. Essas diferenças podem ser devidas a quantidade e ao tipo de LIs e do sal usados na composição das janelas, assim como as propriedades das camadas eletrocromicas. No caso de Brazier *et al*⁸³ foi caracterizada a janela com óxido de vanádio dopado com lítio como contra eletrodo e óxido de tungstênio como eletrodo de trabalho, o que significa que foi usado o eletrodo eletrocromico complementar, uma vez que o V_2O_5 também é considerado um material eletrocromico, segundo Monk, Mortimer e Rosseinsky¹⁰², intensificando a mudança de coloração. Por outro lado, os autores afirmam que o mesmo não muda de coloração (*“acting as source-sink of lithium ions*

but substantially inert from the electrochromic point of view”), permanecendo transparente. Contudo, mesmo que o filme de V_2O_5 somente mude a coloração entre 91,0% (pristine V_2O_5) para 87,5% (LiV_2O_5) em $\lambda = 650$ nm o mesmo possui a coloração amarela, como visualizado na figura 1, desse artigo⁸³. No caso de Sim et al⁸⁴ somente o eletrólito foi diferente.

Figura 22. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma cíclico (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de CeO_2-TiO_2 .

Também foram feitas medidas de ciclos de coloração descoloração da janela, que são mostradas na Figura (23), onde tem-se o gráfico de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 10, 200 e 400. A partir desse gráfico vemos um

decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o 10° ciclo temos densidade de carga de $3,4\text{mC/cm}^2$, que foi a maior densidade de carga obtida; no 200° ciclo temos $1,8\text{mC/cm}^2$, e no 400° ciclo é de $0,4\text{mC/cm}^2$. O baixo valor de densidade de carga obtido para o ciclo 400 pode ser devido a não total extração de carga, observada na Figura (22a) e consequentemente a degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração/descoloração. Comparando-se estes valores de densidade de carga com os valores obtidos por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, do dispositivo vidro/FTO/ WO_3 /gelatina/ CeO_2 - TiO_2 /FTO/vidro, observamos que o valor obtido para o presente dispositivo no 10° ciclo encontra-se próximo ao valor obtido pela autora de $3,3\text{mC/cm}^2$ para o 20° ciclo. Nesse ponto, também precisa mencionar que a janela descrita por Al-Kahlout *et al*⁴⁰ também apresentou maior reversibilidade em relação a inserção e extração de cargas sendo próximo a 1 ao longo de 10.000 ciclos cronoamperométricos. Na comparação destes valores com os valores obtidos por Brazier *et al*⁸³, percebe-se que os valores encontram-se abaixo dos valores obtidos pelo autor, que foram de $5,6\text{mC/cm}^2$, apresentando também uma estabilidade de 2.000 ciclos de coloração/descoloração.

Nota-se também que os processos de inserção (coloração) de íons e extração (descoloração) de íons são muito rápidos, como por exemplo, para o ciclo 10 onde após 5 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga foi de $2,4\text{mC/cm}^2$ sendo que o valor máximo obtido ao final de 15 s foi de $3,4\text{mC/cm}^2$. O processo de extração (descoloração) de íons também é rápido, pois, em 5 s quase toda a carga inserida já foi extraída, resultado que se apresenta melhor que o obtido por Brazier *et al*⁸³ em seu dispositivo, em que o processo de extração das cargas não é rápido, pois, de acordo com a figura 6 do artigo, em 100 s a carga inserida é extraída.

Figura 23. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 10, 200 e 400 estão apresentados na Figura (24). Cada voltamograma apresenta um pico catódico e um pico anódico, sendo que os picos catódicos referem-se à inserção dos íons de lítio e elétrons no filme de WO_3 e os picos anódicos referem-se à extração desses íons e elétrons do filme de WO_3 .

Figura 24. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

Este gráfico (Figura (24)) mostrou que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nos valores de corrente onde observa-se para o ciclo 10 maiores valores de corrente de picos catódicos e anódicos sendo $-0,14\text{mA/cm}^2$ e $0,08\text{mA/cm}^2$, respectivamente, e no ciclo 200 os valores são de $-0,03\text{mA/cm}^2$ e de $0,05\text{mA/cm}^2$. Também, pode-se perceber que o aumento do número de ciclos não muda a forma das curvas dos gráficos, o que nos mostra que não existem outros processos de oxi/redução no sistema.

Pelos espectros de transmissão observados na Figura (25) podemos ver que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nas variações de transmitância, onde temos a diferença de transmitância de 13% para o ciclo 10, 4,2% para o ciclo 200, e 1,1% para o ciclo 400, no comprimento de onda de 550nm, corroborando com os resultados de densidade de carga apresentados na Figura (23). Observamos ainda que aumentando o comprimento de onda, temos um aumento na variação de transmitância sendo, 17,2% em 650nm para o 10º ciclo, 7,7% para o ciclo 200 e 2% para o ciclo 400. Esses valores aumentam para 19% para 10º ciclo, 10,3% para 20º ciclo e 3% para 400º ciclo em 1060nm. Ao comparar-se o valor de variação de transmitância obtido de 10,6% para o ciclo 10 em 550nm, com os valores de 7%, obtidos por Sim, Majid e Arof⁸⁴, para dispositivo semelhante, observa-se que o valor, obtido para o presente dispositivo é maior. Como já comentado anteriormente esse fato deve ser devido ao tipo de eletrólito usado, uma vez que os dois eletrodos foram iguais.

Figura 25. Transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200, e 400, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V.

Na Figura (26), temos as fotos do dispositivo nos estados colorido (a) e descolorido (b).

Figura 26. Foto da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, em seu estado colorido (a). e no estado descolorido (b).

5.2.5. Janela com eletrólito de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio

Ainda no intuito de caracterizar novas janelas foi proposta a adição do triflato de európio a composição do eletrólito de gelatina com líquido iônico. O triflato de európio foi escolhido por se tratar de sal de um elemento da família dos lantanídeos (terras raras), que apresentam propriedades luminescentes. A principal finalidade da dispersão de sais de európio em diferentes matrizes é de evitar a saturação de intensidade luminescente e também para melhorar as estabilidades térmica e mecânica do material ⁸⁸. Sendo assim, foi montada a janela com a seguinte configuração:

vidro/ITO/WO₃/ gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio /CeO₂-TiO₂/ITO/vidro.

Os resultados encontrados para essa janela estão mostrados na Figura (27a), evidenciando o valor da densidade de carga inserida durante o processo de coloração por 15s de 4,4mC/cm². Podemos observar a pequena melhora na densidade de carga quando comparada com a densidade de carga da janela anterior (Figura (22a)), que era de 3,4mC/cm², que é provavelmente devida a presença do sal de európio, resultado este que se encontra em concordância com o obtido por Lima *et al* ⁸⁸, em dispositivo com a configuração vidro/ITO/WO₃/ agar com picrato de európio /CeO₂-TiO₂/ITO/vidro, onde foi registrado um aumento na condutividade do eletrólito em função da temperatura de 1,6×10⁻⁵ S/cm a 21°C para 4,6×10⁻⁴ S/cm a 100°C, indicando assim a contribuição dos íons de európio nas propriedades de condutividade do eletrólito. Como nos casos anteriores o processo de extração é rápido, em 5s a janela fica transparente e em 15s a grande parte da carga é extraída. A razão de carga anódica/catódica obtida foi de 0,79, i.e., menor do que observado para o ECD com eletrólito sem o sal de európio. Portanto, há indícios novamente de influência do sal de európio nas propriedades eletroquímicas do eletrólito e/ou do ECD. A Figura (27b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO₃, eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de CeO₂-TiO₂ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,0V e 1,8V, para o 10º

ciclo. Nesta figura é possível observar um resultado, bastante semelhante ao resultado da janela electrocrômica anterior (Figura (22b)), com um pico anódico deslocado para -0,3V (o ECD com o eletrólito sem o sal de Eu apresentou o pico anódico em -0,1V) e um pico catódico no mesmo valor de potencial, i.e. a -1,4V. A Figura (27c) apresenta a transmitância da janela analisada, onde é registrada a diferença de 8,4% entre o estado colorido e descolorido para 550nm, portanto o valor menor do que observado para o ECD com eletrólito sem o sal de európio. O valor de transmitância aumenta para 11% com o aumento do comprimento de onda para 650nm, e atinge 15% em 1060nm.

Figura 27. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Também foram realizadas medidas de ciclos de coloração e descoloração da janela, onde podemos observar na Figura (28), o gráfico de densidade de carga em função do tempo para o ciclo 200. O resultado obtido mostra um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o 10º ciclo (Figura (27a)) temos densidade de carga de $4,4\text{mC}/\text{cm}^2$, diminuindo para $0,16\text{mC}/\text{cm}^2$, no ciclo 200. O baixo valor de densidade de carga obtido para o ciclo 200 pode ser devido à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração e descoloração, evidenciado pela retenção de cargas no mesmo. Comparando-se estes valores de densidade de carga com os valores obtidos por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, do dispositivo vidro/FTO/ WO_3 /gelatina/ CeO_2 - TiO_2 /FTO/vidro, nota-se que os valores obtidos para o presente dispositivos estão comparáveis aos valores obtidos pela autora que foram de $3,3\text{ mC}/\text{cm}^2$ para 20 ciclos. Como comentado anteriormente o dispositivo apresentado pela autora foi bem mais estável em função do número de ciclos de coloração e descoloração do que o presente ECD. Comparando-se também os valores encontrados no presente ECD com os valores obtidos por Brazier *et al*⁸³, no dispositivo composto por LiV_2O_5 como eletrodo de trabalho e WO_3 como contra-eletrodo e N-butil-N-metilpirrolidina bis(trifluorometanosulfonil)imidaz (PYR₁₄TFSI) como eletrólito, nota-se que os valores do presente dispositivo encontram-se abaixo do valor obtido pelo autor, de $5,6\text{ mC}/\text{cm}^2$ com estabilidade de 1.000 ciclos.

