

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JOSÉ DE RIBAMAR MARTINS NETO

**Filmes eletrocromicos de WO_3 nanoestruturado:
Síntese, caracterização e funcionalização.**

Versão corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
22/07/2015

JOSÉ DE RIBAMAR MARTINS NETO

**Filmes eletrocromicos de WO₃ nanoestruturado:
Síntese, caracterização e funcionalização.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Ciências
Química*

Orientadora: Profa. Dra. Susana Inês de Córdoba Torresi

São Paulo
2015

José de Ribamar Martins Neto

“Filmes eletrocromicos de WO_3 nanoestruturado: Síntese, caracterização e funcionalização.”

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Aprovado em: 25/09/2015

Banca Examinadora

Assinatura: _____

Prof. Dr^a. Susana Inês Córdoba de Torresi

Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Prof. Dr. Mauro Bertotti

Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão

Instituto de Química – USP

Assinatura: _____

Prof. Dr^a. Claudia Longo

Universidade de Campinas – UNICAMP

Assinatura: _____

Prof. Dr. Wendel Andrade Alves

Universidade Federal do ABC – UFABC

Dedico este trabalho aos meus pais,
Alexandrina e Martins, que sempre foram
meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço à Prof.^a Susana Torresi pela acolhida, orientação, discussões e todo o apoio profissional e pessoal durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradecimento especial ao Prof^o Roger Mortimer (*in memoriam*) por toda ajuda, amizade e pelas valorosas discussões.

Agradeço também ao Professor Roberto Torresi pelas valorosas discussões e apoio.

Ao Prof. Marcio Vidotti (UFPR) pela utilização do equipamento para medidas de Raman e TEM e por ter sido um grande amigo durante todo este período.

Ao Dr. Vinícius Romero Gonçalves pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao pessoal da Central Analítica, da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação, do setor administrativo e de apoio do IQ-USP, por serem sempre atenciosos com nossos pedidos.

As agências financiadoras FAPESP (processo 2010 / 08043-2) e CAPES (processo Bex 02048 / 13-2) pela bolsa sanduíche concedida.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos e do IQ-USP.

Aos meus irmãos, Andréa e Anderson por todo o apoio e amizade.

E por fim, um agradecimento especial a Renata por todos os valiosos conselhos profissionais e pessoais durante este período e por tudo que representa para mim.

RESUMO

(Martins Neto, J. de R.) **Filmes eletrocromicos de WO₃ nanoestruturado: Síntese, caracterização e funcionalização.** 2015. 152p, Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta os resultados da síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de tungstênio (WO₃) obtidos por via ultrassônica em meio não aquoso. Esta técnica tem como vantagens o uso de pouco material e o tempo empregado. A caracterização das nanoestruturas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e no infravermelho, termogravimetria e difração de raios-X. A imobilização das nanoestruturas foi realizada em substratos condutores transparentes (ITO) por automontagem camadas por camadas (*LbL*) e deposição eletroforética (EPD). Foram efetuadas caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas com medidas *in situ* usando UV-Vis. Os resultados eletrocromicos demonstraram a estrutura nanométrica dos filmes obtidos, com parâmetros eletrocromicos como contraste óptico, tempo de resposta e eficiência eletrocromica típicos de sistemas nanoestruturados. Alguns aspectos relacionados com o uso de um líquido iônico prótico (PIL) foram mostrados, conferindo melhora na durabilidade dos filmes em relação ao eletrólito H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Com o objetivo de modular e incrementar a coloração dos filmes de WO₃, foi preparado um viológeno para imobilização superficial através de um grupo ancorador. Os filmes modificados foram investigados por espectroeletroquímica e coordenadas de cor. As coordenadas de cromaticidade foram obtidas por um colorímetro virtual baseado na convenção CIE 1931, dados de cromaticidade para as reações eletrocromicas dos filmes de WO₃ modificado são mostrados em espaços de cor.

Palavras-chave: Eletrocromismo, óxido de tungstênio, EPD, viológeno, Coordenadas de cromaticidade CIE.

ABSTRACT

(Martins Neto, J de R.) **Nanostructured WO₃ electrochromic film: Synthesis, characterization and functionalization.** 2015. 152p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work describes the synthesis and characterization of WO₃ nanoplates in a non-aqueous solvent using ultrasonic irradiation process. This method presents some advantages such as the small amount of reactants and time consumed. WO₃ nanoplates have been characterized by TEM and SEM microscopies, Raman and Infrared spectroscopies, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The nanostructured nanoplates were immobilized by electrostatic layer by layer and Electrophoretic Deposition (EPD) processes onto ITO substrates. Spectroelectrochemical experiments were carried out showing electrochromic performance of the WO₃ films such as optical density, response time and chromatic efficiency in a typical way for nanostructured films of WO₃. The results using a protic ionic liquid (PIL) as electrolyte, instead of H₂SO₄, showed improvement in cyclic durability. Cyclic voltammograms were combined with transmittance measurements for all films that undergo typical reversible electrochromic reaction. In order to modulate and improve the colorimetric changes, viologen molecules were prepared with an anchoring group for modifying the surface by the chemisorption of a monolayer. WO₃ films with viologen monolayer were investigated using Spectroelectrochemical and color coordinates analysis. A virtual colorimeter was applied for the accurate calculation of CIE 1931 xy color coordinates investigation during the electrochromic reaction of modified films.

Keywords: Electrochromism, tungsten oxide, EPD, Color coordinates CIE 1931.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIE – *Comission Internationale I'Éclairange*

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX – Difração de raios x

PAH – Polialilamina

PDDA – Cloreto de poli(dialildimetillamônio)

LbL – Automontagem camada-por-camada

Uv-vis – Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível

PIL – Líquido iônico prótico

MV – Metilviológeno

TGA – Análise termogravimétrica

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Uma introdução sobre eletrocromismo.....	15
1.2. Geração de cor.....	18
1.3. Introdução a cores e colorimetria.....	19
1.4. As cores e visão humana.....	20
1.5. Quantificando cores.....	23
1.6. Colorimetria e espaços de cor.....	24
1.7. Cálculo das coordenadas de cromaticidade.....	26
1.8. Tipos de materiais electrocrômicos.....	30
1.9. Alguns Parâmetros electrocrômicos.....	32
1.10. Dispositivos electrocrômicos.....	33
1.11. Aplicação de dispositivos electrocrômicos.....	35
1.11.1. Janelas Inteligentes e Energia.....	35
1.11.2. Espelhos retrovisores electrocrômicos.....	37
1.11.3. Janelas electrocrômicas em aviões.....	39
1.11.4. Displays.....	40
1.12. Materiais nanoestruturados em eletrocromismo.....	42
1.13. Aplicações de nanopartículas de WO_3 em eletrocromismo.....	44
1.14. Líquidos Iônicos.....	45
2. OBJETIVOS.....	47
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1 Reagentes.....	48
3.2 Eletrodeposição dos filmes de WO_3	48
3.3 Síntese das nanopartículas do óxido de tungstênio.....	49
3.4 Caracterização das nanopartículas.....	50
3.5 Caracterização Espectro-eletróquímica.....	51
3.6 Formação dos filmes nanoestruturados.....	51
3.7 Preparação do líquido iônico prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^-	52
3.8 Síntese do viológeno.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54

4.1	Filmes eletrodepositados.	54
4.2	Síntese a caracterização das nanopartículas.	57
4.4	Imobilização das nanopartículas por Layer-by-Layer.	65
4.5	Deposição eletroforética dos filmes.	71
4.6	Caracterização eletroquímica dos filmes.	77
4.7	Líquido iônico como eletrólito.	89
4.8	Preparação do Líquido Iônico Prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^-	89
4.9	Resultados usando PIL.	90
4.10	Espectroeletróquímica em PIL.	91
4.11	Síntese e modificação do filme com o viológeno.	103
4.12	Síntese e espectroeletróquímica do viológeno.	104
4.13	Modificação superficial dos filmes de WO_3	109
4.14	Propriedades eletrocromáticas e Coordenadas de Cromaticidade.	114
4.15	Cromaticidade dos filmes de WO_3	115
4.16	Resultados de cromaticidade para a redução do viológeno.	121
4.17	Cromaticidade dos filmes de WO_3 modificados com o viológeno dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridínio.	125
4.18	CONCLUSÕES.	133
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	135
6.3.	ANEXOS.	144
	SÚMULA CURRICULAR.	149

Lista de Figuras

Figura 1: Número de artigos publicados por ano contendo a palavra Electrochromic nos últimos 15 anos. Portal web of Science dia 22/06/15.	17
Figura 2: Número de patentes registradas nos últimos 15 anos com a palavra electrochromic. Portal web of science dia 22/06/15.	18
Figura 3: Observador padrão e observadores padrões 2° e 10°; Inserido um desenho da fôvea e as células receptoras. Figura retirada ref. [21].	22
Figura 4: Diagrama de cromaticidade típico (Espaço de cor) da convenção CIE 1931 2° observador padrão 1931.	25
Figura 5: Diagrama de cor CIELAB 1976. Adaptado ref [32].	26
Figura 6: Distribuição espectral CIE 1931 para o observador padrão, onde (a), (b) e (c) representam x, y, z respectivamente. Os dados usados foram retirados do CIE Technical Report Colorimetry [27].	28
Figura 7: Ilustrações esquemáticas de configurações de janelas eletrocromicas. Retirado ref [42]	34
Figura 8: Sequência de mudança de cor de uma janela inteligente fabricada pela Gesimat, GmbH, Alemanha (parte superior) ; Degrau de 60, 30 e 5% de transmitância, no Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) Berkeley – Califórnia (parte inferior).	37
Figura 9: Representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocromico.	38
Figura 10: Retrovisor eletrocromico com Gentex Night-Vision System.	39
Figura 11: (a) Janela eletrocromica instalada no Boeing Dreamliner, (b) Controle individual que permite ao passageiro controlar a quantidade de luz na cabine. (Figura retirada da referência [45], como cortesia da Gentex Corporation).	40
Figura 12: Display eletrocromico da Empresa portuguesa Ynvisible, [46].	41
Figura 13: Protótipo de óculos composto de materiais eletrocromicos.	41
Figura 14: Lentes eletrocromicas desenvolvidas pelo Instituto Tecnológico da Georgia (Atlanta, EUA) em parceria com a BASF Innovation Lab (Alemanha); Imagem mostra o estado reduzido em (a) e oxidado em (b).	42
Figura 15: Montagem de eletrodos eletrocromicos descritos por Cummins e col. [50]	43
Figura 16: Resposta eletrocromica e voltamograma cíclico do filme eletrodepositado de WO ₃ ; Eletrólito H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , comprimento de onda 633 nm. Eletrodos de Pt e Ag/AgCl usados como contra e referência.	56
Figura 17: TEM das nanopartículas de WO ₃ obtidas através da síntese ultrassônica.	60
Figura 18: DRX do pó de WO ₃ após processo de calcinação, rampa de aquecimento até a temperatura de 300°C.	61
Figura 19: Espectros de infravermelho do pó das nanopartículas: (a) depois do processo de calcinação a 300° por 1h e (b) antes do tratamento térmico.	62
Figura 20: Espectros de Raman do pó das nanopartículas após tratamento térmico.	63
Figura 21: Termogravimetria do pó das nanopartículas do óxido aquecidas ao ar.	63
Figura 22: (a) Espectros de absorbância do ITO modificado com varias bicamadas de PAH/WO ₃ por LbL, (b) Absorbância em 375 nm em função do número de bicamadas	67
Figura 23: Resposta eletrocromica e voltamograma cíclico do eletrodo nanoestruturado de WO ₃ modificado por LbL; Eletrólito H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , comprimento de onda 633 nm. Eletrodos de Pt e Ag/AgCl usados como contra e referência.	68
Figura 24: Imagens de MEV do eletrodo modificado por 10 Bicamadas de PAH/WO ₃ .	70
Figura 25: Ilustração de deposição eletroforética.	71
Figura 26: MEV dos filmes formados por EPD 300V cm ⁻¹ , tempo de deposição de 60s, magnificação de 20; 40; 50; 70; 100 e 150 mil vezes.	73

Figura 27: (a) Espectros de absorvância dispersão de nanopartículas de WO_3 em acetonitrila usada nas deposições dos filmes por EPD; (b) Acetonitrila usada nas deposições. _____	74
Figura 28: Espectros de absorvância “in situ” dos filmes montados por EPD através de campo elétrico de 100 a 400 $V\ cm^{-1}$ por 30s. Gráfico inserido com os valores da absorvância em comprimentos de onda de 350, 400 e 450 nm referentes aos espectros entre 100 e 400 $V\ cm^{-1}$. _____	75
Figura 29: Espectros de absorvância “in situ” dos filmes montados por EPD para tempos de 30, 60, 90, 120 e 180 segundos com campo elétrico de 200 $V\ cm^{-1}$. O gráfico inserido mostra os valores da absorvância no comprimento de onda de 350 nm retirado dos espectros assinalados pela seta. _____	76
Figura 30: Espectros “in situ” do filme de WO_3 depositado por EPD 200 $V\ cm^{-1}$ por 30s, utilizando Pt e Ag/AgCl como contra-eletrodo e referência, respectivamente. Para cada potencial aplicado era aguardado um tempo de repouso de 60 segundos para a obtenção do espectro. _____	78
Figura 31: Espectroeletrouímica “in situ” dos filmes de WO_3 depositados por EPD em vários potenciais; variação da transmitância a 633 nm; Em eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 20mV/s. _____	80
Figura 32: Variação da transmitância nos estados oxidados e reduzidos medidos a 1,0 V e -0,3 V respectivamente; para filmes depositados em diversos campos; eletrólito H_2SO_4 . _____	82
Figura 33: (a) Filmes de WO_3 depositados em vários tempos por EPD; variação da transmitância a 633 nm; Eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 20 mV/s. _____	83
Figura 34: Variação da transmitância nos estados oxidados e reduzidos medidos a 1V e -0.3V respectivamente; para filmes depositados em diversos tempos de deposição; eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . _____	84
Figura 35: Determinação da durabilidade do eletrodo modificado por filme de nanopartículas de WO_3 , para a coloração foi aplicado um potencial de redução de -0,3 V e de 1 V para a descoloração. Eletrólito: H_2SO_4 1 mol L^{-1} . _____	86
Figura 36: Relação entre a derivada da variação da transmitância (633 nm) e da corrente elétrica em função do potencial aplicado, para um filme de WO_3 depositado por EPD 200V cm^{-1} por 60 segundos, $v = 2\ mV\ s^{-1}$, eletrólito: H_2SO_4 1 mol L^{-1} . _____	88
Figura 37: Espectro de absorvância do líquido iônico prótico preparado. _____	91
Figura 38: Comparação entre espectroeletrouímicas em meio ácido e líquido iônico, as velocidades de varreduras foram 20 mV/s _____	92
Figura 39: Relação entre a derivada da variação da absorvância (em 633 nm) em função do tempo e do potencial aplicado, em PIL, $v = 2\ mV\ s^{-1}$. _____	93
Figura 40: Voltamogramas cíclicos e variação da transmitância para várias velocidades de varredura; Filme de WO_3 depositado por EPD 200 $V\ cm^{-1}$ por 60s; variação da transmitância a 670 nm; Eletrólito MPyrBF ₄ , velocidade de varredura de 5 ; 10 ; 25 ; 50 e 100 mV/s. _____	95
Figura 41: Gráfico da absorvância em função da densidade de carga do filme de WO_3 EPD 200V cm^{-1} eletrólito ácido (-○-) e em PIL (-●-). Absorvância medida em 633 nm, corrente catódica de 0,25 mA cm^{-1} . _____	96
Figura 42: Espectroeletrouímicas do 1º e 500º ciclos por voltametria cíclica em líquido iônico de filme depositado por EPD 200V cm^{-1} por 60s, velocidades de varreduras de 20 mV/s. _____	98
Figura 43: Relação entre as cargas anódicas (oxidação) e catódicas (redução) durante os ciclos de voltametria cíclica em líquido iônico. _____	99
Figura 44: Variação da transmitância por cronoamperometria para filmes de WO_3 em (a) 1.0 mol L^{-1} H_2SO_4 e (b) Eletrólito PIL [MPyr][BF ₄]. Ciclos de 120 segundos cada e $\lambda = 633\ nm$. _____	100
Figura 45: Espectros de absorvância do eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} usado durante a voltametria cíclica do filme de WO_3 . Espectros foram tirados antes e depois da dissolução do filme. _____	102
Figura 46: Estruturas das moléculas de viológeno substituído. _____	104
Figura 47: Esquema da síntese do viológeno bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio; (a) Refluxo em H_2O , 80°C; (b) Refluxo em HCl 50%, 80°C. _____	105