Pode-se ver também que os processos de inserção de íons (coloração do ECD) e extração de íons (descoloração do ECD) são muito rápidos, como por exemplo, para o ciclo 10 onde após 5 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga foi de $3,3\text{mC}/\text{cm}^2$ sendo que o valor máximo obtido ao final de 15 s foi de $4,4\text{mC}/\text{cm}^2$. O processo de extração (descoloração) de íons é ainda mais rápido, pois, em 5 s quase toda a carga inserida já foi extraída.

Figura 28. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO₃, eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio e filme de CeO₂-TiO₂, para o ciclo 200 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.

O voltamograma cíclico obtido para o ciclo 200 (Figura (29)), mostra a presença de dois picos característicos dos processos de oxidação e redução, sendo um pico catódico em -1,2V e um pico anódico em -0,4V. Comparando-se este voltamograma (Figura (29)) com o voltamograma da Figura (27b) nota-se que com o aumento do número de ciclos de 10 ciclos para 200 ciclos há uma mudança de posição dos picos, que no caso do pico catódico passa de -1,4V para 10 ciclos para -1,2V para 200 ciclos, e no caso do pico anódico passa de -0,3V para 10 ciclos para -0,4V para 200 ciclos.

Figura 29. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e trifalato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

Com este gráfico (Figura (29)) vê-se que com o aumento do número de ciclos há um decréscimo nos valores de corrente de picos catódicos e anódicos do ciclo 10 (Figura (27b)) de $-0,14 \text{ mA/cm}^2$ e $0,08 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente, para $-0,008 \text{ mA/cm}^2$ e $0,009 \text{ mA/cm}^2$, no ciclo 200 respectivamente. Também pode-se perceber que o aumento do número de ciclos não muda a forma das curvas dos gráficos o que significa que não há outros processos oxi/redução no sistema.

Na Figura (30), temos as fotos do dispositivo nos estados colorido (a) e descolorido (b).

Figura 30. Foto da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e trifalato de európio e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, em seu estado colorido (a) e no estado descolorido (b).

Na comparação das janelas com eletrólitos a base de gelatina, percebe-se que os melhores resultados foram obtidos com o ECD contendo eletrólito a base de gelatina com agar. Esse ECD apresentou maior valor de carga de $5,4 \text{ mC/cm}^2$ e a razão de carga anódica/catódica igual a 0,98, quando comparado com outras janelas e como mostrado na Figura (31), sendo esse também quase totalmente reversível.

Figura 31. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólitos à base de gelatina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para o décimo ciclo de coloração/descoloração.

5.3. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE PVB

Com o objetivo de verificar a possibilidade de se obter dispositivos eletrocromicos com eletrólito a base de um polímero sintético e comercial, foram preparadas duas janelas eletrocromicas com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólitos à base de PVB. O PVB que é um polímero insolúvel em água, e possui a característica de interagir fortemente com os diversos tipos de substratos, como o vidro, devido às ligações secundárias; apresenta um alto valor de transmitância na região do ultravioleta e visível, é tenaz e possui uma boa flexibilidade. Por causa disso, é comumente usado na fabricação de vidros laminados para os veículos. Além disso, o PVB também é capaz de formar membranas incolores e transparentes a partir das suas soluções com diferentes sais de lítio.

5.3.1. Janela com eletrólito de PVB com LiI/I_2

A primeira janela eletrocromica analisada teve a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / PVB com LiI/I_2 / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Na Figura (32a) temos o resultado da densidade de carga catódica/anódica da janela descrita acima onde observa-se um aumento continuo de densidade de carga com o tempo atingindo $4,5 \text{ mC/cm}^2$ em 15s. Após 15s de aplicação do potencial reverso, observa-se a total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 1,0, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é totalmente reversível. A Figura (32b) apresenta o voltamograma da janela em questão, realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,5\text{V}$ e $2,0\text{V}$, para o 10º ciclo. No caso desse ECD o voltamograma revela a presença de dois picos anódicos, sendo que o primeiro a $-0,2\text{V}$ corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo. Há evidência de outro processo de oxidação em $1,2\text{V}$, que pode ser, segundo Macedo ¹⁰,

relacionado aos processos de oxidação e/ou extração de cargas do filme de ITO e relacionado com o processo de aumento de corrente catódica em -2,0V. Além desses dois picos também observa-se um pico catódico a -0,8V, que corresponde a inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 e consequentemente sua coloração. A Figura (32c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde tem-se a diferença de 28% entre o estado colorido e descolorido, resultado este, que se encontra bem próximo do obtido por Gopal *et al*⁸¹, que apresentaram os estudos preliminares sobre dispositivos electrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de PVB e LiI. Pouca informação foi dada a respeito do dispositivo ITO/ WO_3 /eletrólito/ITO analisado, entretanto das figuras publicadas constata-se 30% de diferença entre o estado colorido e descolorido e segundo os autores “razoavelmente uma boa reversibilidade do processo”. Além dos artigos citados acima também foi encontrado um trabalho recente do Kraft *et al*⁸² que descreve vidros electrocrômicos de grande área (até $1,2 \times 0,8 \text{ m}^2$) com configuração FTO/azul da Prússia/eletrólito de PVB/ WO_3 /FTO, que apresentaram a mudança de coloração no visível de 80% para menos de 30% no intervalo entre 500 e 700 nm. Porém, os dispositivos discutidos no presente trabalho foram testados em diferentes condições mostrando um ótimo desempenho, ou seja, razão de carga catódica/anódica é de 1,0 e diferença de 28% entre o estado colorido e descolorido.

Figura 32. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e a transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.3.2. Janela com eletrólito de PVB com LiClO_4

Também foi preparada e caracterizada a janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / PVB com LiClO_4 / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

A Figura (33a) apresenta o resultado da densidade de carga catódica/anódica dessa janela onde observa-se um aumento continuo de densidade de carga com o tempo atingindo $2,1 \text{ mC/cm}^2$ em 15s. A comparação desse resultado com os valores obtidos para a janela anterior (Figura (32)), mostra que houve a diminuição da densidade de carga que para a janela com eletrólito de PVB com LiI/I_2 foi de $4,5 \text{ mC/cm}^2$. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de o eletrólito de PVB com LiI/I_2 possuir maior condutividade que o eletrólito de PVB com LiClO_4 . Segundo Silva, Caliman e Silva¹⁰³, as espécies aniônicas influenciam a condutividade dos eletrólitos poliméricos. Nesse sentido o LiClO_4 possui uma energia reticular maior que o LiI , assim, há mais facilidade de formar pares iônicos e agregados no sistema, conseqüentemente promovendo a diminuição da condutividade iônica. 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/deintercalação

dos prótons no filme não é totalmente reversível, sendo a carga inserida maior quando comparada com a carga extraída. A Figura (33b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,0V e 1,8V, para 10 ciclos. Nesta figura temos um pico anódico a -0,4V e um pico catódico a -1,2V, resultado próximo ao encontrado por Sim, Majid e Arof⁸⁴, para o dispositivo vidro/FTO/ WO_3 /6EC/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro. A Figura (33c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde é mostrada a diferença de 10,5% entre o estado colorido e descolorido em 550 nm.

Figura 33. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Medidas de ciclos de coloração descoloração da janela foram realizadas, estando seus resultados apresentados a seguir, na Figura (34). Essa figura apresenta os resultados de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 10, 50 e 100, onde registra-se um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos. O valor de $2,1\text{mC/cm}^2$ foi registrado para o 10º ciclo, $1,5\text{mC/cm}^2$ para 50º ciclo, e $1,4\text{mC/cm}^2$ para 100º ciclo, mostrando que os processos de inserção (coloração) de íons e extração (descoloração) de íons são tão rápidos como observados para outros ECDs.

Figura 34. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10 e 200 no intervalo de 15s entre os potenciais $-2,0\text{V}$ e $+1,8\text{V}$.

Dos voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 10, 50 e 100, que estão apresentados na Figura (35), temos um pico catódico ($-1,2\text{ V}$) e um pico anódico ($-0,5\text{ V}$), que praticamente não mudam de posição em função do número de ciclos cronoamperométricos efetuados.

Figura 35. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de PVB com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 50 e 100, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

Através do resultado mostrado na Figura (35) podemos observar que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nos valores de corrente dos picos catódicos e anódicos, onde observa-se para o ciclo 10 valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-0,14 \text{ mA/cm}^2$ e $1,0 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Para o ciclo 50 temos valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-1,1 \text{ mA/cm}^2$ e $0,08 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente e no ciclo 100 valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-1,1 \text{ mA/cm}^2$ e $0,09 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Também é possível notar que o aumento do número de ciclos não muda a forma das curvas dos gráficos. Contudo, observa-se um pequeno ombro em torno de 1,0V, que segundo Ponez *et al*⁸⁶, pode ser associado a um outro processo de oxidação, provavelmente devido ao LiClO_4 presente no eletrólito.