<i>Figura 48: Voltametria cíclica da solução de viológeno 0,02 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ sobre ITO. Velocidade de varredura 20 mV s⁻¹, solução deaerada com N₂ por 10 min.</i>	106
<i>Figura 49: Espectros de absorvância da solução do dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4,4'-bipiridíneo (2 mmol L⁻¹) em KCl 1.0 mol L⁻¹. Potenciais de 0.4 V → - 0.8 V vs Ag/AgCl (3.0 mol L⁻¹ KCl). As setas indicam a direção da reação eletrocrômica.</i>	108
<i>Figura 50. Espectros de absorção do filme de WO₃ e WO₃/vio (modificado com viológeno dicloreto de bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio); eletrólito LiClO₄/PC 0,5 mol L⁻¹; potencias variando de 0,3 a -0,8V (vs. Ag/Ag⁺) (a) reação de redução e (b) reação de oxidação).</i>	110
<i>Figura 51: Fotografia dos filmes reduzidos.</i>	111
<i>Figura 52: Comparação usando voltametria cíclica em LiClO₄/PC do: (---) Filme de WO₃ sem modificação. (—) Filme de WO₃ modificado com o bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio . Velocidade de varredura 10 mV/s em LiClO₄/PC.</i>	112
<i>Figura 53: Processos faradaicos e de difusão no filme WO₃/Vio.</i>	113
<i>Figura 54: Espectros de UV-vis dos filmes de WO₃ nanoestruturados, em eletrólito 0.5 mol L⁻¹ LiClO₄/PC. Faixa de potencial de 0,3 →0,8→0,5V vs Ag/Ag⁺, velocidade varredura 10 mV/s.</i>	116
<i>Figura 55: Coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 para o filme de WO₃ nanoestruturado.</i>	119
<i>Figura 56: Lumograma Cíclico dos dados da luminância relativa CIE 1931 no filme de WO₃ durante voltametria cíclica em eletrólito 0,5 mol L⁻¹ LiClO₄/PC.</i>	121
<i>Figura 57: (a) Coordenadas de cromaticidade no espaço de cor CIE 1931 xy para redução da solução do viológeno. (b) Coordenadas ampliadas do gráfico.</i>	122
<i>Figura 58: CIELAB 1976 *a*b para a solução do viológeno.</i>	123
<i>Figura 59: Diagrama de cromaticidade para a reação eletrocrômica dos filmes de WO₃ e WO₃/viológeno. Dados retirados dos espectros de absorvância da reação eletrocrômica na figura 50.</i>	126
<i>Figura 60: Resultados de Luminância do filme de WO₃ e do filme de WO₃ modificado.</i>	127
<i>Figura 61: Coordenadas de cromaticidade CIELAB 1976 para os filmes de WO₃ e WO₃/viológeno.</i>	128
<i>Figura 62: Espectros de Uv-vis do filme de WO₃/viológeno durante cronoamperometria com passos de potencial de 1,0 V →0,8 V. Eletrólito LiClO₄/PC 0,5 mol L⁻¹.</i>	130
<i>Figura 63: Valores de absorvância para os filme de WO₃/viológeno obtidos por passos de potencial de 1,0V →0,8V, (60 s cada). Valores para três comprimentos de onda (390, 630 e 810 nm); Na parte superior de cada gráfico estão os valores para o estado oxidado e na parte inferior para o estado reduzido dos filme.</i>	131

1. Introdução.

1.1. Uma introdução sobre eletrocromismo.

Um dos primeiro exemplos do uso do termo eletrocromismo foi dado por Platt (1961) [1] onde o autor afirmou: “*Considerações teóricas sugerem que os espectros de absorção e emissão de certos corantes podem ser deslocados em algumas centenas de Angstroms por aplicação de um campo elétrico forte. Este efeito pode ser chamado de eletrocromismo*”. Na época o termo foi sugerido em analogia aos processos de termocromismo e fotocromismo que já eram conhecidos, estes outros processos relacionam mudanças de cor às variações de temperatura e luz. Uma definição de eletrocromismo muito aceita foi dada por Monk e colaboradores que é: “*Eletrocromismo é uma mudança, evocação, ou descoloração, de cores como um resultado tanto de um processo de transferência eletrônica (redox) como por potencial elétrico*” [2], tal definição abrange muito bem os materiais com mudanças ópticas na região do visível. Antes disso, o processo de mudança de coloração já havia sido notado por Berzelius em 1815, onde foi relatada a mudança de coloração do WO_3 amorfo (amarelado) perante fluxo de gás hidrogênio [3]. Anos depois, Wholer [4] ampliou estes estudos à reação de redução química com o sódio metálico.

Já durante o século 20, no ano de 1930, Kobosew e Nekrassow [5] demonstraram a mudança de cor de um sólido envolvendo uma reação eletroquímica. O sólido em questão era o WO_3 . Anos depois, o trabalho de Brim e colaboradores ampliou os estudos de Kobosew e Nekrasow, onde os efeitos reversíveis do bronze de tungstênio Na_xWO_3 foram investigados em soluções ácidas.

Um trabalho muito importante nesta área foi publicado em 1969 por Deb [6] quando o conceito de dispositivos eletrocromicos começou a ser introduzido usando os conceitos e características usados atualmente. Neste trabalho, foram relatadas as propriedades ópticas de filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente sobre eletrodos de quartzo, que quando submetidos a uma diferença de potencial 10^4 V cm^{-1} produziram coloração azul. Foi descrito o efeito eletrocromico sobre o filme de WO_3 exposto ao ar, sugerindo que o balanço de cargas na formação do bronze foi possível devido à presença de água de adsorção na superfície do óxido.

Atualmente eletrocromismo pode ser definido como um fenômeno observado em materiais que exibem mudanças na coloração durante uma reação sob um potencial elétrico aplicado. Desde a primeira aparição do termo eletrocromismo em 1951, materiais eletrocromicos e suas aplicações em dispositivos vêm sendo largamente investigadas.

Historicamente, as janelas eletrocromicas foram a principal aplicação comercial que motivou os estudos iniciais sobre eletrocromismo. Na próxima seção discutiremos com mais detalhes estes dispositivos.

Dentre os materiais mais estudados em eletrocromismo, podemos citar os filmes de metais de transição, compostos de coordenação, polímeros condutores e viológeno. A tecnologia do eletrocromismo é de grande interesse em outras áreas além das janelas inteligentes, como no setor automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, entre outros que possibilitam grandes investimentos em tecnologia.

Utilizando a base de dados do *web of science* podemos comprovar o grande interesse em pesquisa científica relacionada aos materiais eletrocromicos. A Figura 1 mostra o gráfico que relaciona os números de publicações nos últimos 15 anos.

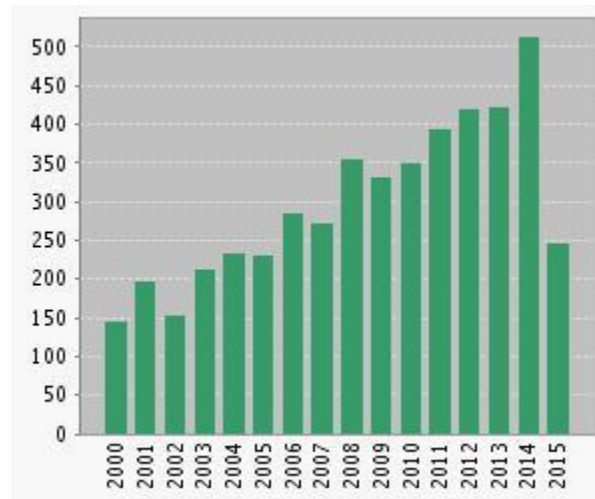


Figura 1: Número de artigos publicados por ano contendo a palavra *Eletrochromic* nos últimos 15 anos. Portal web of Science dia 22/06/15.

O crescente número de publicações é justificado pelo crescente interesse de empresas de tecnologia. Em um estudo recente publicado, existe uma estimativa de crescimento do mercado de dispositivos eletrocromáticos de mais de 12% anuais no período entre os anos de 2014 e 2020 [7].

Já o número de patentes publicadas com a palavra *electrochromic* nos últimos 15 anos é mostrado na Figura 2. Os dados foram obtidos no portal *Web of Science* (www.webofknowledge.com).

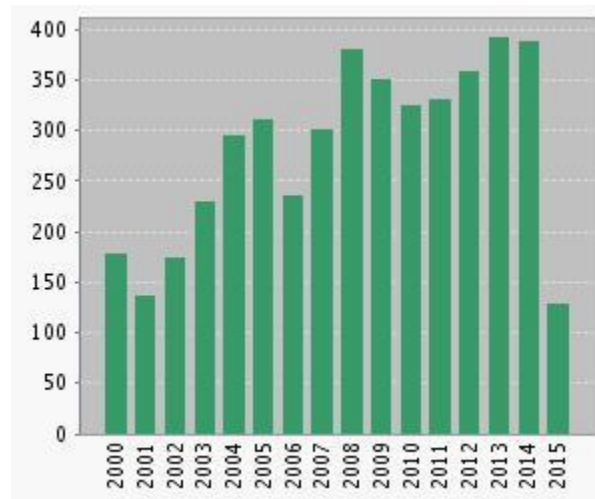


Figura 2: Número de patentes registradas nos últimos 15 anos com a palavra *electrochromic*. Portal web of science dia 22/06/15.

Dentre as companhias e organizações que mais se destacam na pesquisa, publicações de patentes, desenvolvimento e comercialização envolvendo tecnologia eletrocromica podemos destacar: SAGE *Electrochromics* (EUA) [8], *E-Control-Glass* (EUA) [9], *Gentex Corporation* (EUA) [10], *Saint Gobain Sekurit* (França) [11], *ChromoGenics* (Suécia) [12] e *Gesimat* (EUA) [13].

Na próxima parte descreveremos algumas características dos materiais eletrocromicos e a importância destas no estudo e desenvolvimento de novos materiais.

1.2. Geração de cor

Os materiais que produzem cor podem ser chamados de cromóforos, e são capazes de alterar suas propriedades ópticas quando recebem algum estímulo externo. A cor é resultado da absorção de fótons em uma região do espectro de absorção, onde a cor vista é complementar a cor absorvida. Os materiais eletrocromicos podem mudar de cor

reversivelmente perante uma reação de oxidação ou redução, seja de transparente para colorido, ou uma mudança entre cores onde centros de cores podem ser formados nestes materiais. A absorção de luz permite que elétrons sejam promovidos a estados de energia mais energéticos. O comprimento de onda da luz absorvida está relacionado com a magnitude do gap de energia entre esses níveis de acordo com a relação de Planck:

$$E_g = h\nu = hc / \lambda \quad (\text{Equação 1})$$

Onde ν é a frequência, h é a constante de Planck, λ é o comprimento de onda da radiação e c é a velocidade da luz no vácuo. Os valores de E_g estão relacionados com os valores de comprimento de onda máximos de absorção, sendo estes comprimentos de onda os principais responsáveis pela coloração do material. Os materiais eletrocromicos sofrem mudanças no espectro durante a reação, conseqüentemente é esperado que diferentes estados de oxidação apresentem transições espectroscópicas distintas.

1.3. Introdução a cores e colorimetria.

A pesquisa de novos dispositivos eletrocromicos comerciais tem progredido significativamente. As publicações e patentes usam os atuais parâmetros eletrocromicos quantificáveis (que serão discutidos em 1.10), com o objetivo de comparar diferentes materiais e dispositivos. Esses parâmetros podem ser usados para identificar novos materiais para aplicações comerciais. As medidas quantitativas da variação de cor, assim como a escolha de uma cor específica, são de extrema importância. Como consequência, o desenvolvimento de um método de colorimetria (medição da cor), que permita uma descrição quantitativa da cor como detectada pelo olho humano tem recebido especial atenção [14]. O ato de quantificar ou comparar duas cores pode ser bastante complicado, tendo em vista que é um processo subjetivo, onde duas pessoas podem ter opiniões bem

distintas [14]. Em colorimetria, podemos obter uma descrição numérica da cor medindo a sensibilidade do olho humano à luz na região do espectro visível. Neste caso, a cor pode ser descrita por três características: a localização no espectro, ou seja, o comprimento de onda relacionado com a cor que enxergamos, popularmente conhecido como tonalidade; a segunda característica é a saturação ou intensidade que está relacionado ao nível de branco/preto; e a terceira característica, a luminância da cor, que fornece informações sobre a transparência percebida de uma amostra ao longo de todo o visível e é referido como luminosidade ou brilho.

1.4. As cores e visão humana.

A cor de um objeto é definida por propriedades físicas, como por exemplo, a cor de um cromóforo depende da energia de band-gap dos orbitais eletrônicos envolvidos [15]. Entretanto, quando vista por um observador, a cor também depende de como os olhos e cérebros humanos recebem tal informação, o que influencia as percepções individuais de colorações. Quando enxergamos, a luz entra nos olhos pela córnea, passando pelo cristalino e pela retina. A quantidade de luz que adentra os olhos depende do tamanho da pupila. A luz sofre difração para diferentes áreas da retina pelo cristalino e uma parte da luz é enviada à mácula, que é a área responsável pela visão central [16,17, 18].

A retina do olho é constituída por camadas: a camada retinal contendo as células fotoreceptoras (células cônicas e bastonetes); camada intermediária contendo células horizontais e amacrinas que transportam informações de uma para várias células retiniais; e camada de células ganglionares que processam as informações coletadas nas camadas intermediárias e transmitem para o cérebro [17,18]. As células receptoras de luz estão

localizadas na parte inferior do conjunto de camadas, ou seja, a luz deve passar primeiro por todas as camadas superiores para chegar nestas células.