Na comparação das janelas obtidas, percebe-se que a melhor janela foi a preparada com eletrólito de PVB com LiI/I_2 , que apresentou razão de carga anódica/catódica igual a 1, como mostrado na Figura (36), sendo assim totalmente reversível. A janela com eletrólito a base de PVB com LiClO_4 apresentou razão de carga anódica/catódica de 0,79, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme não é totalmente reversível. A parte de carga inserida, de modo similar à janela anterior permanece no dispositivo sem ser extraída o que conseqüentemente promove a diminuição nos valores de corrente observados. A diferença entre as janelas 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 .

A comparação dos dois dispositivos revelou que a adição da mistura de LiI/I_2 foi mais eficiente que a adição do LiClO_4 na formulação da membrana condutora iônica a base de PVB. Esse fato pode ser explicado em termos de efeitos das espécies aniônicas na condutividade dos eletrólitos poliméricos, o LiClO_4 possui uma energia reticular maior que a do LiI , sendo assim, uma formação de pares iônicos e agregados no sistema é facultada ¹⁰³. Por outro lado, a adição de iodo à mistura de polímero PVB e LiI promove a formação de íons I_3^- que possuem um raio iônico efetivo maior que o ClO_4^- , tal fato explica a maior condutividade do eletrólito de PVB com LiI/I_2 , e conseqüentemente explica o fato de se obter melhores resultados para a janela com eletrólito de PVB com LiI/I_2 .

Figura 36. Comparação das densidades de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO₃, eletrólitos à base de PVB e filme de CeO₂-TiO₂.

5.4. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE AGAR

Também foram utilizados eletrólitos à base de agar para a montagem e caracterização de ECDs. Agar 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 ^{24, 98}.

Foram preparadas dois tipos de janelas eletrocromicas com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólitos à base de agar com sal, perclorato de lítio e outro com líquido iônico, acetato de colina. Essas janelas foram montadas e caracterizadas, e a seguir estão apresentados seus resultados.

5.4.1. Janela com eletrólito de agar com LiClO_4

Foi preparada e caracterizada a janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /agar com LiClO_4 / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Como as janelas anteriores e no sentido de comparação a presente janela também foi caracterizada através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância. Os resultados destas análises estão mostrados na Figura (37). A Figura (37a) revela um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $6,01 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s, valor compatível com o obtido por Raphael ²⁴ em dispositivo equivalente, i.e., de $6,04 \text{ mC/cm}^2$, e maior que o valor encontrado por Costa *et al* ⁷⁸, de $4,6 \text{ mC/cm}^2$ em dispositivo semelhante. O processo de extração ocorre em 5s e após 15s observa-se total extração de cargas. O cálculo da razão de

carga anódica/catódica é de 0,99, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio no filme é reversível. A Figura (37b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -3,5V e 3,0V, para os 10 primeiros ciclos. Nessa figura é possível observar um pico anódico a 0,08V e correspondente à descoloração do dispositivo, que é devida à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , observa-se também um pico catódico a -1,5V, correspondente à coloração do dispositivo devido à inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . Observa-se também, em potenciais mais negativos do que -2,0 V a diminuição da corrente elétrica que, segundo Raphael ²⁴ e Avellaneda *et al* ¹², é provavelmente devida a ocorrência de outros processos eletroquímicos, como a evolução de hidrogênio da água do eletrólito ou a inserção de cargas no filme de ITO. A Figura (37c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, que mostra a mudança entre o estado colorido e descolorido para o comprimento de onda de 550 nm de aproximadamente 9,0%, aumentando para 18,0% para o comprimento de onda de 660 nm, e permanecendo em torno de 20,0% até 1100 nm. A mudança de coloração pode ser considerada baixa quando comparada com outros dispositivos onde diferenças de 15-20% foram obtidas ³⁹.

Figura 37. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.4.2. Janela com eletrólito de agar com acetato de colina

O líquido iônico, acetato de colina foi utilizado, em substituição a sais de lítio normalmente dissolvidos na matriz polimérica, com o intuito de encontrar novas composições que proporcionem a obtenção de membranas com boas propriedades óticas, mecânicas, bem como a adesão em superfícies de vidro, e que quando aplicadas nas janelas atuem como otimizadoras das suas propriedades. O estudo também foi conduzido no sentido de estender os estudos sobre a formação de membranas condutoras iônicas a base de polímeros naturais contendo líquidos iônicos, desenvolvidos nos laboratórios da Profa. Dra. Maria Manuela Silva da Universidade de Minho, Portugal. Sendo assim, foi montada a janela com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 / agar com acetato de colina / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

A Figura (38a) mostra o resultado da densidade de carga catódica/anódica onde observa-se um aumento contínuo com o tempo atingindo $3,1 \text{ mC/cm}^2$ em 15 s, resultado que se encontra abaixo do resultado obtido por Brazier *et al*⁸³, que obtiveram a densidade de carga de $5,6 \text{ mC/cm}^2$ em um dispositivo semelhante, porém, esta diferença pode ser explicada levando-se em conta a diferença nos

filmes utilizados como contra eletrodo, assim como na diferença de preparação dos filmes de WO_3 , diferentes camadas utilizadas, etc. O processo de extração ocorre em 5s e depois 15s observa-se não total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,75, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio no filme é pouco reversível, indicando que uma parte das cargas fica aprisionada, não sendo possível sua extração, fato este, que segundo Al-Kahlout *et al*⁴⁰, é provavelmente devido à outra reação relacionada com a natureza do eletrólito. A Figura (38b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de trimetil-etanolamônio ([Ch][OAc]; acetato de colina) e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,0V e 1,8V, para 10 ciclos. O resultado destas análises é bem diferente dos resultados obtidos anteriormente. O pico catódico a -1,5V está bem definido e está acompanhado por um pequeno ombro em -1,0V. O primeiro pico anódico a -0,8V é bem pequeno e estreito e o segundo com o máximo em 0V é bem largo. A Figura (38c) apresenta a transmitância da janela com eletrólito a base de agar com LIs, onde observa-se quase nenhuma mudança entre o estado colorido e descolorido que pode ser o resultado de processos oxidação/redução irreversíveis, evidenciado nas medidas de carga e voltametria cíclica. O fato de dispositivo não apresentar a mudança de coloração pode ser explicado pelo baixo valor de reversibilidade do sistema observado na Figura (38a), e também, como explicado Brazier *et al*⁸³ podem ser devidas a reações que promovem a desintercalação dos íons na camada de WO_3 .

Figura 38. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Foram realizadas medidas de ciclos de coloração descoloração da janela, e o resultado apresentado na Figura (39) é referente à densidade de carga em função do tempo para o ciclo 200, que quando comparado com o resultado da densidade de carga para o 10º ciclo (Figura (38a)) mostra um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos, sendo que para o 10º ciclo temos densidade de carga de $3,1 \text{ mC/cm}^2$ e para o ciclo 200 temos $0,09 \text{ mC/cm}^2$. Este baixo valor de densidade de carga provavelmente é devido à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração descoloração, que pode ser explicada pela não total extração de cargas do filme de WO_3 , como mostrado através do gráfico da Figura (38a). Como as cargas inseridas não são totalmente extraídas, com o aumento do número de ciclos de coloração/descoloração há um acúmulo de cargas

no filme de WO_3 e como consequência deste acúmulo há uma diminuição na densidade de carga.

Figura 39. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,0V e +1,8V.

O voltamograma cíclico obtido para o ciclo 200 está apresentado na Figura (40). Através desse voltamograma pode-se observar que com o aumento do número de ciclos há uma grande diminuição nos valores de corrente dos picos catódicos e anódicos, onde observa-se para o ciclo 10 (Figura (38b)) valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-0,14 \text{ mA/cm}^2$ e $0,04 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente e no ciclo 200 valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-0,0052 \text{ mA/cm}^2$ e $0,0011 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Também é possível notar que o aumento do número de ciclos não muda a forma das curvas dos gráficos, porém pode-se observar um pequeno ombro em torno de -0,6V, que segundo Al-Kahlout *et al*⁴⁰, pode ser associado a um outro processo de redução, provavelmente devido ao eletrólito utilizado no dispositivo.

Figura 40. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar com acetato de colina e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para o ciclo 200, no intervalo de potenciais entre -2,0V e +1,8V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

Na comparação das janelas com eletrólitos a base de polissacarídeo agar, percebe-se que a melhor janela foi a preparada com eletrólito de agar com LiClO_4 , que apresentou razão de carga anódica/catódica igual a 0,99, como mostrado na Figura (41), sendo assim considerada reversível. Em comparação a janela contendo o eletrólito a base de agar com acetato de colina apresentou a razão de carga anódica/ catódica de 0,75, sendo menos reversível. A diferença entre as janelas foi o agente adicionado ao eletrólito i.e., LiClO_4 ou acetato de colina. Na comparação dos dois ECDs observa-se que o LiClO_4 foi mais eficiente que o acetato de colina, isso se deve ao fato de que o eletrólito de agar com LiClO_4 possui maior condutividade, em torno de $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ em temperatura ambiente²⁴, que o acetato de colina, em torno de $7.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ em temperatura ambiente⁹⁰. Essa maior condutividade pode ser explicada com base nos efeitos das espécies aniônicas no sal de lítio e no líquido iônico, onde o acetato de colina apresenta maiores chances de formar agregados no sistema, atrapalhando a mobilidade dos íons e elétrons no sistema¹⁰³.

Figura 41. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólito à base de agar e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.5. JANELAS COM ELETRÓLITOS À BASE DE DNA

O DNA é uma macromolécula bastante interessante não somente do ponto de vista biológico como já elucidado por Crik e Watson ¹⁰⁴, mas também do ponto de vista de pesquisa na área de materiais. O DNA pode ser facilmente extraído dos rejeitos da indústria pesqueira, portanto, é uma matéria prima abundante ¹⁰⁵. Além disso, é solúvel em água ou quando modificado é solúvel em solventes orgânicos, forma soluções viscosas (dependendo da massa molecular) e membranas biodegradáveis transparentes. Por outro lado, as cadeias macromoleculares do DNA têm a estrutura de heteroátomos, que poderiam complexar íons lítio, prótons ou ânions, ou até mesmo liberar os íons de sódio e desse modo promover a condução iônica nestes sistemas, como mencionado por Ohno e Takizawa ¹⁰⁶. Objetivando-se avaliar a possibilidade de usar o DNA como membrana condutora iônica em protótipos de dispositivos eletrocromicos, foram preparadas cinco tipos de janelas eletrocromicas com filmes de WO₃ como eletrodo de trabalho, filmes de CeO₂-TiO₂ como contra eletrodo, e eletrólitos à base de DNA com diferentes aditivos. Essas janelas foram montadas e caracterizadas, e a seguir estão apresentados seus resultados.

5.5.1. Janela com eletrólito de DNA

Foi preparada e caracterizada a janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/WO₃/DNA/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro.

Essa janela foi caracterizada através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância, como pode ser observado na Figura (42). O resultado da densidade de carga catódica/anódica dessa janela (Figura 42(a)) revela um aumento contínuo com o tempo atingindo 0,75 mC/cm² em 15s, valor bem abaixo quando comparado com o valores encontrados neste trabalho para os ECDs

contendo eletrólitos a base de gelatina, assim como por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, que foi de $3,3 \text{ mC/cm}^2$. O processo de extração de cargas, contudo ocorre de modo um pouco diferente quando comparado aos resultados obtidos para os outros ECDs, i.e., há quase extração instantânea (1-2 s) de $0,45 \text{ mC/cm}^2$ e em seguida a extração de carga remanescente continua até atingir $0,2 \text{ mC/cm}^2$ após 15s de aplicação de potencial de 2V. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,84, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme não é totalmente reversível, indicando que parte da carga permanece no filme eletrocromico.

A Figura (42b) apresenta o voltamograma da janela estudada realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, com potenciais aplicados entre -2,5V e 2,0V, para 10 ciclos. O voltamograma é similar aos voltamogramas obtidos para os outros ECDs contendo eletrólitos a base de polímeros naturais, com a posição do pico anódico a -0,2V e um pico catódico a -1,3V. A Figura (42c) apresenta as curvas de transmitância para os estados colorido e descolorido na qual praticamente não se observa a diferença de coloração a não ser 1,8% em 550nm e 5% para os comprimentos de onda acima de 870nm. O fato de dispositivo não apresentar a mudança de coloração pode ser explicado pelos baixos valores de cargas inseridas no mesmo, como observado na Figura (42a), porém pode-se notar que com o aumento do número de ciclos de 10 ciclos para 200 ciclos há um aumento no valor da diferença de transmitância observado na Figura (42d), que foi 6,4% em 550nm, aumentando ainda mais para 9,3% em 650nm e mantendo-se estável até 1100nm. Este aumento na variação de transmitância está relacionado ao aumento na densidade de carga observado para o ciclo 200 na Figura (43).

Figura 42. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b), transmitância para o ciclo 10 (c) e transmitância para o ciclo 200 (d) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Também foram realizadas as medidas de ciclos de cronocoulometria da janela, onde podemos observar na Figura (43), o gráfico de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 10, 200 e 400. Nesse gráfico verifica-se um aumento na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o 10º ciclo temos densidade de carga de $0,75\text{mC/cm}^2$ e no ciclo 200 temos $1,7\text{mC/cm}^2$. Esse último valor de densidade de carga foi o maior obtido junto com a maior variação de transmitância, como observado anteriormente, a partir daí, os valores de densidade de carga começam a diminuir, e no ciclo 400 o valor é de $1,3\text{mC/cm}^2$. Comparando-se estes valores com os obtidos na janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, na Figura (18), podemos notar que o comportamento do eletrólito à base de DNA é semelhante ao

comportamento de outra macromolécula natural, a gelatina. Nota-se também que os processos de inserção de íons e extração de íons são muito rápidos, como por exemplo, para o ciclo 200 onde após 5 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga foi de $1,3\text{mC/cm}^2$ sendo que o valor máximo obtido ao final de 15s foi de $1,7\text{mC/cm}^2$. O processo de extração de íons é ainda mais rápido, pois, em 2s quase toda a carga inserida já foi extraída.

Figura 43 Densidade de carga catódica/anódica em função do tempo da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,5V e +2,0V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 10, 200 e 400, estão apresentados na Figura (44).

Figura 44. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 200 e 400, no intervalo de potenciais entre -2,5V e +2,0V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

Este gráfico (Figura (44)) mostrou também que com o aumento do número de ciclos há um deslocamento dos picos catódicos e anódicos para menores valores de potencial e os picos ficaram mais definidos, o que pode ser observado comparando-se o ciclo 10 com o ciclo 200. O ciclo 10 apresentou um pico catódico localizado em -1,3V e um pico anódico em -0,2V, já o ciclo 200 mostrou um pico catódico bem definido em -1,5V e um pico anódico em -0,3V. Observa-se também que o ciclo 200 apresentou maiores valores de corrente de picos catódicos e anódicos sendo -0,12mA/cm² e 0,12mA/cm², respectivamente, do que o ciclo 10 (-0,06mA/cm² e 0,006mA/cm²). Comparando-se este voltamograma com o voltamograma obtido para a janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, na Figura (19), é possível observar o mesmo comportamento. Comparando-se este voltamograma com o voltamograma do dispositivo proposto por Avellaneda *et al*³⁹, de configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ / gelatina / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro, podemos observar um comportamento semelhante, porém, os picos catódicos e anódicos são deslocados para maiores valores de potenciais. Essas diferenças podem ser devidas à composição dos dois dispositivos, que se

diferenciam no eletrodo de trabalho e também na espessura dos filmes eletrocromicos.

5.5.2. Janela com eletrólito de DNA com LiClO_4

No sentido de melhorar o desempenho do ECD com eletrólito a base de DNA foi montada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e ao eletrólito de DNA foi adicionado o sal LiClO_4 , resultando no ECD com a configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /DNA com LiClO_4 / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Esta janela foi caracterizada e através dos resultados apresentados na Figura (45a) observamos um aumento continuo de densidade de carga catódica/anódica com o tempo atingindo $1,8 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor que se encontra bem abaixo do valor encontrado por Costa *et al*⁷⁸, para dispositivo semelhante à base de eletrólito sólido polimérico natural, o amido, que foi de $4,6 \text{ mC/cm}^2$. Comparando esse resultado com o resultado de janela anterior, observa se um substancial melhoramento que deve ser provavelmente devido ao efeito da adição do sal de lítio no eletrólito. Como observado por Firmino *et al*⁶⁵, a adição do LiClO_4 na composição das membranas condutoras iônicas promove um aumento de condutividade de 10^{-6} S/cm para 10^{-4} S/cm , resultando no maior valor de densidade de carga inserida quando aplicada num ECD.

A aplicação do potencial reverso promove total extração de cargas após 15s. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,99, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é reversível. A Figura (45b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,5\text{V}$ e $2,0\text{V}$, para 10 ciclos. O pico anódico está visível a $-0,2\text{V}$ e pico catódico a $-1,5\text{V}$, i.e., um pouco deslocado em relação aos picos catódicos observados para os ECDs anteriores. A Figura (45c) apresenta a transmitância da janela em questão, onde é registrado o valor de 54%

para o estado colorido e 57% para o estado descolorido. Novamente observa se somente uma pequena diferença de 3,5% em 550nm entre o estado colorido e descolorido. Essa diferença aumenta para 6% em 650nm e permanece estável até 1100nm.

Figura 45. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Medidas de ciclos de coloração descoloração da janela foram realizadas, estando seus resultados apresentados a seguir, na Figura (46), onde temos o gráfico de densidade de carga em função do tempo para os ciclos 10, 100 e 300, onde se pode notar que há um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o ciclo 10 temos densidade de carga de $1,9 \text{ mC/cm}^2$, para 100 ciclos temos $1,3 \text{ mC/cm}^2$, e para o ciclo 300 temos $1,2 \text{ mC/cm}^2$.

O baixo valor de densidade de carga obtido para o ciclo 300 pode ser devido à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração descoloração, o que pode ter sido causado pela não total extração de cargas do filme de WO_3 , promovendo um acúmulo de cargas neste filme, e consequentemente causando a diminuição nos valores de densidades de carga, citadas acima. Comparando-se estes valores com os valores obtidos para a janela anterior (Figura (42)), nota-se que existe um aumento no valor da densidade de carga, isso se explica pela adição de sal de Li no eletrólito de DNA, aumentando assim a condutividade do mesmo e consequentemente melhorando esse valor de densidade de carga. Nota-se também, que os processos de inserção (coloração) de íons e extração (descoloração) de íons são muito rápidos, como por exemplo, para o ciclo 10 onde após 5 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga foi de $1,3\text{mC/cm}^2$ sendo que o valor máximo obtido ao final de 15 s foi de $1,9\text{mC/cm}^2$. O processo de extração (descoloração) de íons é ainda mais rápido, pois, em 2 s quase toda a carga inserida já foi extraída.