A visualização de cores é tipicamente limitada a 40° do eixo ocular. A área fora desta região é monocromática e predominantemente usada para detecção de movimentos [19]. Dentro da faixa de 40° (perpendicular à mácula), a habilidade de ver detalhes e cores aumenta. O ponto onde a maior concentração de células cônicas e bastonetes são encontrados é chamado de fóvea (encontrado a cerca de 4° do eixo ocular).

A Figura 3 ilustra um esquema de como podemos padronizar o campo visual em função das duas áreas da retina: a fóvea e os bastonetes. Como citado anteriormente, na parte mais externa da fóvea, a acuidade visual é comprometida pela quantidade de cones, o que torna a padronização de um observador muito importante. Para tanto se toma a distância (d) do olho ao plano de visão e medem-se dois ângulos: 2° e 10° graus. A primeira padronização foi criada em 1931 com o observador padrão dois graus (2°) e em 1964, uma nova padronização foi realizada com o observador padrão dez graus (10°), diferenciados pelo diâmetro dos cones de visão [14, 20]. O diâmetro definido pela base do cone formado é o campo visual do observador padrão.

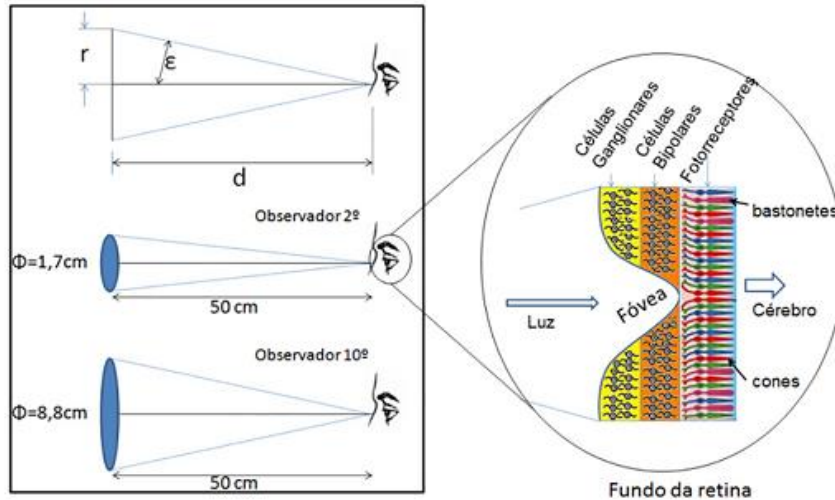


Figura 3: Observador padrão e observadores padrões 2° e 10°; Inserido um desenho da fóvea e as células receptoras. Figura retirada ref. [21].

A escolha do tipo do observador depende do tamanho e distância entre o observador e o objeto, já que a percepção de cor por parte do olho humano muda de acordo com o ângulo de visão e tamanho do objeto. Por exemplo, o observador padrão 2° deve ser usado para visualizar objetos com ângulo entre 1° e 4° e o observador padrão 10° para visualizar objetos com ângulos maiores que 4°.

Uma vez entendida como a cor é percebida pelo olho humano, vamos discutir como a cor é formada. Cor é uma propriedade física resultado de vários efeitos. De acordo com Nassau [15] existem “quinze causas da cor”, onde podemos destacar aquelas relacionadas ao eletrocromismo que são três: transições de orbital molecular, transferência eletrônica e dopagem/ativação de semicondutores. São estes três mecanismos responsáveis por gerar cor que iremos discutir nas próximas seções.

1.5. Quantificando cores

Percepção de cores é um fenômeno subjetivo que pode ser caracterizado em várias formas. A luz visível é uma radiação eletromagnética entre 300-780 nm, os materiais podem apresentar diferentes cores dependendo de qual comprimento de onda eles absorvem em luz branca, que é o termo usado para descrever a soma de todos os comprimentos de onda combinados [18,22].

Os materiais que exibem cores reflectivas absorvem em todos os comprimentos de onda do espectro visível (luz branca). Conseqüentemente, a luz refletida representa a cor vista de maneira complementar, por exemplo, se a luz vermelha é absorvida então a luz azul é observada. Levando em consideração a Teoria de cores, duas cores são ditas complementares se possuem valores de tonalidades opostos e se misturadas em determinada proporções produzem outra cor neutra (exemplo: cinza, branco ou preto). Algumas cores são produzidas por uma combinação de diferentes valores de absorbância em diferentes comprimentos de onda. Estes valores de absorbância podem ser medidos usando um espectrofotômetro. Um esforço significativo tem sido feito para o desenvolvimento de métodos colorimétricos que permitam a descrição quantitativa da cor como percebida pelo olho humano.

Medidores de cor podem ser encontrados para uso, estes equipamentos podem medir: distribuição espectral, luminância, cromaticidade e temperaturas relacionadas à cores [22]. Vários grupos de pesquisa vêm utilizando estes aparelhos na tentativa de caracterizar materiais eletrocromicos [23,24,25].

Um exemplo de aparelho usado para medir cor é colorímetro Minolta CS-100. Este aparelho é capaz de fornecer coordenadas de cromaticidade ao ser apontado diretamente ao material a ser analisado, dando valores de cor bem definidos, permitindo uma leitura direta

facilitando a comparação entre cores diferentes. Este aparelho opera usando a luz emitida pela superfície do material na conversão em valores de cromaticidade, estes valores atendem os parâmetros da *Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)* observador padrão 2° CIE 1931 [22,26]. O colorímetro Minolta CS-100 é capaz de medir luminância, o parâmetro Y (que é medido como a quantidade de luz transmitida através, ou refletida, por um dado objeto em relação a um padrão conhecido) e coordenadas de cromaticidade xy (que são obtidas e representadas como coordenadas numéricas do gráfico cartesiano de cores no espaço) [27]. Espaços de cor são definidos como áreas geométricas 2D ou 3D que contém todas as cores possíveis identificadas por coordenadas. [28,29, 30].

1.6. Colorimetria e espaços de cor

O processo de quantificar a cor é muito complexo, principalmente porque definir uma cor é um processo muito subjetivo. Porém, sabemos que as cores podem ser descritas usando três diferentes propriedades inerentes que são: matiz, saturação e luminância. O matiz está relacionado com o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$). Termos que definem cores como vermelho ou azul são usados para descrever o matiz de uma cor. Saturação pode ser entendida como a diferença entre o matiz de uma cor e a cor branca, descrevendo os níveis de cor branca ou preta na cor em questão. A luminância mede o brilho de uma cor, que é a quantidade de luz que atravessa ou é emitida por um objeto em um determinado ângulo [2].

O primeiro espaço de cor surgiu em 1931 com o objetivo de criar um sistema internacional com parâmetros para comparar diferentes cores. Os resultados de cromaticidade são mostrados no espaço de cor levando em consideração as funções de cor , a fonte de iluminação e distribuição espectral [31]. Esses parâmetros produzem (via

operações matemáticas) coordenadas de cromaticidade para um dado espaço de cor. O espaço de cor CIE 1931 2º observador padrão é mostrado na Figura 4.

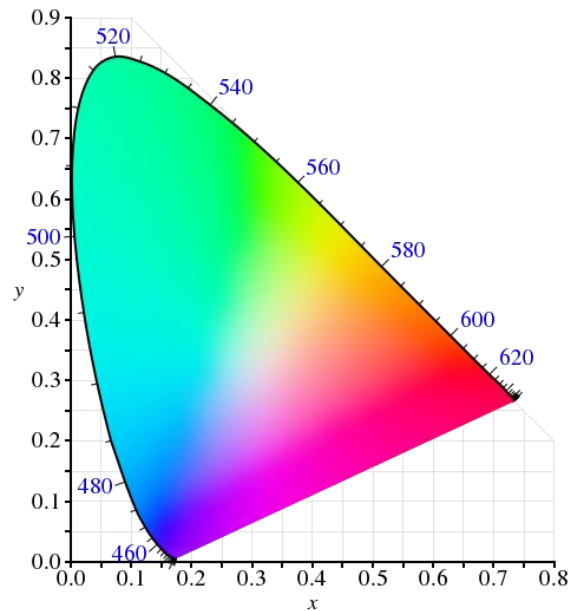


Figura 4: Diagrama de cromaticidade típico (Espaço de cor) da convenção CIE 1931 2º observador padrão 1931.

A linha cheia curvada na figura 4 é conhecida como *spectral locus*. As coordenadas de cromaticidade para as cores mais saturadas se posicionam na linha espectral (comprimentos de luz na região do visível) [26].

Desde 1931, houve grandes avanços na teoria de cores e espaços de cor, dentre estes, destaca-se o espaço de cor CIELAB 1976 ($L^*a^*b^*$), onde a^* e b^* substituí o x e y ; e L^* representa o valor luminância. O surgimento de mais parâmetros sugere algumas vantagens do CIELAB 1976 perante os anteriores. Por exemplo, o CIELAB representa um espaço de cor uniforme, onde a distância entre dois pontos quaisquer no diagrama

representa mudanças equivalentes na cor percebida. Já o CIE 1931 não apresentava tal uniformidade ao comparar as distâncias entre pontos. A Figura 5 mostra o espaço de cor CIELAB, onde podemos perceber a distribuição das cores em função dos eixos L , a^* e b^* .

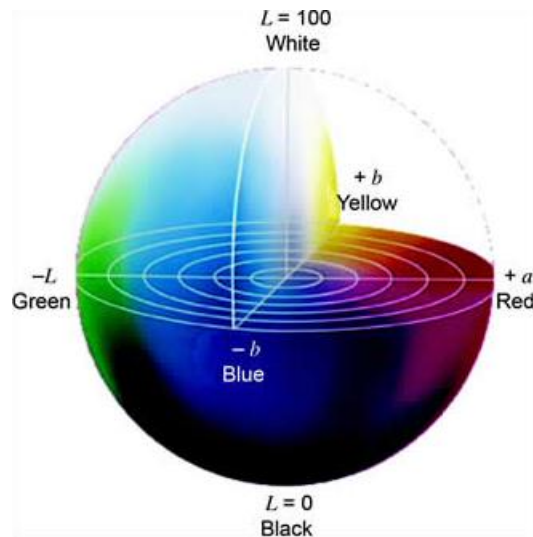


Figura 5: Diagrama de cor CIELAB 1976. Adaptado ref [32].

O uso dos padrões de cor, com toda a parte matemática envolvendo os cálculos das coordenadas será discutida brevemente em seguida. O uso de um colorímetro virtual será discutido e os resultados apresentados em diagramas de cor na parte de resultados e discussões.

1.7. Cálculo das coordenadas de cromaticidade

Nos últimos 15 anos, vários estudos em eletrocromismo buscaram por novas formas de quantificar as mudanças de coloração dos materiais eletrocromicos [24, 23,33]. Embora a espectroscopia de UV-vis seja uma ferramenta poderosa, as informações fornecidas são

objetivas e geram dúvidas em como essas mudanças são percebidas pelo olho humano. Principalmente em termos de tonalidade, saturação e luminância. Na tentativa de contornar estas limitações, o uso de colorímetro tornou-se uma opção para a medida dos valores triestímulos X, Y e Z. Estes valores podem ser entendidos como as intensidades da luz vermelha, azul e verde necessárias para mimetizar os efeitos de uma cor sob a retina [34]. Muitos trabalhos foram publicados introduzindo a colorimetria in situ através de um colorímetro comercial portátil como método de caracterização de materiais eletrocromáticos [35, 36, 37].

Para o cálculo das coordenadas de cromaticidade através dos dados dos espectros de absorbância UV-vis, faz-se necessário a obtenção de dados numéricos que representem a resposta cromática obtidas pelas células cônicas presentes no olho humano. Estes dados são conhecidos como distribuição espectrais da cor (ou funções espectrais; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z}), e podem ser entendidas como a resposta dos softwares presentes em colorímetros comerciais que representam os valores triestímulos X, Y e Z para o observador padrão. A Figura 6 mostra como as distribuições espectrais \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} estão relacionadas aos receptores de cores vermelho, verde e azul do olho humano.

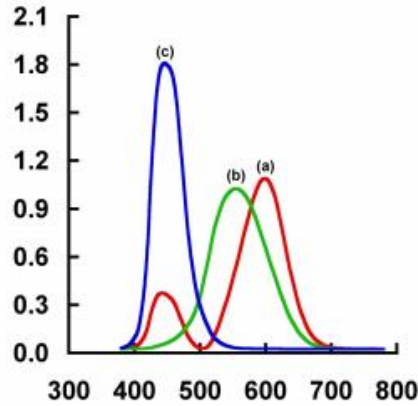


Figura 6: Distribuição espectral CIE 1931 para o observador padrão, onde (a), (b) e (c) representam \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} respectivamente. Os dados usados foram retirados do CIE Technical Report Colorimetry [27].

A relação matemática entre os valores triestímulos X, Y e Z e as distribuições espectrais de cor \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} para CIE 2º observador padrão são dadas por:

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Equação 2})$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Equação 3})$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Equação 4})$$

Onde $I(\lambda)$ é a distribuição espectral normalizada e λ é o comprimento de onda.

Com o objetivo de processar essas informações usando uma planilha, essas equações foram reescritas obtendo as seguintes novas expressões:

$$x = \sum_{\lambda} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{Equação 5})$$

$$y = \sum_{\lambda} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{Equação 6})$$

$$z = \sum_{\lambda} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{Equação 7})$$

A distribuição espectral normalizada da amostra $I(\lambda)$ está relacionada com a distribuição não-normalizada da amostra $\Phi(\lambda)$ através da equação:

$$I(\lambda) = k\Phi(\lambda) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde a constante de normalização k pode ser calculada pela expressão:

$$k = \frac{1}{\sum_{\lambda} \Phi(\lambda)\Delta\lambda} \quad (\text{Equação 9})$$

A definição dos valores da distribuição espectral não normalizada $\Phi(\lambda)$ depende da natureza da luz analisada, sendo observada por reflectância ou transmitância. Se for observada por reflectância, então teremos:

$$\Phi_R(\lambda) = \rho(\lambda)S(\lambda) \quad (\text{Equação 10})$$

E se for por transmitância teremos:

$$\Phi_T(\lambda) = \tau(\lambda)S(\lambda) \quad (\text{Equação 11})$$

Nas equações acima, as variável $\rho(\lambda)$ representa o espectro de reflectância ideal, $\tau(\lambda)$ representa o de transmitância, e $S(\lambda)$ é a distribuição espectral da fonte de luz. Se $S(\lambda) = 1$, a fonte de luz em questão será ideal, ou seja, a fonte terá a mesma intensidade de sinal em todos os comprimentos de onda. Apesar da possibilidade de calcularmos as coordenadas de cromaticidade usando os espectros de reflectância, os materiais eletrocromicos discutidos na literatura são mostrados em sua maioria com transmitância (Equação 11) [38, 39, 40].

A partir dos resultados experimentais de reflectância ou transmitância, e a distribuição espectral da fonte de luz é possível a obtenção dos valores de triestímulos X, Y e Z. Que podem ser convertidos em coordenadas de cromaticidade pelas equações 12-14

abaixo. Desta forma obtemos os dados que possibilitam representar a cor em gráficos bidimensionais 2D convertidos em valores de coordenadas x,y,z .

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 12})$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 13})$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 14})$$

Nota-se que para todas as cores $x+y+z = 1$.

O fator de luminância Y_L é definido como uma razão entre a luminância da amostra (Y) e a luminância padrão sob as mesmas condições (Y_0).

$$Y_L = \frac{Y}{Y_0} \quad (\text{Equação 15})$$

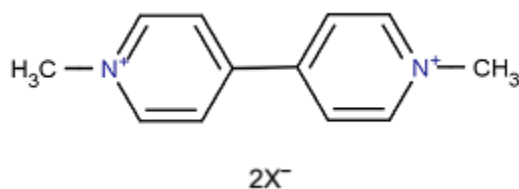
Para a obtenção dos dados de coordenadas de cromaticidade faz-se necessário o uso dos dados de transmitância obtidos nos experimentos de espectroeletróquímica, estes dados são colocados na planilha (colorímetro virtual) que realiza uma sequência de cálculos e operações fornecendo ao final os dados de cromaticidade CIE e luminância. [39].

1.8. Tipos de materiais electrocrômicos.

Neste trabalho usaremos um sistema de classificação desenvolvido por Chang *et al.* [41], onde temos uma distinção dos materiais electrocrômicos com base na solubilidade em cada estado redox. Podemos dividir os materiais electrocrômicos em três categorias: tipo I, II e III. Os materiais electrocrômicos do tipo I são solúveis, em um dado eletrólito qualquer, nos dois estados de oxidação (oxidado e reduzido). Por exemplo, o viológeno 1,1-dimetil-4,4-bipiridínio [Tipo I: metil-viológeno (MV)] que sofre redução segundo a reação 1 descrita.



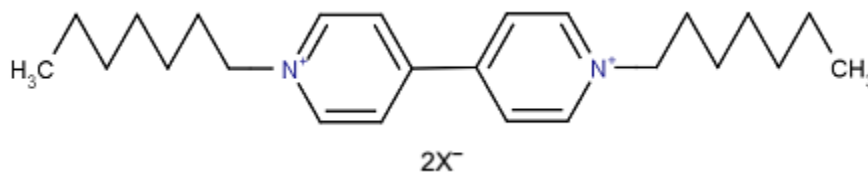
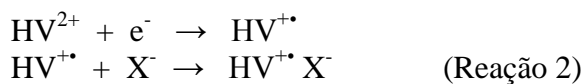
Incolor Azul



Tipo I: Metil Viológeno (MV).

Uma aplicação comum deste tipo de material é em espelhos retrovisores de carros, como veremos adiante em aplicações comerciais.

Os materiais do Tipo II são solúveis em apenas um dos estados redox, mas formam um filme sólido sobre a superfície do eletrodo após a transferência de elétrons. Um exemplo é o 1,1-bis(heptil)-4,4-bipiridílio [heptil viológeno (HV)] em eletrólito aquoso, que é amarelado em solução mas forma um filme de coloração azul intensa ao ser reduzido. Um esquema desta reação é mostrado a seguir na reação 2. Outro exemplo são os metais que sofrem eletrodeposição reversível.



Tipo II: Heptil viológeno

Já para os materiais eletrocromicos do tipo III, como o óxido de tungstênio (WO_3), viológenos poliméricos, polímeros condutores e metalopolímeros, ambos ou todos estados redox são sólidos. Esses materiais geralmente são estudados como filmes finos sobre superfície de eletrodos sólidos. Uma característica interessante dos tipos II e III é que uma vez que a reação redox acontece, nenhuma outra injeção de carga se faz necessária para manter a reação eletrocromica no novo estado redox. Em contraste, os materiais do tipo I dependem da difusão do produto gerado eletroquimicamente na superfície do eletrodo para o seio da solução, e é necessário manter a corrente ou potencial durante a reação eletrocromica.

1.9. Alguns Parâmetros eletrocromicos.

Existem alguns parâmetros que permitem medir o desempenho de um sistema eletrocromico visando identificar o potencial destes materiais em aplicações comerciais. A avaliação deles depende da finalidade comercial a que se destinam, os parâmetros mais utilizados são: eficiência eletrocromica, contraste ótico (variação de transmitância), tempo de resposta, ciclabilidade (durabilidade) e efeito memória. Estes são descritos a seguir.

A eficiência eletrocromica (η) é definida como a variação de absorbância (ΔA) em relação a carga elétrica (Q), por unidade de área, como mostrada na equação 4. A unidade da eficiência eletrocromica é $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, e deve ser informado a que comprimento de onda (λ) foi determinada.

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta A}{Q} \quad (\text{Equação 16})$$

A medida do desempenho de um material eletrocromico deve ser analisada juntamente com a variação de contraste apresentada (ΔA), pois é possível se encontrar

materiais com valor alto de eficiência eletrocromica com baixos valores de contraste, que não é interessante do ponto de vista comercial.

O tempo necessário para que o material mude sua cor é chamado de tempo de resposta eletrocromico, representado pelo símbolo (τ). Podem ser encontrados materiais com tempo de resposta na ordem de segundos ou até de minutos. Por exemplo, em dispositivos comerciais de grande área, como janelas inteligentes, tempos de resposta da ordem de minutos podem ser encontrados. Não existe um padrão que define como calcular o tempo de resposta, sendo muito aceito o tempo necessário para 90% da mudança total de cor.

Efeito memória é a fração (expressa em porcentagem) da coloração formada durante a reação eletrocromica que retorna a cor inicial espontaneamente após certo tempo. Para alguns dispositivos eletrocromicos, quanto menor for este número mais eficiente é o dispositivo. Para materiais do tipo I o efeito memória é muito baixo, devido à solubilidade deles mesmo quando formam o cátion radical. Já os do tipo II e III possuem valores altos, já que não perdem coloração por efeito de difusão das espécies no eletrólito.

Ciclabilidade (ou durabilidade) é uma propriedade muito importante para aplicações comerciais, esta propriedade define o número mínimo de ciclos reversíveis de reação eletrocromica que o material suporta sem significativa degradação.

1.10. Dispositivos eletrocromicos

Os dispositivos podem ser divididos em três áreas de aplicações: janelas eletrocromicas, espelhos retrovisores e displays. Sendo que a disposição de eletrodos pode variar de três diferentes formas: (i) bateria, (ii) solução e (iii) híbrida. Na Figura 7 temos um esquema da configuração destes eletrodos.

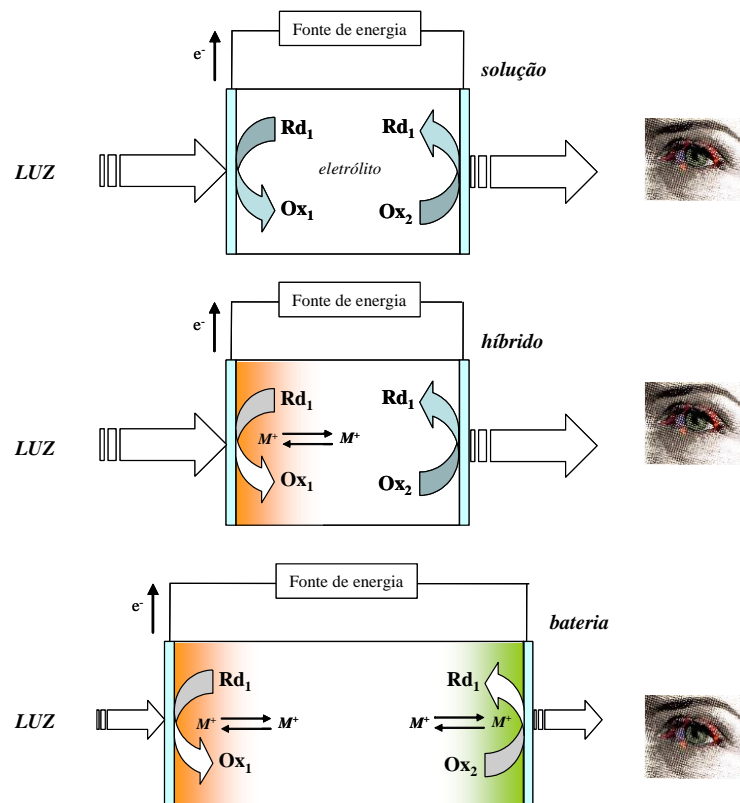


Figura 7: Ilustrações esquemáticas de configurações de janelas electrocrômicas. Retirado ref [42]

Na configuração do tipo solução, o material electrocrômico encontra-se dissolvido no eletrólito enquanto que na configuração do tipo híbrida, o material electrocrômico está adsorvido sobre o eletrodo de trabalho, sendo que os íons necessários para a intercalação estão geralmente dissolvidos no eletrólito. Já na configuração do tipo bateria, ocorre a modificação dos dois eletrodos (trabalho e contra-eletrodo) com materiais electrocrômicos, visando dispositivos com melhor eficiência electrocrômica ou com modulação de cores.

1.11. Aplicação de dispositivos eletrocromáticos

Quanto à aplicação dos materiais eletrocromáticos, estes podem se dividir em três categorias que diferem quanto ao modo de operação: dispositivos eletrocromáticos que operam por transmissão como as janelas inteligentes, por reflexão como os espelhos retrovisores ou por emissão como os displays eletrocromáticos. Nesta seção apresentaremos as aplicações mais comuns de dispositivos eletrocromáticos.

1.11.1. Janelas Inteligentes e Energia

O desenvolvimento de novas tecnologias para controlar o fluxo de luz solar e luminosidade, assim como o gasto energético para condicionar a temperatura dos prédios são os grandes desafios da utilização das janelas inteligentes. Uma grande parte da energia consumida no mundo é usada para aquecimento, arrefecimento e iluminação de prédios. Somente os EUA gastam cerca de 25,3 bilhões de dólares por ano com condicionamento do ar. A principal razão para valores tão altos é que as janelas tradicionais permitem a entrada de uma grande quantidade de luz solar. Nos últimos anos, uma nova classe de janelas tem recebido especial atenção por buscar maior eficiência energética em edifícios. As janelas inteligentes são janelas capazes de mudar suas características ópticas (transmitância) de acordo com as condições externas de luz. Em algumas construções a entrada de luz exterior é controlada pela presença de pessoas no interior da sala, mesmo quando o ambiente estiver vazio o dispositivo pode controlar a irradiação solar através do vidro. Do ponto de vista da sustentabilidade e redução de impactos ambientais, o uso das janelas inteligentes possibilita a redução de energia gasta com aquecimento, arrefecimento e iluminação elétrica [43].

O desenvolvimento de janelas inteligentes para aplicações em arquitetura de prédios é alvo de intensa pesquisa, o que tem tornado evidente o apelo comercial e ambiental desta tecnologia. Dentre os materiais estudados, o óxido de tungstênio tem recebido especial atenção por ser um material com uma boa variação natural de coloração. Neste sentido, a formação de filmes de óxido de tungstênio é apresentada em diversas variações na literatura, com diversas rotas de preparação e parâmetros de deposição, sempre em busca das morfologias desejadas e das propriedades ópticas conhecidas.

As janelas eletrocromáticas têm como principal função modular a intensidade de radiação em ambientes fechados, a Figura 8 mostra alguns exemplos de janelas inteligentes.

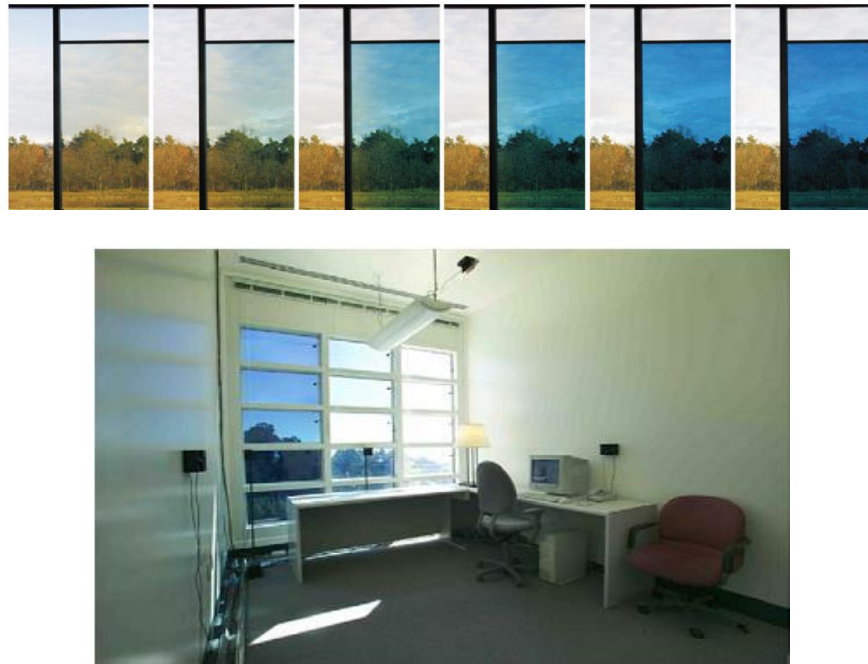


Figura 8: Sequência de mudança de cor de uma janela inteligente fabricada pela Gesimat, GmbH, Alemanha (parte superior) ; Degrau de 60, 30 e 5% de transmitância, no Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) Berkeley – Califórnia (parte inferior).

1.11.2. Espelhos retrovisores eletrocromáticos.

O dispositivo eletrocromático de maior sucesso comercial até agora são os espelhos retrovisores automotivos, onde a empresa Gentex Corporation se destaca (www.gentex.com), que fornecem os retrovisores a grandes montadoras de automóveis, como a Audi, Bentley, BMW e Volkswagen. O princípio destes dispositivos é diminuir a incidência direta de luz proveniente do farol de outros carros no campo de visão do motorista, o que pode causar situações de risco ao volante. Na Figura 9, mostramos algumas ilustrações destes dispositivos.

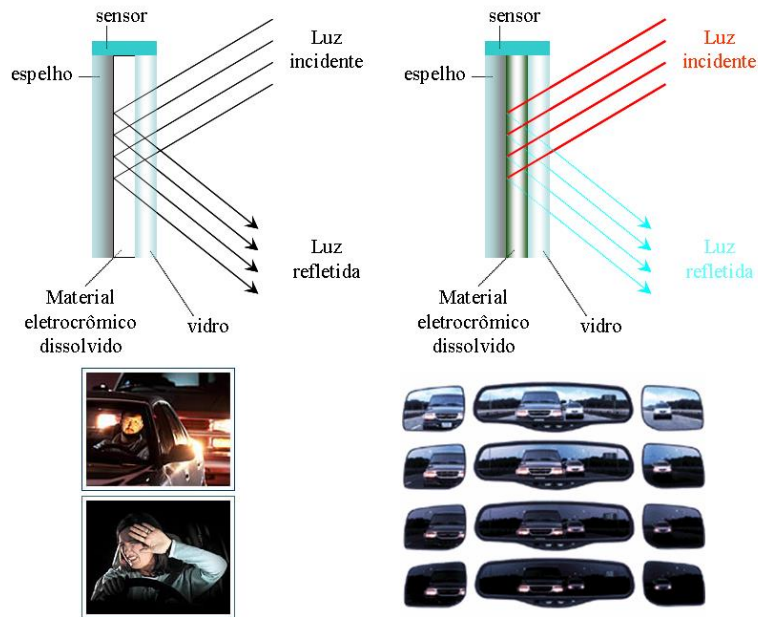


Figura 9: Representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocromático.