Figura 46. Densidade de carga catódica/anódica da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 100 e 300 no intervalo de 15s entre os potenciais -2,5V e +2,0V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os ciclos 10, 100 e 300 estão apresentados na Figura (47). Através desses resultados podemos observar que com o aumento do número de ciclos há um aumento nos valores de corrente dos picos catódicos e anódicos seguidos de sua diminuição. Sendo assim, para o ciclo 10 os valores de corrente de picos catódicos e anódicos são de $-0,12 \text{ mA/cm}^2$ e $0,13 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente; para o ciclo 100, $-0,21 \text{ mA/cm}^2$ e $0,15 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente e para o ciclo 300 $-0,08 \text{ mA/cm}^2$ e $0,04 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente.

Figura 47. Voltamograma cíclico da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com LiClO_4 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, para os ciclos 10, 100 e 300, no intervalo de potenciais entre -2,5V e +2,0V e na velocidade de varredura de 50mV/s.

5.5.3. Janela com eletrólito de DNA-CTMA e azul da Prússia

Também foi montada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA - CTMA com o corante azul da Prússia (PB), que foi adicionado, com o propósito de aumentar a condutividade do eletrólito e consequentemente melhorar propriedades da janela, como densidade de carga, variação de transmitância, uma vez que o PB também apresenta as propriedades eletrocromicas etc. Essa janela foi montada com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /DNA-CTMA e azul da Prússia / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Das caracterizações temos os resultados mostrados na Figura (48a) onde podemos notar na densidade de carga catódica/anódica um aumento contínuo com o tempo atingindo $1,9 \text{ mC/cm}^2$ em 15s. Após 15s observa-se total extração de cargas. Novamente, pode-se notar que os processos de inserção (coloração) de íons e extração (descoloração) de íons são muito rápidos, onde após 5 s de potencial catódico aplicado a densidade de carga foi de $1,2 \text{ mC/cm}^2$ sendo que o valor máximo obtido ao final de 15 s foi de $1,9 \text{ mC/cm}^2$. O processo de extração (descoloração) de íons é ainda mais rápido, pois, em 2 s quase toda a carga inserida já foi extraída.

O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,99, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é reversível. Comparando-se estes valores com os valores obtidos na janela constituída de eletrólito de DNA (Figura (42)), pode-se considerar que houve um pequeno aumento na densidade de carga, isso se explica pela modificação do DNA para DNA-CTMA e pela adição do azul da Prússia, que segundo Pawlicka *et al*⁹¹, devido as suas propriedades eletroativas promove um aumento na condutividade do eletrólito, melhorando as propriedades da janela como esse valor de densidade de carga.

Na Figura (48b) temos o voltamograma da janela em questão realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-3,0\text{V}$ e $2,5\text{V}$, para 10 ciclos, onde é pode se ver um pico anódico a $0,1\text{V}$ corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo, e um pico catódico a $-1,7\text{V}$ que corresponde a inserção de prótons e elétrons do filme

de WO_3 e consequentemente sua coloração, comprovando assim a reversibilidade da janela. A Figura (48c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-CTMA e azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde observa-se a transmitância de 61,5% para o estado colorido e de 71,5% para o estado descolorido e a diferença entre o estado colorido e descolorido de 10,0%, valor que se encontra abaixo do valor relatado por Avellaneda *et al*⁶⁶, de 18% num dispositivo semelhante, porém, utilizando eletrólito à base de gelatina, e bem abaixo do valor encontrado por Kraft *et al*⁸² de 50% em seus vidros electrocrômicos com configuração FTO/azul da Prússia/eletrólito de PVB/ WO_3 /FTO. Porém, é possível notar que essa variação de transmitância aumenta com o aumento do comprimento de onda, para 12% em 660nm, e 14% para 870nm, e aumentando ainda mais para 1060nm, onde a variação de transmitância foi de 15%.

Figura 48. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com CTMA e azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.5.4. Janela com eletrólito de DNA-CTMA e PEDOT:PSS

Foi montada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA-CTMA e PEDOT:PSS com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /DNA-CTMA e PEDOT:PSS / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Dos resultados apresentados na Figura (49a) nota-se um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $4,2 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor que se encontra abaixo do valor obtido por Costa *et al*⁷⁸, que apresentou densidade de carga de $4,6 \text{ mC/cm}^2$ para um dispositivo com a configuração vidro/ITO/ WO_3 /amido com glicerol e $\text{LiClO}_4/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro. Comparando estes resultados de densidade de carga com os valores obtidos na janela constituída de eletrólito de DNA (Figura (42)), nota-se que no presente dispositivo há um aumento na densidade de carga, fato este que pode ser atribuído à modificação do DNA com o CTMA e também à adição do polímero condutor PEDOT:PSS que promovem um aumento da condutividade do eletrólito. Após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,98, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é reversível. A Figura (49b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-CTMA e PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-3,0\text{V}$ e $2,5\text{V}$, para 10 ciclos, onde é possível observar um pico anódico a $-0,01\text{V}$ corresponde à descoloração do dispositivo, e um pico catódico a $-1,7\text{V}$ que corresponde a coloração da janela. Desses valores verifica-se que em potenciais negativos maiores do que $-2,0 \text{ V}$, ocorre a diminuição da corrente elétrica que pode ser devida a ocorrência de outros processos eletroquímicos, como a evolução de hidrogênio da água do eletrólito, segundo Raphael²⁴ e Avellaneda *et al*¹². Nota-se, também em potenciais positivos maiores do que $+2,0 \text{ V}$ um aumento da corrente elétrica, fato que segundo Pawlicka *et al*⁹¹ pode ser devido às propriedades eletroativas do PEDOT:PSS. A Figura (49c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme

de WO_3 , eletrólito à base de DNA-CTMA e PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde é registrada a transmitância de 67,5% para o estado colorido, e 75,4% para o estado descolorido, mostrando que os dispositivos são bem transparentes quando descoloridos, a variação de transmitância entre o estado colorido e descolorido foi de 7,9%, para o comprimento de onda de 550nm, resultado superior ao obtido por Sim, Majid e Arof ⁸⁴, de 6% em dispositivo semelhante, porém inferior ao resultado obtido por Costa *et al* , de 30% em 630nm, para dispositivo com eletrólitos a base de amido com glicerol e com o sal LiClO_4 , utilizando WO_3 como eletrodo de trabalho e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo.

Figura 49. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-CTMA e PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

5.5.5. Janela com eletrólito de DNA com PEDOT:PSS

E por fim, também foi montada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA com PEDOT:PSS, que como no caso anterior também tem a função de aumentar a condutividade do eletrólito, resultando assim em melhores propriedades da janela. Essa janela foi caracterizada, e a seguir estão apresentados seus resultados. A janela apresentou a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 /DNA com PEDOT:PSS / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro.

Através dos resultados apresentados na Figura (50a) pode se notar que há um aumento continuo de densidade de carga com o tempo atingindo $3,1 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor bem próximo ao valor encontrado por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, para dispositivo semelhante à base de eletrólito sólido polimérico natural, a gelatina, que foi de $3,3 \text{ mC/cm}^2$, e bem abaixo do valor encontrado por Costa *et al*⁷⁸, de $4,6 \text{ mC/cm}^2$. Após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,95, mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é quase reversível. Na Figura (50b) temos o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 50 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,0\text{V}$ e $1,5\text{V}$, para 10 ciclos, onde é verifica se um largo pico anódico a $0,01\text{V}$ correspondendo à descoloração do dispositivo com extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e um pico catódico a $-1,7\text{V}$ que corresponde a sua coloração com inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . Comparando-se este voltamograma com o voltamograma da janela anterior (Figura (49b)), nota-se que os picos anódicos e catódicos encontram-se na mesma posição. Ainda nesta comparação nota-se que a diferença no formato dos voltamogramas é devida ao potencial aplicado, sendo que na janela anterior (Figura (49b)) foram aplicados potenciais entre $-3,0\text{V}$ e $2,5\text{V}$, e na presente janela o potencial aplicado foi de $-2,0\text{V}$ e $1,5\text{V}$. A Figura (50c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT:PSS e

filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde pode se verificar a transmitância em torno de 50% em 550 nm para o estado descolorido. Este baixo valor de transmitância pode ser explicado no fato de que o eletrólito em si é escuro, devido às propriedades eletroativas do polímero condutor PEDOT:PSS⁹¹ adicionado ao eletrólito utilizado no dispositivo. A diferença de transmitância entre o estado colorido e descolorido é de 7,9% para 550 nm, e aumenta para 11,4% em 650 nm permanecendo estável até 1100 nm.

Figura 50. Densidade de carga catódica/anódica (a), voltamograma (b) e a transmitância (c) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT:PSS e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Na comparação das janelas obtidas, percebe-se que as melhores janelas foram as preparadas com eletrólito de DNA-CTMA e azul da Prússia e DNA com

LiClO_4 , que apresentaram razão de carga catódica/anódica igual a 0,99, como mostrado na Figura (51), sendo assim consideradas reversíveis. As janelas com eletrólitos de DNA-CTMA e com PEDOT:PSS e DNA com PEDOT:PSS também apresentaram bons resultados, com razão de carga anódica/catódica de 0,98 e 0,95, respectivamente, sendo também consideradas quase reversíveis. A janela com eletrólito de DNA apresentou menor razão de carga anódica/catódica de 0,84. O diferencial dessas janelas foi o eletrólito na forma da membrana que foi modificado com o intuito de aumentar a condutividade do mesmo. Podemos notar que todas as modificações melhoraram a condutividade dos eletrólitos, porém os mais eficazes foram o uso de DNA-CTMA e azul da Prússia e DNA com LiClO_4 .