Neste caso, o material eletrocromático se encontra dissolvido entre duas lâminas de vidro onde em uma delas é depositada uma substância refletora e no outro um filme transparente condutor. Um sensor situado próximo aos espelhos capta as intensidades de luz incididas sobre o veículo, automaticamente reconhece que são de grande intensidade acionando o material eletrocromático. A tecnologia Gentex Night-Vision System se destaca neste ramo com dispositivos que modulam até 90% de transmitância. Para tanto, o dispositivo Gentex envolve dois materiais eletrocromáticos: um sal de viológeno e um derivado de fenotiazina. A Figura 10 mostra um dispositivo Gentex com tecnologia Night-Vision System. [44]

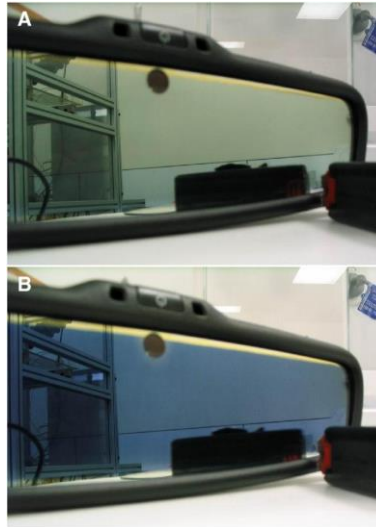


Figura 10: Retrovisor eletrocrômico com Gentex Night-Vision System.

1.11.3. Janelas eletrocrômicas em aviões.

Depois dos retrovisores eletrocrômicos em carros, a Gentex expandiu sua linha de produtos criando, em parceria com a PPG *Aerospace*, o primeiro dispositivo eletrocrômico interativo em janelas de aeronaves em voos comerciais. Desenvolvida para substituir as janelas de plástico convencionais que sobem e descem em movimento manualmente controlado, estas janelas inteligentes permitem controle individual de luminosidade. Em 2005, a Gentex firmou parceria para a instalação de janelas eletrocrômicas em algumas aeronaves comerciais Boeing 787 da linha *Dreamliner* e aviões executivos Hawker Beechcraft King Air 350i. Este dispositivo instalado nas janelas permite o controle total de luminosidade no interior da cabine, com apenas um toque é possível modular a transmitância do dispositivo. Adicionalmente, estas janelas apresentam área 25% maior do que as janelas convencionais. Na Figura 11 temos uma foto da janela e do controle instalado na parte inferior.

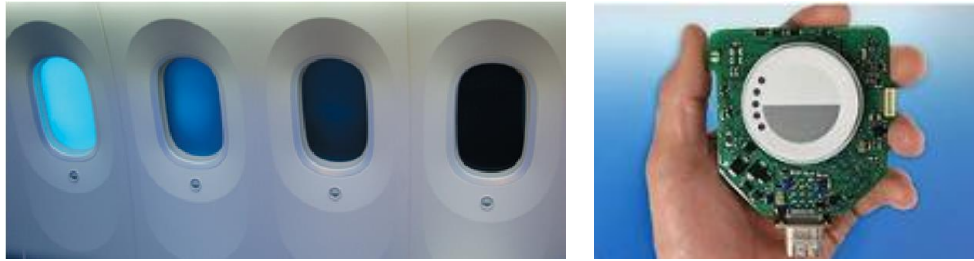


Figura 11: (a) Janela eletrocromática instalada no Boeing Dreamliner, (b) Controle individual que permite ao passageiro controlar a quantidade de luz na cabine. (Figura retirada da referência [45], como cortesia da Gentex Corporation).

1.11.4. Displays

Outra aplicação interessante dos materiais eletrocromáticos são os displays. Podemos encontrá-los em dispositivos flexíveis ou rígidos. Este tipo de aplicação tem se tornado cada vez mais atrativa, e um dos motivos é a possibilidade de usar materiais com efeitos de memória variados. Ou seja, a imagem formada no painel pela reação eletrocromática pode ter a duração facilmente controlada. Quanto menos energia o dispositivo necessitar para manter a imagem através da reação eletrocromática, mais econômico será o dispositivo. Esta característica é desejável em dispositivos que não necessitam de muitas mudanças em curtos períodos de tempo. Como por exemplo: livros eletrônicos, displays de terminais de transporte e displays de propagandas. Entretanto, devido ao elevado tempo de resposta e baixo ciclo de vida, estes dispositivos ainda não são facilmente encontrados comercialmente. Na Figura 12 é mostrado um exemplo de display eletrocromático.



Figura 12: Display eletrocrômico da Empresa portuguesa Ynvisible, [46].

Outra variação dos dispositivos eletrocrômicos foi apresentada por pesquisadores da Universidade de Washington, criando um protótipo de óculos contendo polímeros eletrocrômicos, que altera sua coloração de acordo com o gosto do usuário [10]. A Figura 13 mostra uma imagem deste dispositivo.



Figura 13: Protótipo de óculos composto de materiais eletrocrômicos.

Recentemente um grupo de pesquisadores liderados por John R. Reynolds [47] em parceria com a BASF desenvolveu um outro modelo de lentes eletrocrômicas para óculos. A variedade de cores foi obtida devida a uma mistura de polímeros combinados do dispositivo eletrocrômico. A Figura 14 mostra uma fotografia das lentes em dois estados de oxidação.

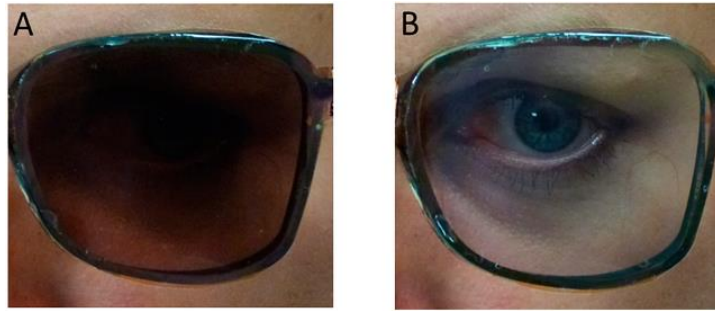


Figura 14: Lentes electrocrômicas desenvolvidas pelo Instituto Tecnológico da Geórgia (Atlanta, EUA) em parceria com a BASF Innovation Lab (Alemanha); Imagem mostra o estado reduzido em (a) e oxidado em (b).

1.12. Materiais nanoestruturados em electrocromismo.

A diminuição das dimensões das partículas ocasiona um aumento da relação área superficial/volume e proporciona mais sítios ativos disponíveis para a reação electrocrômica. A inserção de cátions é facilitada aumentando o tempo de resposta dos dispositivos, propriedade muito importante em displays, onde o tempo requerido na mudança das propriedades ópticas deve ser de mili-segundos. Também podemos citar que esta área superficial diferenciada pode ser obtida com uma quantidade menor de material, o que proporciona uma economia na formação de novos eletrodos.

Dentre os materiais nanoestruturados em electrocromismo, podemos destacar os primeiros trabalhos usando os filmes nanoestruturados de TiO_2 modificados com cromóforos derivados de sais de biperidina e complexos de metais de transição. O TiO_2 é um material electrocrômico que apresenta uma baixa eficiência electrocrômica, sendo dessa forma, mais interessante estudá-lo quanto à sua modificação superficial por cromóforos ou complexos. Em trabalhos desenvolvidos por Grätzel e colaboradores [48,49] temos filmes de TiO_2 que foram modificados com uma série de sais de biperidinas, produzindo eletrodos

de diferentes colorações. Em outra publicação, Cummins e colaboradores [50] modificaram ambos os eletrodos (trabalho e contra-eletrodo) com nanopartículas de óxidos metálicos e por cromóforos orgânicos (viológeno). A Figura 15 mostra uma ilustração da montagem de eletrodos efetuada em tal trabalho. A redução do viológeno immobilizado sobre óxido de titânio no cátodo leva a uma coloração azul, enquanto que a oxidação da fenotiazina immobilizada no óxido de estanho leva a uma coloração vermelha. A junção destes dois eletrodos leva a um dispositivo que mesclava essas duas cores, além disso, excelentes parâmetros foram obtidos, como uma eficiência electrocrômica de $270 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2$ (633 nm).

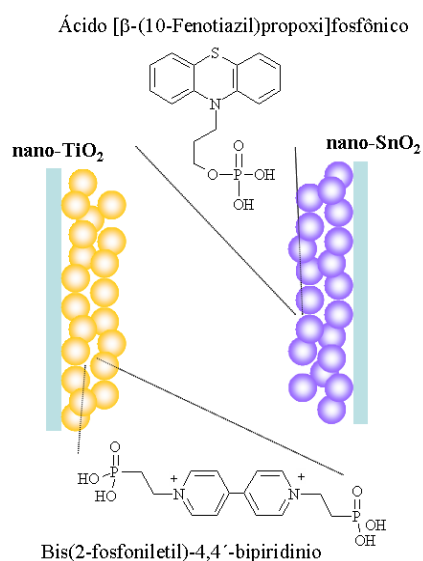


Figura 15: Montagem de eletrodos electrocrômicos descritos por Cummins e col. [50]

Através desta montagem de eletrodos, uma maior modulação de cores pôde ser alcançada com a união de dois diferentes cromóforos, em grandes quantidades devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção, criados pela morfologia nanométrica dos óxidos [51].

1.13. Aplicações de nanopartículas de WO_3 em eletrocromismo

Muitos pesquisadores já reportaram na literatura alguns avanços na aplicação de nanopartículas de WO_3 em aplicações eletrocromáticas. Santato e colaboradores descreveram síntese e caracterização de nanopartículas de WO_3 via processo sol-gel uma eficiência eletrocromática de cerca de $40 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e uma excelente durabilidade, sendo submetidos a mais de 10.000 ciclos eletrocromáticos [52]. A durabilidade das nanopartículas de WO_3 também foi comprovada por Lee e colaboradores onde as mesmas foram depositadas sobre o eletrodo transparente via eletroforese, permanecendo estável por mais de 3.000 ciclos eletrocromáticos [53].

Materiais nanoparticulados de WO_3 podem ser preparados por diversas técnicas, obtendo-se produtos com propriedades e morfologia variadas. O uso de radiação sonoquímica na síntese de nanopartículas destaca-se pelo baixo consumo de reagentes, a possibilidade de modificação de superfícies cerâmicas e poliméricas, introdução de nanopartículas em materiais mesoporosos [54].

Porém, os trabalhos publicados com nanopartículas de WO_3 sintetizadas por via ultrassônica ainda não apresentaram resultados em eletrocromismo. Sendo assim, esta tese descreve a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de tungstênio, além da imobilização destas nanopartículas sobre um substrato condutor e transparente, com o objetivo de construir filmes eletrocromáticos de alto desempenho.

Também não são reportados na literatura trabalhos que descrevem sistemas de filmes de WO_3 nanoestruturado funcionalizados com moléculas de viológenos. Alguns trabalhos descreveram a eletrodeposição de uma camada de polímero derivado do viológeno sobre um filme amorfo de óxido de tungstênio eletrodepositado [55].

1.14. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são sais que consistem em sua maioria de íons, e apresentam alta condutividade iônica. Estes sais possuem temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea abaixo de 100 °C. Para que sejam líquidos abaixo dessa temperatura, esses sais normalmente são constituídos de cátions volumosos e ânions assimétricos de carga deslocalizada, o que faz com que a interação eletrostática entre os íons de carga contrária seja fraca, resultando em sais com pouca tendência de cristalizar [56].

Uma característica interessante desses materiais é que, variando os substituintes dos cátions ou do ânion, é possível modular suas propriedades físico-químicas, tais como condutividade, viscosidade, ponto de fusão e estabilidade eletroquímica. Assim uma grande variedade de líquidos iônicos com características específicas pode ser encontrada em diversas aplicações.

Em eletroquímica, os líquidos iônicos são excelentes candidatos para substituir solventes orgânicos convencionais como eletrólito em diversas aplicações como baterias, dispositivos de conversão de energia e eletrocromismo.

Os líquidos iônicos em geral podem ser divididos em duas principais categorias: apróticos (AIL's) e os próticos (PIL's). Os PIL's são produzidos à partir da transferência de um próton de um ácido de Bronsted para uma base de Bronsted. A natureza prótica, é uma característica fundamental para algumas aplicações em síntese orgânica, eletrólitos em células combustíveis, catálise e eletrólitos para reações eletroquímicas [57,58].

Os eletrólitos não aquosos têm sido amplamente empregados em dispositivos eletrocromicos, obtendo bons resultados de durabilidade. Porém, por sua natureza

toxicológica e baixa estabilidade química estas substâncias são alvo de novas pesquisas em eletroquímica.

Uma alternativa ao uso dessas substâncias são os líquidos iônicos próticos (PIL),

Neste trabalho mostraremos uma alternativa como eletrólito, visando aumentar a durabilidade dos filmes eletrocromáticos de WO_3 .

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo descrever a síntese sonoquímica de nanopartículas de óxido de tungstênio, a montagem de filmes por deposição eletroforética e modificação superficial visando aplicações em eletrocromismo.

Também é objetivo deste trabalho a aplicação de um líquido iônico prótico, 1-metilpirrolidínio tetrafluoroborato ([MPyr][BF₄]) como eletrólito para dispositivos electrocrômicos, em que se pretende melhorar os parâmetros electrocrômicos, tendo como foco principal a durabilidade dos filmes de WO₃.

A modulação de cor reduzida pela funcionalização com viológeno será estudada por colorimetria *in situ*, de maneira de quantificar os componentes de cor para cada arquitetura de eletrodo montada através da conversão de espectros de absorbância em coordenadas de cromaticidade.

3 Parte experimental

Nesta parte do trabalho descreveremos os parâmetros experimentais das atividades desenvolvidas.

3.1 Reagentes

Segue a Tabela 1 com os nomes e fabricantes dos reagentes utilizados. Todos foram utilizados sem pré-tratamento de purificação. Todas as soluções foram feitas utilizando água deionizada por um sistema Elga System UHQ.

Tabela 1. Reagentes usados no trabalho.

Hexafluoreto de tungstênio	Sigma-Aldrich
Álcool benzílico	Aldrich
Tetrahidrofurano	Synth
Álcool etílico	Synth
Acetonitrila	Synth
Propileno carbonato	Merck
Poli(hidrocloro de alilamina) – PAH	Aldrich
4,4' – Bipyridínio	Sigma-Aldrich
Dietil-2-bromoetil fosfonato	Sigma-Aldrich
1-Metilpirrolidina	Sigma-Aldrich
Ácido tetrafluorobórico 48%	Sigma-Aldrich

3.2 Eletrodeposição dos filmes de WO₃.

Inicialmente foram eletrodepositados filmes de WO₃ galvanostaticamente aplicando uma corrente catódica de -0,25 mA cm⁻², a carga de deposição foi mantida constante em 600 mC cm⁻² com tempo de deposição de 2400 segundos, a solução precursora usada na deposição foi preparada a partir da dissolução de 1g de tungstênio metálico em 15 mL de

H₂O₂ (30%) sob agitação por 3 horas, após dissolução a solução foi diluída em água até o volume de 250 mL, uma alíquota dessa solução foi misturada ao álcool isopropílico (70/30;v/v) formando a solução final utilizada nas eletrodeposições.