De modo geral, percebe-se que a maioria das janelas apresentou bons resultados.

Figura 51. Comparação das densidades de carga catódica/anódica das janelas constituídas de filme de WO_3 , eletrólitos à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

6. SUMÁRIO DOS RESULTADOS OBTIDOS.

Na comparação de todos os resultados, através da Tabela 1, abaixo, foi possível observar bons valores de densidade de carga e de razão de carga anódica/catódica, onde podemos citar como melhores valores encontrados, os das janelas com eletrólitos a base de gelatina com agar de $5,4\text{mC/cm}^2$, PVB com LiI/I_2 de $4,5\text{mC/cm}^2$, agar com LiClO_4 de $6,0\text{mC/cm}^2$ e DNA-CTMA com PEDOT:PSS de $4,2\text{mC/cm}^2$, estes dados podem ser considerados compatíveis com valores encontrados na literatura para dispositivos semelhantes, como por exemplo os valores obtidos por Costa *et al*⁷⁸, de $4,6\text{mC/cm}^2$, por Al-Kahlout *et al*⁴⁰, que foi de $3,3\text{mC/cm}^2$, por Brazier *et al*⁸³, que obtiveram a densidade de carga de $5,6\text{mC/cm}^2$. Dos valores de razão de carga anódica/catódica, observamos os melhores resultados para as janelas com eletrólitos a base de gelatina com LiI/I_2 e de PVB com LiI/I_2 de 1,0 mostrando que estas janelas são totalmente reversíveis, caracterizando-as como boas janelas eletrocromicas. As janelas com eletrólitos a base de agar com LiClO_4 , DNA com LiI/I_2 e DNA-CTMA com azul da Prússia apresentaram valor de razão de carga anódica/catódica de 0,99, mostrando que estas janelas são também praticamente reversíveis e considerando elas também como sendo boas. As janelas ainda apresentaram voltamogramas, em sua maioria com picos bem característicos dos processos de oxidação e redução, comprovando assim, sua reversibilidade.

Também foram relatados valores de variação de transmitância entre o estado colorido e descolorido, dos quais podemos citar o valor da janela com eletrólito a base de PVB com LiI/I_2 de 28%, como melhor valor obtido. Esse valor é bem próximo ao valor de 30%, encontrado por Souza *et al*⁷⁵, em dispositivo semelhante, e também por Gopal *et al*⁸¹ no dispositivo ITO/WO_3 /eletrólito de PVB/ITO, onde foi observado das figuras publicadas um valor de 30% de diferença entre o estado colorido e descolorido.

Nota-se também, das janelas com eletrólitos a base de gelatina com agar, os valores de transmitância de 20%, de gelatina com ácido acético e de gelatina com LiI/I_2 de 18%. Esses valores são próximos aos valores encontrados por Avellaneda *et al*³⁹, no dispositivo vidro/FTO/ Nb_2O_5 :Mo/gelatina/ CeO_2 - TiO_2 /FTO/vidro com variação de transmitância de 18% em 550nm.

Enfim, pode-se dizer que as janelas apresentaram uma média de variação de transmitância de ~11% entre o estado colorido e transparente, valores que ainda se encontram abaixo de alguns valores obtidos na literatura, em torno de 30 a 60% ^{14, 82}.

Tabela 1 - Resultados e comparações das janelas com eletrólitos à base de gelatina, PVB, agar e DNA.

JANELAS com eletrólito a base de GELATINA			
JANELA	Densidade de carga (mC/cm ²)	Carga Anod./ Cat.	ΔTransmitância (%)
Gelatina com ácido acético	3,2	0,98	18,4
Gelatina com LiI/I ₂	2,8	1,0	18,1
Gelatina com agar	5,4	0,98	19,5
Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	3,4	0,87	13,1
Gelatina com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e triflato de európio	4,4	0,79	8,4
JANELAS com eletrólitos a base DE PVB			
PVB com LiI/I ₂	4,5	1,0	28,0
PVB com LiClO ₄	2,1	0,79	10,5
JANELAS com eletrólitos a base DE AGAR			
Agar com LiClO ₄	6,0	0,99	9,0
Agar com acetato de colina	3,1	0,75	4,3
JANELAS com eletrólitos a base DE DNA			
DNA	0,7	0,84	1,8
DNA com LiI/I ₂	1,8	0,99	3,5
DNA-CTMA com azul da Prússia	1,9	0,99	10,0
DNA-CTMA com PEDOT:PSS	4,2	0,98	7,9
DNA com PEDOT:PSS	3,1	0,95	7,9

Na tabela acima são destacados em vermelho os melhores valores obtidos para razão carga anódica/catódica das janelas, e em azul são destacados os melhores valores de densidade de carga e de variação de transmitância das janelas.

7. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou resultados da preparação e caracterização de janelas eletrocrômicas. Estas janelas foram obtidas utilizando filmes finos sol-gel de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e WO_3 , que também foram caracterizados e apresentaram os valores de densidade de carga e de razão de carga anódica/catódica, sendo de $11,8\text{mC/cm}^2$ e 0,98 para o $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e de $27,8\text{mC/cm}^2$ e 0,85 para o WO_3 , respectivamente.

Os resultados da caracterização das janelas eletrocrômicas, apresentados na Tabela 1, do capítulo anterior (capítulo 10), revelaram melhores valores de densidade de carga, para as janelas contendo eletrólitos a base de gelatina com agar de $5,4\text{mC/cm}^2$, PVB com LiI/I_2 de $4,5\text{mC/cm}^2$, agar com LiClO_4 de $6,0\text{mC/cm}^2$ e de DNA-CTMA com PEDOT:PSS de $4,2\text{mC/cm}^2$. Observou-se uma grande diferença nos valores da densidade de carga dos filmes quando comparados com os resultados de densidade de carga das janelas, explicada pelo fato de que as medidas realizadas nos filmes foram feitas em cela eletroquímica convencional de três eletrodos com uma solução eletrolítica 0,1M de LiClO_4 em carbonato de propileno. Quando em solução, os íons têm muito mais mobilidade que na fase sólida e/ou gel (que são aplicados nas janelas).

A análise dos valores de razão de carga anódica/catódica, revelou os melhores resultados para as janelas com eletrólitos a base de gelatina com LiI/I_2 e de PVB com LiI/I_2 , sendo 1 e mostrando que estas janelas são totalmente reversíveis, e assim caracterizando-as como boas janelas eletrocrômicas. As janelas com eletrólitos a base de agar com LiClO_4 , DNA com LiI/I_2 e DNA-CTMA com azul da Prússia apresentaram valor de razão de carga anódica/catódica de 0,99 evidenciando que estas janelas são quase reversíveis, e também caracterizando-as como boas janelas eletrocrômicas. As janelas ainda apresentaram voltamogramas cíclicos parecidos aos publicados na literatura, em sua maioria com picos bem característicos dos processos de oxidação e redução, comprovando assim, sua reversibilidade.

A análise dos valores de transmitância revelou em torno de 70% no estado descolorido, mostrando que as mesmas são bem transparentes. Da variação de transmitância entre o estado colorido e descolorido, podemos citar o valor da janela com eletrólito a base de PVB com LiI/I_2 de 28%, como melhor valor obtido, e das janelas com eletrólitos a base de gelatina: com agar, de 20%, com ácido acético e

com I_{il}/I_2 de 18% como bons valores observados. A média de variação de transmitância de ~11% entre o estado colorido e transparente foi registrada na análise de dos dispositivos eletrocromicos estudados.

Através dos dados mostrados acima podemos concluir que os eletrólitos sólidos poliméricos à base de eletrólitos naturais funcionaram de maneira satisfatória quando aplicados nas janelas eletrocromicas.

Artigos

Artigos completos publicados em periódicos:

PONEZ, L., SENTANIN, F. C., MAJID,, AROF,, PAWLICKA, A. Ion-Conducting Membranes Based on Gelatin and Containing LiI/I for Electrochromic Devices.. Molecular Crystals and Liquid Crystals (Philadelphia, Pa. : 2003). , v.554, p.239 - 251, 2012.

LIMA, E, MATTOS, R. I., SENTANIN, F. C., RODRIGUES, L.C., SILVA, M. M., FERREIRA, R.A.S., CARLOS, L.D., PAWLICKA, A. Functional novel polymer electrolytes containing europium picrate.. Materials Research Innovations (Print). , v.15, p.3 - 7, 2011.

PAWLICKA, A., SENTANIN, F. C., FIRMINO, A., GROTE, J. G., KAJZAR, F., RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. Synthetic Metals. , v.161, p.2329 - 2334, 2011.

PAWLICKA, A., FIRMINO, A., VIEIRA, D., SENTANIN, F. C., GROTE, J. G., KAJZAR, F. Gelatin- and DNA-based ionic conducting membranes for electrochromic devices. Proceedings - SPIE. , v.7487, p.7487OJ1 - 7487OJ1, 2009.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, César O., PAWLICKA, A. Optical and electrochemical properties of SnO₂:Sb thin films prepared by the Sol-Gel process .. Molecular Crystals and Liquid Crystals (Philadelphia). , v.447, p.561 - 568, 2006.

LIMA, E., RAPHAEL, E., SENTANIN, F. C., RODRIGUES, L.C., FERREIRA, R.A.S., CARLOS, L.D., SILVA, M. M., PAWLICKA, A. Photoluminescent polymer electrolyte based on agar and containing europium picrate for electrochemical devices. Materials Science & Engineering. B, Materials Science and Engineering B 177 (2012) 488– 493.

LEONES, R., SENTANIN, F., RODRIGUES, L.C., FERREIRA, R.A.S., MARRUCHO, I.M., ESPERANÇA, J.M.S.S., PAWLICKA, A., CARLOS, L.D., SILVA, M.M. Novel polymer electrolyte based on gelatin and ionic liquids. Optical Materials, 2012. **In press**

LEONES, R., SENTANIN, F., RODRIGUES, L.C., MARRUCHO, I.M., ESPERANÇA, J.M.S.S., PAWLICKA, A., SILVA, M.M. **Investigation of polymer electrolyte based on agar and ionic liquids. eXPRESS Polymer Letters Vol.6, No.12 (2012) 1007–1016, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.106**

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo):

MOTA, L. P., SENTANIN, F. C., PAWLICKA, A. Gelatin-based electrolytes for solar cells In: XII International Symposium on Polymer Electrolytes, 2010, Padova. **Book of abstracts.** , 2010. p.181.

RAPHAEL, E., MATTOS, R. I., SENTANIN, F. C., PAWLICKA, A. Natural Polymeric Blends Based on Agar, Chitosan and Gelatin: Characterization and Application in Electrochromic Device In: XII International Symposium on Polymer Electrolytes, 2010, Padova. **Book of abstracts.** , 2010. p.191.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. A Optical and electrochemical properties of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films prepared by sol-gel process In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, 2005, Cancun. **Abstracts 8th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials.** , 2005. v.1. p.92.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos Sol-Gel de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ In: IISICPET - Simpósio de Iniciação Científica PET, 2005, São Carlos. **IISICPET - Simpósio de Iniciação Científica PET**, 2005

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos Sol-Gel de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. In: 13 Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2005, São Carlos. **13 Simpósio Internacional de Iniciação Científica.** , 2005.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Filmes Finos Sol-Gel de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ In: 12 Siicusp - Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2004, São Paulo, 2004.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Preparação e caracterização de filmes finos de SnO_2 dopados com antimônio para aplicação em dispositivos eletrocromicos. In: I SICPET - Simpósio de Iniciação Científica - A Química Contemporânea, 2004, São Carlos, 2004.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido):

SENTANIN, F. C., SILVA, M. M., PAWLICKA, A. Desenvolvimento de janelas eletrocromicas In: XIV Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, 2011, São Carlos. **Livro de resumo do XIV Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais.** , 2011. p.69 – 69.

RAPHAEL, E., MATTOS, R. I., SENTANIN, F. C., PAWLICKA, A. Blendas de polímeros naturais a base de Agar, quitosana e gelatina: caracterização e aplicação em dispositivos eletrocromicos In: Workshop de Pós Graduação: a nova pós-graduação do IQSC, 2010, São Carlos. **Livro de resumos.** 2010. p.48 – 48

SENTANIN, F. C., MOTA, L. P., ANDRADE, J. R., PAWLICKA, A. Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos In: XIII Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, 2010, São Carlos. **XIII Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais**. , 2010.

SENTANIN, F. C., MATTOS, R. I., ANDRADE, J. R., PAWLICKA, A. Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos In: Workshop de Pós Graduação: a nova pós-graduação do IQSC, 2010, São Carlos. **Livro de resumos**. , 2010. p.65 – 65

SENTANIN, F. C., PAWLICKA, A. Desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos In: 12°SICEM - 12° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009, São Carlos. **Livro de resumos**. , 2009. p.13 – 14

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, César O., PAWLICKA, A. Preparação e caracterização de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ pelo processo sol-gel In: 11° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008, São Carlos. **11° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - Livro de Resumos**. , 2008. p.44 – 45.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Preparação e caracterização de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ para aplicação em dispositivos eletrocromicos. In: 10° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2007, São Carlos. **10° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - Livro de resumos**. , 2007. p.43 – 44.

SENTANIN, F. C., AVELLANEDA, C. O., PAWLICKA, A. Preparação e Caracterização de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ obtidos pelo processo sol-gel In: 9 SICEM - Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2006, São Carlos. **9 SICEM - Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - Resumos**. 2006. p.107 – 108.

8. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE MELLO, D. A. A.; OLIVEIRA, M. R. S.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; DE OLIVEIRA, S. C. Solid electrolytes for electrochromic devices based on reversible metal electrodeposition. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 103, n., p. 17-24, 2012.
- [2] ENGFELDT, J. D.; GEOREN, P.; LAGERGREN, C.; LINDBERGH, G. Methodology for measuring current distribution effects in electrochromic smart windows. **Applied Optics**, v. 50, n. 29, p. 5639-5646, 2011.
- [3] HEUSING, S.; AEGETER, M. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. **S. Sakka (Ed.), Applications of Sol-Gel Technology, Kluwer, Boston.**, v., n., p. 719-740, 2005.
- [4] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. Through a Glass Darkly. **Chemistry in Britain**, v. 31, n. 5, p. 380-382, 1995.
- [5] "Gentex Corporation. Disponível em <http://www.gentex.com>, Acesso em: 2012 ".
- [6] "Magna. Disponível em <http://www.magnamirrors.com/capabilities/vision-systems>, Acesso em: 2012."
- [7] MIYATA, M. E. V. **Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando materiais eletrocromicos de alto desempenho**. 2007. 141p. Doutorado -Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [8] GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. **MRS Bull**, v. 25, n. 15, 2000
- [9] KNOTT, E. P.; CRAIG, M. R.; LIU, D. Y.; BABIARZ, J. E.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. A minimally coloured dioxypyrrrole polymer as a counter electrode material in polymeric electrochromic window devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 4953-4962, 2012.
- [10] MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. . 1994. 93 p. Doutorado -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- [11] 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.
- [12] AVELLANEDA, C. A. O. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. . 1999. 102p. Doutorado -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [13] GRANQVIST, C. G.; AVENDANO, E.; AZENS, A. **Thin Solid Films**, v. 442, n. 201, 2003.

- [14] MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 131-137, 1998.
- [15] VIEIRA, D. F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.
- [16] MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A.; (EDS.). Polymer Electrolyte Reviews. **Elsevier Applied Sciences Publisher, London**, v. vols. 1 & 2, n., 1987 & 1989.
- [17] BERTHIER, C.; GORECKI, W.; MINIER, M.; ARMAND, M. B.; CHABAGNO, J. M.; RIGAUD, P. Microscopic Investigation of Ionic-Conductivity in Alkali-Metal Salts Poly(Ethylene Oxide) Adducts. **Solid State Ionics**, v. 11, n. 1, p. 91-95, 1983.
- [18] KELLY, I. E.; OWEN, J. R.; STEELE, B. C. H. Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes for Operation at near Room-Temperature. **Journal of Power Sources**, v. 14, n. 1-3, p. 13-21, 1985.
- [19] AGRAWAL, S. L.; AWADHIA, A. DSC and conductivity studies on PVA based proton conducting gel electrolytes. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 523-527, 2004.
- [20] 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.
- [21] OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novo materiais e desenhos mais simples. . **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
- [22] RIBEIRO, A. S. **Síntese de tiofenos substituídos e eletrodeposição de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos**. 2003. 182p. Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [23] "NREL - National Renewable Energy Laboratory. Disponível em http://www.nrel.gov/energysciences/chemical_materials/experimental_materials_science#ec_window, Acesso em: 2012."
- [24] RAPHAEL, E. **ESTUDO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS À BASE DE AGAR PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**. 2010. 138p. Doutorado -INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, SÃO CARLOS, 2010.
- [25] DINH, N. N.; NINH, D. H.; THAO, T. T.; VO-VAN, T. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. **Journal of Nanomaterials**, v., n., 2012.
- [26] CRANDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of Wo₃ at Low Voltages. **Applied Physics Letters**, v. 28, n. 2, p. 95-97, 1976.

- [27] DEB, S. K. Applied Optics Supply. **Optical Society of America**, v. 3, n., p. 1, 1969.
- [28] ROUXINOL, F. P. M. **Estudo do processo de deposição e propriedades de filmes de óxido de tungstênio obtidos por uma nova técnica de deposição**. 2003. 84p. Mestrado - Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [29] Ferroelétricos.com. Disponível em <http://ferroeletricos.com/perovskita.html>, Acesso em: 2012. v., n.,
- [30] ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Sol-gel titanium dioxide: Properties and electrochromic behavior. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.
- [31] BALAJI, S.; DJAOUED, Y.; ALBERT, A. S.; BRUNING, R.; BEAUDOIN, N.; ROBICHAUD, J. Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3940-3948, 2011.
- [32] AVELLANEDA, C. O.; BUENO, P. R.; BULHOES, L. O. S. Synthesis and electrochromic behavior of lithium-doped WO₃ films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 290, n. 2-3, p. 115-121, 2001.
- [33] ANDRUKAITIS, E.; JACOBS, P. W. M.; LORIMER, J. W. Vanadium Pentoxide Electrodes .1. Formation of Vanadium Pentoxide from Anodic Electrodeposits. **Solid State Ionics**, v. 27, n. 1-2, p. 19-30, 1988.
- [34] AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 335, n. 1-2, p. 245-248, 1998.
- [35] AZENS, A.; KULLMAN, L.; RAGAN, D. D.; GRANQVIST, C. G.; HJORVARSSON, B.; VAIVARS, G. Optical and electrochemical properties of dc magnetron sputtered Ti-Ce oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 26, p. 3701-3703, 1996.
- [36] MACEDO, M. A.; DALLANTONIA, L. H.; VALLA, B.; AEGERTER, M. A. Electrochromic Smart Windows. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147, n., p. 792-798, 1992.
- [37] MUNRO, B.; KRAMER, S.; ZAPP, P.; KRUG, H.; SCHMIDT, H. All sol-gel electrochromic system for plate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 218, n., p. 185-188, 1997.
- [38] PARK, Y. W.; LEE, D. S. The fabrication and properties of solid polymer electrolytes based on PEO/PVP blends. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 2, p. 144-148, 2005.
- [39] 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.