O substrato utilizado foi o eletrodo transparente condutor de óxido de estanho dopado com índio, ITO ($R = 20 \Omega \text{ cm}^2$, Delta Technologies). Após a deposição, o eletrodo de trabalho foi suavemente lavado com água deionizada.

3.3 Síntese das nanopartículas do óxido de tungstênio.

A síntese ultrassônica das nanopartículas foi efetuada de acordo com os trabalhos de Niederberger e Gedanken, usando sonda ultrassom de titânio (Vibracells Sonics, $f = 20$ kHz), que possibilita o controle do modo de vibração (contínuo ou pulsado) e da potência (0 a 100W). Primeiramente, 100 mg de hexacloro de tungstênio (0,25 mmol de WCl₆) foram adicionados vagarosamente a 10 mL de álcool benzílico (86,50 mL) em temperatura ambiente e frasco aberto. A solução foi introduzida na cela de ultrassom com a sonda mergulhada a 1 cm de profundidade. A mistura reacional foi sonicada por 9 minutos utilizando 60% de amplitude e atingindo uma potência inicial de 15 W, sem aplicação de pulsos. Uma temperatura de 92°C foi atingida ao final do processo.

A suspensão resultante foi centrifugada por 30 minutos (13400 rpm; modelo Eppendorf) e o precipitado foi lavado diversas vezes com etanol e tetrahidrofurano sucessivamente. O material coletado foi seco a pressão reduzida em dessecador por 8 horas em temperatura ambiente. O pó resultante era levemente verde amarelado devido à característica sub-estequiométrica do óxido recém preparado, quando calcinado em mufla a

300°C por 2 h com rampa de aquecimento e resfriamento de 5° C/ min, o pó do óxido mudou para uma coloração esbranquiçada.

3.4 Caracterização das nanopartículas.

Para a caracterização do material foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de UV-vis, infravermelho e difração de raios-X. Para a obtenção dos pós, centrifugou-se em minicentrífuga eppendorf (14300 rpm) e calcinamos em mufla EDG 1800 (EDG equipamentos).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas microscópio Jeol JSM-7401F; Os espectros de infravermelho foram realizados utilizando pastilhas de KBr no equipamento Bomem MB100. As amostras foram metalizadas usando um *Sputter Coater* da Cressington modelo 208 HR.

As análises de difração de raios-X foram obtidas a partir do pó das nanopartículas em um difratômetro Rigaku Miniflex. Os espectros eletrônicos no UV-vis foram obtidos em um Espectrofotômetro de arranjos de diodo modelo Hewlett-Packard 8453 onde uma célula eletroquímica foi montada na própria cubeta, acoplado a um potenciostato PAR 362 para medidas “*in situ*” dos eletrodos nanoestruturados de WO₃.

Os espectros de Raman foram obtidos usando Microscópio Raman Renishaw (System 3000), conectado a um detector CCD (Wright, 600 x 400 pixels) e radiação de excitação em 514 nm (He-Ne laser Spectra Physics, modelo 127).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas usando um microscópio eletrônico Jeol 1200 EXII. As amostras foram dispersas em acetonitrila e gotas da suspensão obtida foram gotejadas em minigrídes de cobre cobertos com carbono.

3.5 Caracterização Espectro-eletróquímica.

Para a caracterização eletróquímica dos filmes foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados no potenciostato/galvanostato Ecochimie AutoLAB (PGSTAT 30), usando eletrodo de platina como contra eletrodo. Para o eletrólito 1 mol/L de H₂SO₄ foi usado o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 mol L⁻¹, já para o eletrólito líquido iônico usamos o pseudo-referência de Ag/Ag⁺ como eletrodo de referência.. As medidas de transmitância foram efetuadas simultaneamente com as medidas eletróquímicas usando uma fonte de luz de estado sólido (WPI, Inc). Cabos plásticos de fibra óptica de 1 mm de diâmetro foram usados no transporte da luz da cela a um amplificador fotodiodo PDA 1 (WPI, Inc), arquitetado para a detecção de baixos níveis de luz com uma corrente de resolução tipicamente de 1 pA. A saída do sinal do PDA 1 foi distribuída à entrada analógica do potenciostato, obtendo-se assim as medidas “*in situ*” corrente / transmitância com o potencial aplicado.

A quantidade de água do PIL foi determinada por titulador Karl Fisher modelo Metrohm Coulometer 756.

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um TGA HR em atmosfera controlada, com faixa de temperatura de 25 °C até 700 °C e taxa de aquecimento de 10 °C / min.

3.6 Formação dos filmes nanoestruturados

A deposição eletroforética (EPD) foi realizada com uma dispersão de cerca de 2 mg das nanopartículas de WO₃ em 20 mL de acetonitrila, onde um ITO foi paralelamente disposto em uma cela com eletrodo auxiliar de aço inox, a distância entre os eletrodos foi

mantida em 1 cm, os potenciais aplicados foram de 100 a 400 V, obtendo assim diferentes campos elétricos. Para a realização das imagens de MEV dos eletrodos modificados por EPD, foi realizada a metalização das amostras com uma camada de ouro de 2 nm por *sputtering*.

3.7 Preparação do líquido iônico prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^- .

Para a preparação do líquido iônico prótico usamos como reagentes o *N*-metilpirrolidínio e o ácido tetrafluorobórico.

O método utilizado na preparação do líquido iônico prótico é amplamente empregado na síntese desta classe de líquidos iônicos. Consiste na neutralização de uma base nitrogenada substituída e por um ácido adequado que contenha preferencialmente um ânion volumoso [58].

Para preparar o líquido iônico prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^- (MPyr BF_4), realizamos a reação de neutralização entre a 1-metilpirrolidina e o ácido tetrafluorobórico: A reação de neutralização foi conduzida em banho de gelo de forma vagarosa com adição de pequenas quantidades do ácido à base. Para a remoção do excesso de água por arraste a vapor usamos como solvente o clorofórmio repetida vezes. Ao final do processo de arraste, o PIL foi mantido em estufa à vácuo a 70 °C por 12 horas, determinou-se a quantidade de água no mesmo por Karl Fischer, resultando em um PIL com aproximadamente 8000 ppm de água.

3.8 Síntese do viológeno.

A síntese do viológeno foi realizada seguindo os procedimentos reportados na literatura,[50] obtendo um sólido amarelado, o dicloreto de bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio. Esta síntese foi realizada reagindo-se 1,1g do 4,4'-bipiridínio e 3,5 mL do

dietil-2-bromoetil fosfonato em 50 mL de água em refluxo à 80 °C por cerca de 72 horas

(a). Após este período, ácido clorídrico (50%) foi adicionado no refluxo por mais 24 horas.

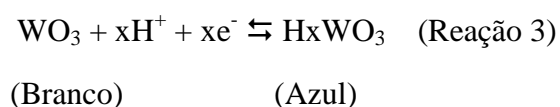
O sólido foi obtido por recristalização usando o isopropanol à frio e seco em dessecador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 Filmes eletrodepositados.

Foram inicialmente efetuados os estudos eletroquímicos do filme de óxido de tungstênio depositado galvanostaticamente, com objetivo de familiarização do comportamento espectroeletroquímico do óxido em sua forma mais conhecida.

A reação electrocrômica global do WO_3 em meio ácido tem sido descrita de várias formas[59,60,61,62], o mais aceito é o modelo da dupla injeção que assume a ocorrência da intercalação de prótons e a incorporação de moléculas de água na formação do filme, o processo de inserção de íons monovalentes no filme pode ser descrito pela reação 3:



A forma oxidada do filme pode apresentar coloração esbranquiçada ou amarelada, enquanto que na forma reduzida o eletrodo adquire uma intensa coloração azul. Quando novamente oxidado, o filme do óxido deve retornar à cor inicial. O filme de WO_3 foi depositado galvanostaticamente aplicando uma corrente catódica de $-0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ com o valor de carga de deposição mantida constante [63, 64]. O tungstênio metálico foi utilizado, uma vez que dissolvido em peróxido produz dímeros do ácido peroxotungstico. Estes podem ser condensados e precipitados após a eliminação do excesso de peróxido, formando um sólido amorfo de aparência amarelada. A adição de álcool isopropílico aumenta a estabilidade da solução evitando a formação dos precipitados [65].

A Figura 16 mostra o voltamograma cíclico do filme eletrodepositado de WO_3 em solução de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} , foi usada velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} sem borbulhamento de N_2 na solução. A ausência da etapa de borbulhamento de N_2 se deve a

necessidade de realizarmos os experimentos de espectroeletrólítica em cela espectrofotométrica aberta, onde não é possível evitarmos a presença do oxigênio da atmosfera.

A faixa de potencial utilizada foi de -0,3 a 0,8V vs Ag/AgCl , observa-se na varredura catódica de potencial o começo do processo de redução do WO_3 iniciando por volta de 0,1 V (vs Ag/AgCl), durante este processo ocorre mudança da coloração do eletrodo de branco para levemente azul. Em potenciais mais negativos do que 0,1V podemos observar mudanças de cor mais significativas, uma vez que, mais prótons são intercalados na matriz do filme favorecendo a reação electrocrômica de mudança de cor. O filme torna-se novamente transparente durante a varredura no sentido positivo, mostrando a característica reversível da reação electrocrômica do óxido.

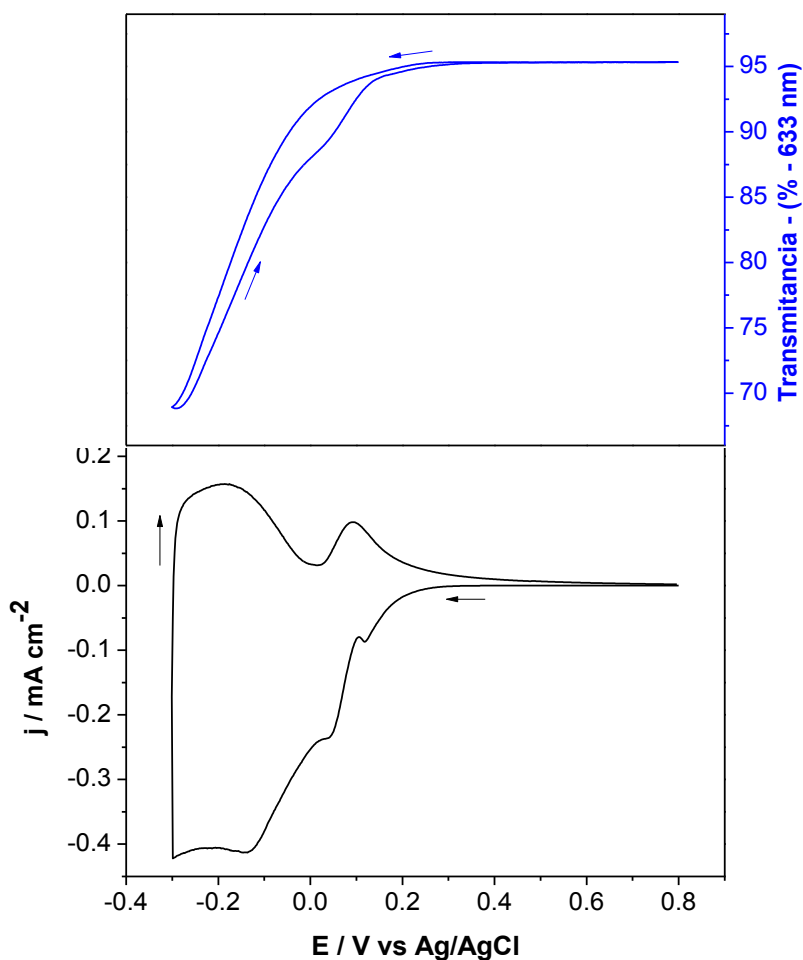


Figura 16: Resposta electrocrômica e voltamograma cíclico do filme eletrodepositado de WO_3 ; Eletrólito H_2SO_4 1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , comprimento de onda 633 nm . Eletrodos de Pt e Ag/AgCl usados como contra e referência.

Durante o processo de descoloração, existem duas reações paralelas: a incorporação dos prótons no filmes e redução do oxigênio da solução. A eficiência electrocrômica real só deve ser calculada com a completa eliminação do oxigênio no sistema, o que é muito improvável na montagem do experimento.

Podemos observar nos resultados uma variação de transmitância de cerca de 27,52% (633 nm), a partir desse resultado podemos facilmente calcular a outro parâmetro importante já mencionado anteriormente que é a eficiência eletrocromica, como mostrado na equação 4 ($\eta = \Delta A/q$), a carga elétrica pode ser obtida pela varredura catódica ou anódica de potencial, neste caso usaremos a catódica onde ocorre o processo de intercalação de prótons e a absorbância obtida pela relação entre as transmitâncias final (T_f) e inicial (T_i). A carga obtida para o filme foi de 13,85 mC cm⁻² resultando em uma eficiência eletrocromica de 10,66 cm² mC⁻¹ para comprimento de onda de 633 nm.

Uma vez determinadas algumas características eletroquímicas e eletrocromicas do filme de óxido de tungstênio eletrodepositado, o próximo passo do trabalho foi a síntese e caracterização das nanopartículas de WO₃ visando a modificação dos eletrodos nanoestruturados.

4.2 Síntese a caracterização das nanopartículas.

A pesquisa em nanomateriais é reconhecida como uma das áreas de grande interesse na comunidade científica. No presente trabalho, esses materiais serão utilizados na construção de filmes eletrocromicos nanoestruturados, visando a melhoria das propriedades dos filme. Dentre as diversas técnicas usadas para a síntese de nanopartículas, podemos citar o processo sol-gel, a deposição química a vapor e o eletrospray, e finalmente a síntese sonoquímica que será detalhada a seguir.

A sonoquímica é uma técnica interessante, que utiliza o ultrassom em processos físicos e químicos. Alguns estudos formaram teorias sobre como a radiação sônica de 20 kHz pode provocar a quebra de ligações químicas. Os estudos mostram que o uso da irradiação do ultrassom no meio líquido possui boa aplicabilidade em virtude da ocorrência

de um fenômeno conhecido como cavitação acústica, que é a criação, crescimento e colapso de bolhas que são formadas no líquido [66,67,68]. A implosão destas bolhas ocorre em microssegundos, com altas taxas de resfriamento, o que leva a quebra e formação de novas ligações químicas. Neste processo, uma grande quantidade de energia é liberada resultando em temperaturas locais muito altas (5000 – 25000 K) que são obtidas imediatamente após o colapso da bolha [69]. Tais temperaturas locais permitem a criação de condições físicas e químicas para transformação do material, induzindo a cristalização e organização dos produtos, resultando na formação das nanopartículas. Uma explicação para a formação de nanopartículas através do uso da radiação ultrassônica é que a cinética rápida de formação e colapso de bolhas não permite a formação dos núcleos de crescimento, evitando a formação de grandes aglomerados e facilitando a dispersão das nanopartículas. Os efeitos químicos provocados no meio pela irradiação do ultrassom dependem da constituição do sistema trabalhado e os produtos obtidos durante o processo sonoquímico podem apresentar diversas morfologias, tamanhos e graus de cristalinidade, isto depende da temperatura na região do anel onde a reação ocorre. A temperatura do anel é menor do que dentro da bolha, sendo estimada em aproximadamente 1900 ° C.