- [40] AL-KAHLOUT, A.; VIEIRA, D.; AVELLANEDA, C. O.; LEITE, E. R.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows. **Ionics**, v. 16, n. 1, p. 13-19, 2010.
- [41] ELANGO VAN, E.; SHIVASHANKAR, S. A.; RAMAMURTHI, K. Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂ : Sb films. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1-2, p. 215-221, 2005.
- [42] THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1-2, p. 71-78, 2002.
- [43] GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 4265-4268, 2007.
- [44] COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅- TiO₂**. 1998. 83p. Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- [45] MELO, L. D. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. . 2001. 81p. Mestrado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [46] AVELLANEDA, C. A. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅**. . 1995. 88p. Mestrado -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- [47] MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocrômicos**. . 1994. 93p. Doutorado -Instituto de Física de São Carlos, , Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- [48] DRAGUNSKI, D. C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163p. Doutorado -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [49] WRIGHT, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). **British Polymer Journal**, v. 7, n., p. 8, 1975.
- [50] ARMAND, M. The History of Polymer Electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 69, n. 3-4, p. 309-319, 1994.
- [51] TAMBELLI, C. E.; DONOSO, J. P.; REGIANI, A. M.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LENEST, J. F. Nuclear magnetic resonance and conductivity study of HEC/polyether-based polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10-11, p. 1665-1672, 2001.
- [52] 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.

- [53] REGIANI, A. M.; CURVELO, A. A. S.; PAWLICKA, A.; GANDINI, A.; LE NEST, J. F. Polymer electrolytes derived from hydroxiethylcellulose/polyether films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 353, n., p. 181-189, 2000.
- [54] KUCHARSKI, M.; LUKASZEWICZ, T.; MROZEK, P. New electrolyte for electrochromic devices. **Opto-Electronics Review**, v. 12, n. 2, p. 175-180, 2004.
- [55] OZER, N.; TEPEHAN, F.; BOZKURT, N. AN ALL-GEL ELECTROCHROMIC DEVICE. **Thin Solid Films**, v. 219, n. 1-2, p. 193-198, 1992.
- [56] DRAGUNSKI, D. C.; PAWLICKA, A. Starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, n., p. 561-568, 2002.
- [57] 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.
- [58] GRAY, M. F. **Solid Polymer Electrolytes**. 1991. 245 pp. -New York: VCH, 1991.
- [59] 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.
- [60] DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007. 126p. Mestrado -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [61] ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.
- [62] 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.
- [63] WELTON, T. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2459-2477, 2004.
- [64] 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.
- [65] FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; M'PEKO, J.-C.; PAWLICKA, A. DNA-based ionic conducting membranes. **Journal of Applied Physics**, v., n., 2011.
- [66] 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.
- [67] FINK, H. W.; SCHONENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, n. 6726, p. 407-410, 1999.

- [68] WEISSER, M.; KASHAMMER, J.; MENGES, B.; MATSUMOTO, J.; NAKAMURA, F.; IJIRO, K.; SHIMOMURA, M.; MITTLER, S. Adenine-uridine base pairing at the water-solid-interface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 1, p. 87-95, 2000.
- [69] 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, 2006.
- [70] MONK, P. M. S.; DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Electrochromic Display Devices of Tungstic Oxide Containing Vanadium-Oxide or Cadmium-Sulfide as a Light-Sensitive Layer. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 18, p. 2759-2764, 1993.
- [71] NAGAI, J. Characterization of Evaporated Nickel-Oxide and Its Application to Electrochromic Glazing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 31, n. 2, p. 291-299, 1993.
- [72] SINGH, K. P.; SINGH, R. P.; GUPTA, P. N. Polymer-Based Solid-State Electrochromic Display Device Using Pva Complex Electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 78, n. 3-4, p. 223-229, 1995.
- [73] OZER, N.; LAMPERT, C. M. Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 147-156, 1998.
- [74] HECKNER, K. H.; KRAFT, A. Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. **Solid State Ionics**, v. 152, n., p. 899-905, 2002.
- [75] SOUZA, F. L.; AEGERTER, M. A.; LEITE, E. R. Solid hybrid polyelectrolyte with high performance in electrochromic devices: Electrochemical stability and optical study. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1825-1830, 2007.
- [76] HUANG, L. M.; WEN, T. C.; GOPALAN, A. Poly(2,5-dimethoxyaniline) based electrochromic device. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 726-733, 2003.
- [77] PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D. C.; GUIMARAES, K. V.; AVELLANEDA, C. O. Electrochromic devices with solid electrolytes based on natural polymers. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 416, n., p. 105-112, 2004.
- [78] 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, n., p. 363-371, 2006.
- [79] KOBAYASHI, N.; CHINONE, H.; MIYAZAKI, A. Polymer electrolyte for novel electrochromic display. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 14-16, p. 2323-2327, 2003.
- [80] 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.

- [81] GOPAL, S.; RAMCHANDRAN, R.; AGNIHOTRY, R. S. A. Polyvinyl butyral based solid polymeric electrolytes: Preliminary studies. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 45, n. 1, p. 17-25, 1997.
- [82] KRAFT, A.; ROTTMANN, M.; HECKNER, K. H. Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 4, p. 469-476, 2006.
- [83] BRAZIER, A.; APPETECCHI, G. B.; PASSERINI, S.; VUK, A. S.; OREL, B.; DONSANTI, F.; DECKER, F. Ionic liquids in electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 14, p. 4792-4797, 2007.
- [84] SIM, L. N.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Characteristics of PEMA/PVdF-HFP blend polymeric gel films incorporated with lithium triflate salt in electrochromic device. **Solid State Ionics**, v. 209, n., p. 15-23, 2012.
- [85] MATTOS, R. I. D. **Estudo de condutores protônicos a base de macromoléculas naturais**. 2011. 183p. Doutorado -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [86] PONEZ, L.; SENTANIN, F. C.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; PAWLICKA, A. Ion-Conducting Membranes Based on Gelatin and Containing LiI/I-2 for Electrochromic Devices. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n., p. 239-251, 2012.
- [87] LEONES, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; FERREIRA, R. A. S.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; PAWLICKA, A.; CARLOS, L. D.; SILVA, M. M. Novel polymer electrolyte based on gelatin and ionic liquids. **Optical Materials**, v., n., 2012, In press.
- [88] LIMA, E.; RAPHAEL, E.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; SILVA, M. M.; PAWLICKA, A. Photo luminescent polymer electrolyte based on agar and containing europium picrate for electrochemical devices. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 177, n. 6, p. 488-493, 2012.
- [89] SILVA, M. M.; SMITH, M. J. Preparation and characterization of a polymer electrolyte based on europium picrate. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 8-9, p. 1463-1466, 2000.
- [90] LEONES, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; MARRUCHO, I. M.; ESPERANCA, J. M. S. S.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Investigation of polymer electrolytes based on agar and ionic liquids. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 12, p. 1007-1016, 2012.
- [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] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. New York, 1998. 849p.

- [93] SILVERSTAIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro, 1994. 387p.
- [94] SOUZA, J. D. **Filmes finos de óxido de cério depositados por spray pirólise**. 2005. 87p. Mestrado -Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense., Universidade Estadual do Norte Fluminense., Rio de Janeiro, 2005.
- [95] BANGE, K. Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 58, n. 1, p. 1-131, 1999.
- [96] AVELLANEDA, C. O.; DAHMOUCHE, K.; BULHOES, L. O. S. All sol-gel electrochromic smart windows: CeO₂-TiO₂/Ormolyte/WO₃. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, n., p. 113-118, 2002.
- [97] MONK, P. M. S. Charge movement through electrochromic thin-film tungsten trioxide. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 24, n. 3, p. 193-226, 1999.
- [98] 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.
- [99] MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; DONOSO, J. P.; PAWLICKA, A. NMR study of starch based polymer gel electrolytes: Humidity effects. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1461-1465, 2007.
- [100] MACHADO, G. O.; FERREIRA, H. C. A.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3827-3831, 2005.
- [101] LU, W.; FADEEV, A. G.; QI, B.; MATTES, B. R. Stable conducting polymer electrochemical devices incorporating ionic liquids. **Synthetic Metals**, v. 135, n. 1-3, p. 139-140, 2003.
- [102] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism and Electrochromic Devices**. Cambridge, UK,: Cambridge University Press, 2007.
- [103] SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros[online]**, v. 14, n. 4, 2005.
- [104] CRICK, F. H. C.; WATSON, J. D. "The complementary structure of deoxyribonucleic acid.". **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 223, n. 1152, p. 80-96, 1954.
- [105] SINGH, T. B.; SARICIFTCI, N. S.; GROTE, J. G. Bio-Organic Optoelectronic Devices Using DNA. **Organic Electronics**, v. 223, n., p. 189-212, 2010.
- [106] OHNO, H.; TAKIZAWA, N. Ion conductive and flexible DNA films. **Chemistry Letters**, v., n. 6, p. 642-643, 2000.