A síntese sonoquímica oferece algumas vantagens quando se comparada aos outros métodos, como por exemplo, na inserção de nanopartículas em materiais mesoporosos, na deposição de nanopartículas cerâmicas e de superfícies poliméricas ou mesmo na formação de nanoesferas protéicas [70, 54]. O tempo gasto pode ser outra grande vantagem desta técnica, além da possibilidade de usar uma pequena quantidade de matéria, gerando menos resíduos.

Em contraste com muitos processos de síntese sol-gel que levam à formação de materiais amorfos, em nosso processo de síntese ultrassônica são esperados produtos

cristalinos. A síntese de nanomateriais inorgânicos como óxidos metálicos em solventes não-aquosos foi bastante estudada por Niederbeger [71,63,64], os componentes orgânicos presentes tem papel fundamental durante a síntese destes óxidos inorgânicos. No nosso caso, o oxigênio necessário na formação do óxido de tungstênio a partir do cloreto de tungstênio é proveniente basicamente do solvente orgânico usado na síntese, no caso o álcool benzílico, que serve tanto como solvente como reagente na síntese ultrassônica do WO_3 . Durante o processo de formação/implosão de bolhas no seio da solução ocorre a liberação de energia, que resulta em um ambiente oxidativo que pode levar a formação de espécies reativas como os radicais hidroxil ($\cdot OH$) [74,68]. Sendo que este mecanismo é responsável por parte das reações sonoquímicas realizadas em meio aquoso, no nosso caso, a reação ocorre em meio não-aquoso, de álcool benzílico, o que nos leva a necessidade de uma futura verificação se a formação desses radicais são responsáveis pelo crescimento das nanopartículas de WO_3 .

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas logo após a síntese. Para tal, preparamos uma dispersão em acetonitrila em baixas concentrações e gotejamos sobre um minigríde específico para análises de TEM. A Figura 17 mostra os resultados de TEM.

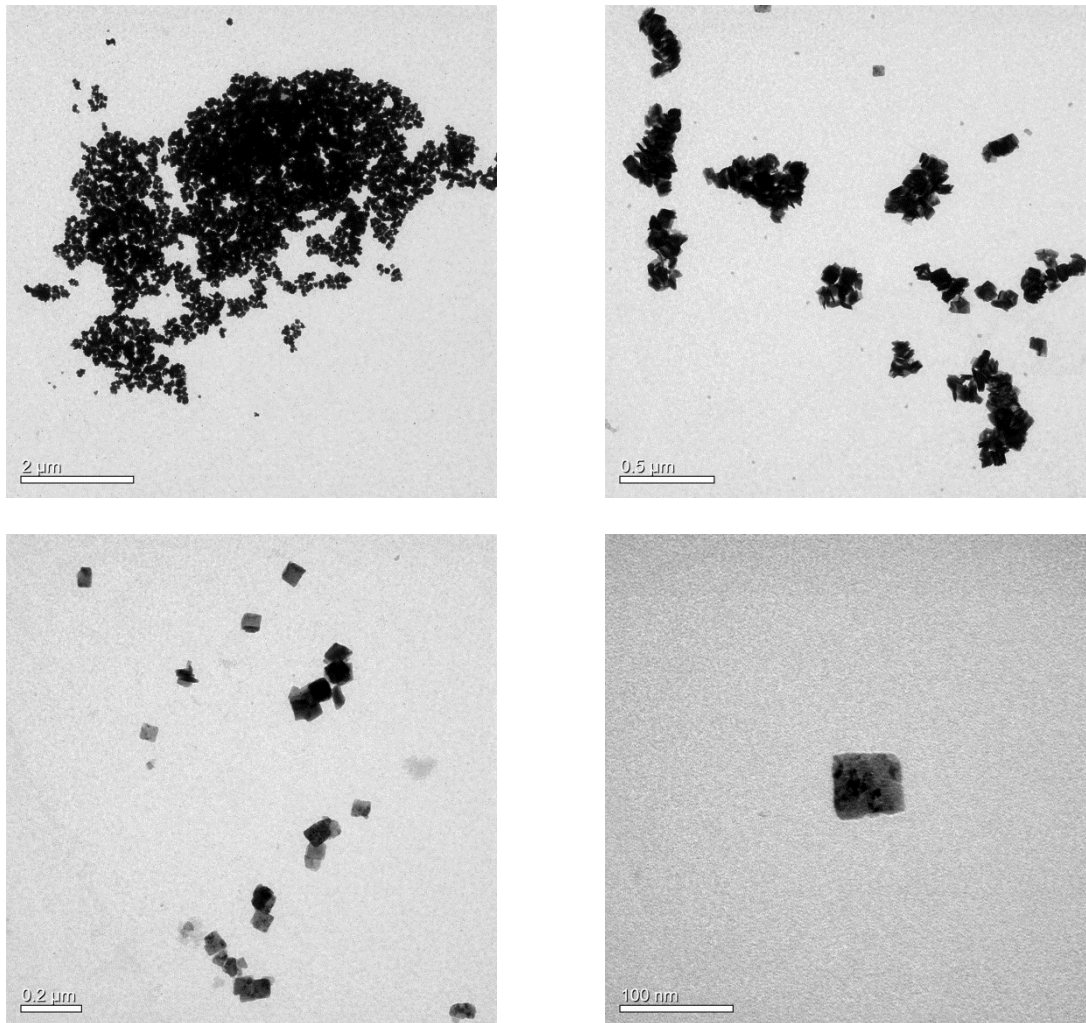


Figura 17: TEM das nanopartículas de WO₃ obtidas através da síntese ultrassônica.

Uma vez sintetizadas, as nanopartículas de WO₃ foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX). A reação entre o hexacloreto de tungstênio em álcool benzílico resulta em nanopartículas cristalinas de óxido de tungstênio no formato de pequenas placas (*nanoplates*). Os picos obtidos no difratograma obtido a 300°C da Figura 18 podem ser identificados na formação do óxido de tungstênio de estrutura cúbica do tipo WO₃.H₂O (JCPDS 041-0905) com o pico em torno de 25° (2θ graus). O diâmetro médio dos cristalitos foi estimado em 51,2 nm usando a equação de Debye-Scherer, $d = 0,9 \lambda / \beta \cos\theta_{\beta}$

onde d é o diâmetro médio das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura na metade da altura do pico de difração e θ_{β} o ângulo de difração.

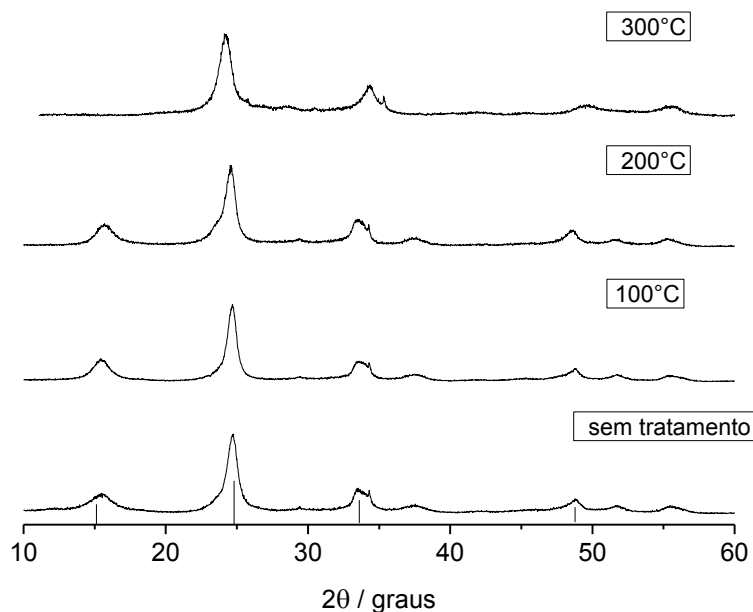


Figura 18: DRX do pó de WO₃ após processo de calcinação, rampa de aquecimento até a temperatura de 300°C.

Os espectros de infravermelho do óxido de tungstênio são comparáveis aos da literatura [75,76]. Na Figura 19 são apresentados os espectros para a mesma amostra do pó do óxido antes e depois do processo de calcinação. Os estiramentos vibracionais na região entre as bandas 640 e 860 cm⁻¹ são típicos do óxido WO₃ devido à presença de ligações pontes entre o oxigênio e o átomo de tungstênio (O–W–O). Também observamos as bandas referentes à ligação W=O em 908 cm⁻¹ na amostra que não passou pelo processo de calcinação. As bandas presentes na região 1622 cm⁻¹ são atribuídas ao óxido monohidratado, enquanto que as bandas em 3424 cm⁻¹ são atribuídas ao óxido dihidratado.

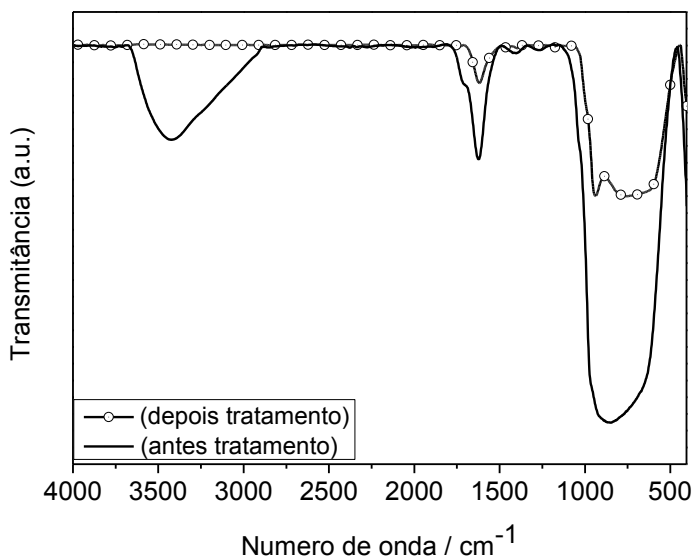


Figura 19: Espectros de infravermelho do pó das nanopartículas: (a) depois do processo de calcinação a 300° por 1h e (b) antes do tratamento térmico.

Complementando os estudos sobre a estrutura do óxido, foram obtidos espectros de Raman para o pó das nanopartículas obtidos após o tratamento térmico das nanopartículas. A Figura 20 mostra os resultados dos espectros. As três bandas mais proeminentes do espectro podem ser atribuídas ao WO_3 [77]. Sendo que a banda em 132 cm^{-1} corresponde à vibração W-O-W, enquanto a banda em 271 cm^{-1} corresponde às vibrações O-W-O. Em números de onda mais altos, as bandas em 706 e 808 cm^{-1} correspondem aos estiramentos W-O [78].

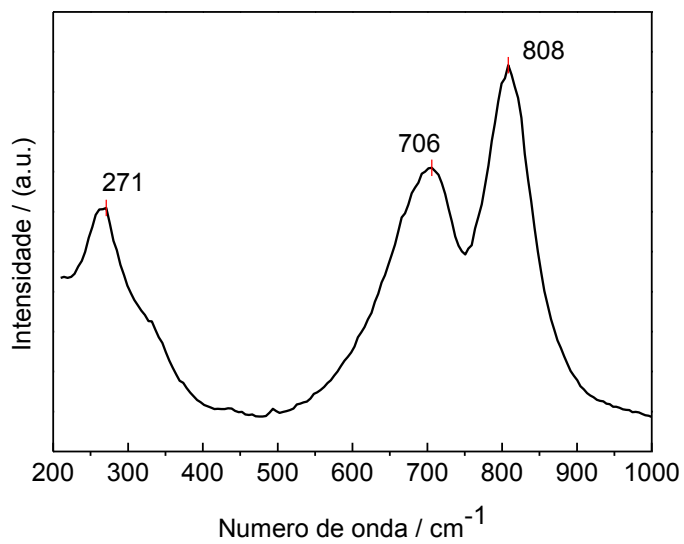


Figura 20: Espectros de Raman do pó das nanopartículas após tratamento térmico.

Estudos por termogravimetria (TGA) foram conduzidos com o objetivo de entender o comportamento do óxido durante o processo de processo de calcinação, a curva de TGA pode ser visualizada na Figura 21 abaixo.

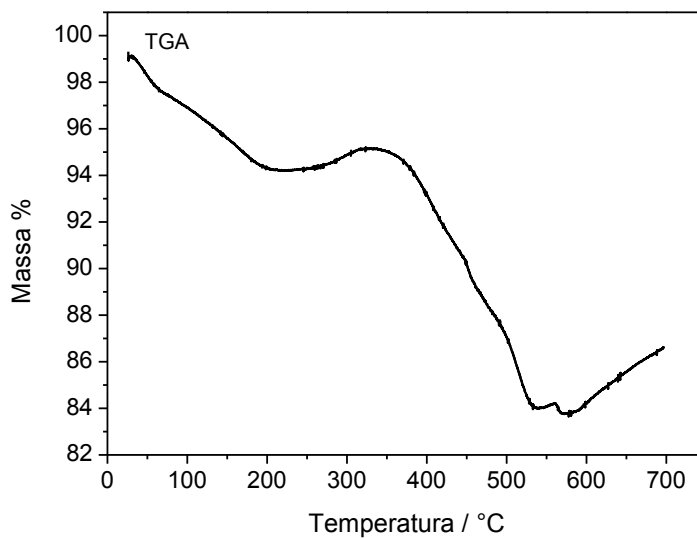
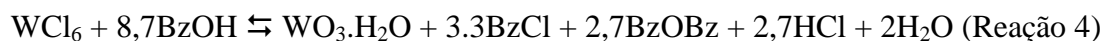


Figura 21: Termogravimetria do pó das nanopartículas do óxido aquecidas ao ar.

Os resultados obtidos sugerem que ocorre uma pequena perda de massa de aproximadamente 5,09% até a temperatura de 230°C certamente relacionada com a perda de água e resíduos orgânicos provenientes dos solventes de síntese e de lavagem. Após essa temperatura ocorre um pequeno ganho de massa de 2,09% até a temperatura de 340°C, este ganho pode estar relacionado com uma possível oxidação de espécies sub-estequiométricas do tipo WO_{3-x} para WO_3 ou pode estar relacionado com a formação de óxidos dihidratados. Acima de 340°C ocorre uma perda significativa de massa certamente devido à eliminação de água de hidratação coordenada na matriz do óxido.

De acordo com trabalho de Niederberger [73], onde o WO_3 foi sintetizado por processo sol-gel usando o álcool benzílico (BzOH) e o hexacloro de tungstênio (WCl_6), a reação global do processo pode ser resumida pela reação:



Esta equação explica a formação de água de cristalização em um processo não aquoso como a síntese por via ultrassônica do nosso trabalho.

Finalizado os estudos de síntese do material nanoestruturado, a próxima etapa do trabalho é a imobilização das mesmas sobre o substrato condutor transparente ITO. Muitos pesquisadores têm se esforçado em desenvolver métodos de imobilização de partículas como filmes. Neste trabalho apresentaremos duas técnicas, inicialmente a técnica de formação de filme por camadas auto-montadas *Layer-by-Layer* (LbL) e posteriormente a deposição eletroforética (EPD).

4.3. Imobilização das nanopartículas por Layer-by-Layer.

A formação de filmes por camadas auto montadas tem sido investigada por vários grupos ao longo dos últimos anos. Esta técnica, já utilizada em nosso grupo de pesquisa, permite a montagem sobre superfícies sólidas como o ITO de sistemas moleculares multi-compósitos. Tal técnica consiste na adsorção consecutiva de poliânions e polycátions para produzir multicamadas onde o poliânion pode ser substituído por pequenas moléculas orgânicas, proteínas naturais, clusters inorgânicos, até partículas de argila e coloides, desde que possuam cargas. O processo responsável pelo crescimento das camadas é a atração eletrostática, que ocorre entre uma superfície carregada e uma molécula eletricamente carregada com carga oposta. Em princípio, a adsorção de moléculas contendo mais que uma carga igual leva à reversão da carga na superfície, sendo que este fenômeno possui duas importantes consequências: (a) repulsão de moléculas igualmente carregadas e desta maneira a auto regulação da adsorção e restrição de uma única camada, e (b) a habilidade de uma molécula carregada com carga oposta de ser adsorvida, em uma segunda etapa, na superfície da primeira molécula. A repetição cíclica destas etapas de adsorção leva à formação de estruturas em multicamadas.

Neste trabalho a imobilização das nanopartículas do óxido foi realizada inicialmente com o PDDA [Cloreto de poli(dialildimetil amônio)] que não formou bicamadas. Escolhemos então o polycátion PAH – poli(cloreto de alilamina) para a formação das bicamadas.. Durante a formação dos filmes das nanopartículas de WO_3 foi empregado um método semelhante ao utilizado por Galiote e colaboradores [79], onde o eletrodo ITO, foi imerso em solução de PAH 10 mg mL^{-1} (pH 3,0; acidificada com HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$), seguido de lavagem com água destilada (pH 3,0, também acidificada com HCl) pela imersão em béquer sob agitação, seco com nitrogênio, posteriormente imerso em suspensão de

nanopartículas de WO_3 , novamente lavado e seco com nitrogênio. Repetiu-se esse ciclo diversas vezes formando uma bicamada para cada ciclo completado.

O crescimento do filme foi monitorado por UV-vis, sem aplicação de potencial “*in situ*”, a Figura 22 apresenta os espectros de absorbância entre 300 nm e 600 nm dos filmes de diferentes números de bicamadas. Os resultados mostram que a absorbância aumenta com a quantidade de material depositado, variando de forma praticamente linear com o número de bicamadas formadas. A variação da absorbância entre as bicamadas pode apresentar pequena variação de uma bicamada para outra, uma vez que, o recobrimento do substrato de vidro não é uniforme. Consequentemente, alguma região contendo uma quantidade menor de material pode ter sido utilizada na obtenção do espectro de UV-vis.

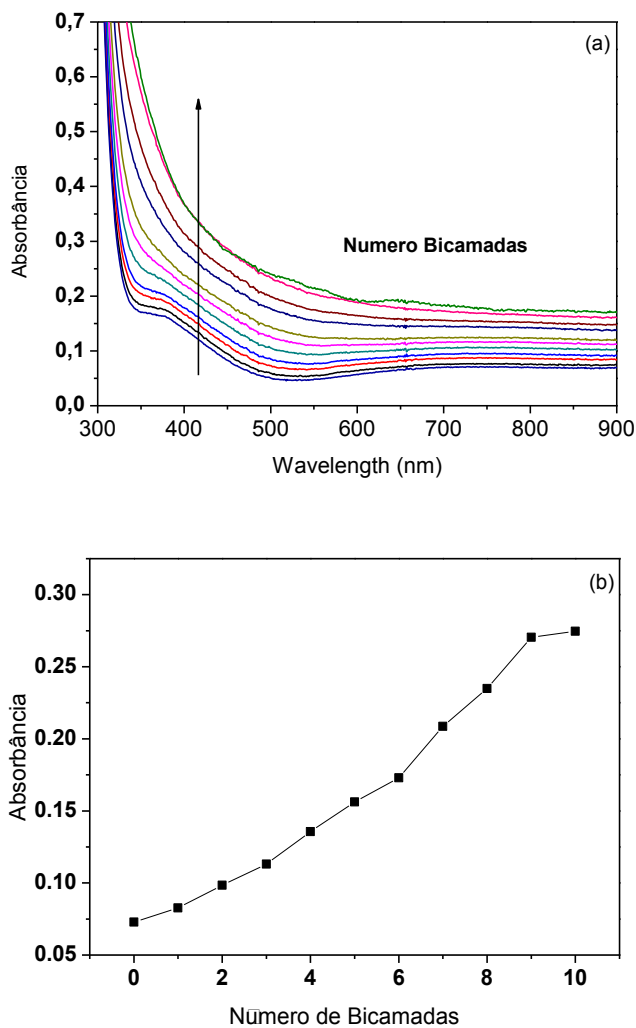


Figura 22: (a) Espectros de absorvância do ITO modificado com varias bicamadas de PAH/WO₃ por LbL, (b) Absorvância em 375 nm em função do número de bicamadas

O filme montado por *LbL* foi usado em experimento de espectroeletroquímica de forma similar ao filme eletrodepositado. Para tanto realizou-se voltametria cíclica em eletrólito ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV/s. Também monitorando-se a variação de transmitância na faixa de comprimento de onda de 633 nm,

os resultados obtidos para o filme formado por 10 bicamadas são apresentados na Figura 23.

Analisando os resultados observamos um processo de redução do óxido iniciando-se por volta de 0,1 V vs Ag/AgCl e uma variação de transmitância bem inferior aos resultados obtidos para o filme eletrodepositado. Esses resultados sugerem que a quantidade de material depositado por *LbL* em 10 camadas foi insuficiente para um bom recobrimento e conseqüentemente contraste óptico do eletrodo, uma vez que ao acompanhar visualmente o eletrodo durante a voltametria podíamos perceber coloração azul irregular na superfície do filme.

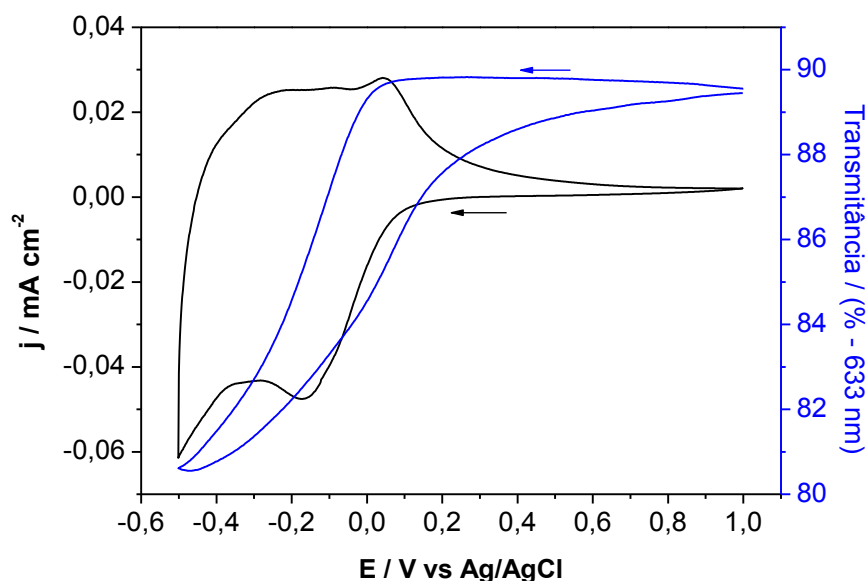


Figura 23: Resposta eletrocromica e voltamograma cíclico do eletrodo nanoestruturado de WO_3 modificado por *LbL*; Eletrólito H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , comprimento de onda 633 nm . Eletrodos de Pt e Ag/AgCl usados como contra e referência.

Os resultados de variação de transmitância para o eletrodo nanoestruturado são inferiores ao filme eletrodepositado, apenas 9,2% de variação do filme montado por *LbL* enquanto que o filme eletrodepositado mostrou variação de 27,52 % (ambos no comprimento de onda de 633 nm), a partir desse resultado calculamos a eficiência electrocrômica a partir da carga obtida durante a varredura catódica. O valor obtido foi de $3,26 \text{ cm}^2 \text{ mC}^{-1}$ resultando em uma eficiência electrocrômica de $14,37 \text{ cm}^2 \text{ mC}^{-1}$ para o filme de *LbL*. Este valor é maior do que a eficiência encontrada para o filme eletrodepositado, que foi de $10,66 \text{ cm}^2 \text{ mC}^{-1}$. Este resultado está de acordo com os resultados de filmes nanoestruturados para WO_3 quando comparados com filmes amorfos do óxido [80,81].

Diante dos resultados, acreditamos na possibilidade de que o crescimento das bicamadas na superfície do ITO era irregular, isto pode ser atribuído à formação de bicamadas não-uniformes deixando áreas do eletrodo descobertas de material depositado, como pode ser comprovado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 24, que mostram o recobrimento insuficiente da superfície do ITO com as nanopartículas após as 10 bicamadas de PAH/ WO_3 .

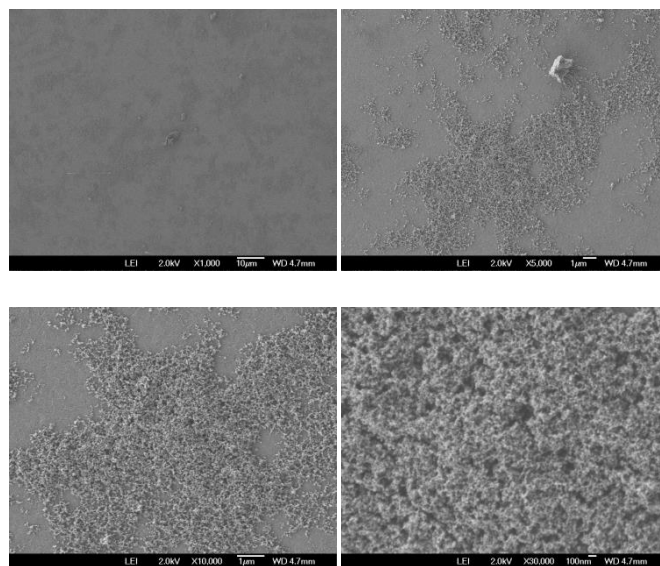


Figura 24: *Imagens de MEV do eletrodo modificado por 10 Bicamadas de PAH/WO₃.*

As imagens mostram que mesmo após a deposição de 10 bicamadas ainda existem áreas do eletrodo descobertas, que resultam em filmes com coloração irregular na superfície. As imagens também revelam a existência de pequenos aglomerados de nanopartículas depositados durante o processo.

Apesar de muito utilizada, a técnica *LbL* ainda possui alguns inconvenientes. Quando o polímero está presente em grandes quantidades nos filmes, os processos difusionais que ocorrem na reação eletroquímica podem ser prejudicados devido à natureza dos polímeros utilizados, geralmente de natureza não-eletroativa. Isso pode dificultar o contato elétrico entre o material depositado e a superfície condutora do substrato ITO.

Visando a superação destes problemas a técnica de deposição eletroforética foi escolhida para a imobilização superficial dos filmes de nanopartículas.

4.4. Deposição eletroforética dos filmes.

A deposição por eletroforese (EPD) é um método eletroquímico simples e interessante de deposição de filmes, que vem sendo empregada na modificação a superfície de vários materiais. [82,67,68],. A EPD pode ser considerada uma técnica de fácil execução e de custo reduzido. Esta técnica permite a formação de filmes a partir de dispersões do material em solventes apropriados. Para movimentação das partículas é usado um campo elétrico que atua como força motriz das partículas carregadas superficialmente. [85]. Na Figura 25 é mostrado um esquema simplificado de um arranjo experimental utilizado em EPD, onde sobre dois eletrodos paralelamente dispostos é aplicado um potencial, criando linhas de campo elétrico. As partículas então carregadas superficialmente se movem uniformemente em direção ao eletrodo de carga oposta.

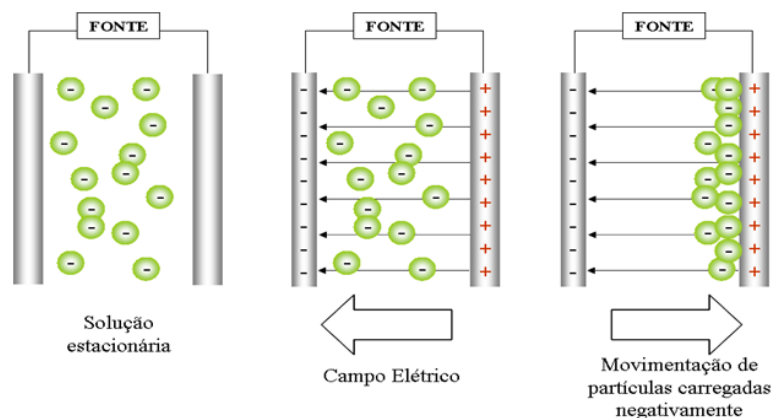


Figura 25: Ilustração de deposição eletroforética.

A deposição eletroforética é obtida pela movimentação de partículas carregadas dispersas através do campo elétrico, como resultado temos a formação de um filme homogêneo depositado sobre a superfície de um dos eletrodos.

Baseados nestas características acima descritas, escolhemos esta técnica para formação de filmes das nanopartículas de óxido no substrato ITO. Como mostrado

anteriormente, a imobilização de nanopartículas efetuadas por *LbL* apresentou resultados de contraste óptico muito pobres, além do problema da inserção de um material polimérico isolante entre as camadas condutoras. Na deposição eletroforética, o material está diretamente adsorvido ao eletrodo, podendo controlar sua quantidade através de parâmetros experimentais como distância entre os eletrodos e potencial elétrico aplicado.

Estudos envolvendo a deposição eletroforética de WO_3 sobre substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor) são mais comuns do que envolvendo substrato ITO [86]. Apesar disso, no nosso trabalho escolhemos o substrato ITO por ser um material mais fino, mais fácil de manusear e com um índice de 98% de transparência. A partir da literatura decidimos alguns parâmetros iniciais para a deposição dos filmes de EPD. Como eletrólito foi testado metanol e etanol, o valor do campo elétrico aplicado entre os eletrodos imersos paralelamente na dispersão foi 300 V cm^{-1} . Foi verificado que nessas condições não ocorria deposição das partículas. Substituindo o solvente de dispersão por acetonitrila, obtivemos a formação de filmes homogêneos por deposição das nanopartículas do óxido de tungstênio. Os filmes obtidos através da EPD foram homogêneos e uniformes, com recobrimento total do substrato ITO.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a estrutura superficial dos filmes depositados por EPD. Na Figura 26, mostramos imagens de um filme depositado por um campo de 300 V cm^{-1} por 60 segundos, onde podemos identificar as estruturas nanométricas depositadas sobre a superfície condutora do ITO.

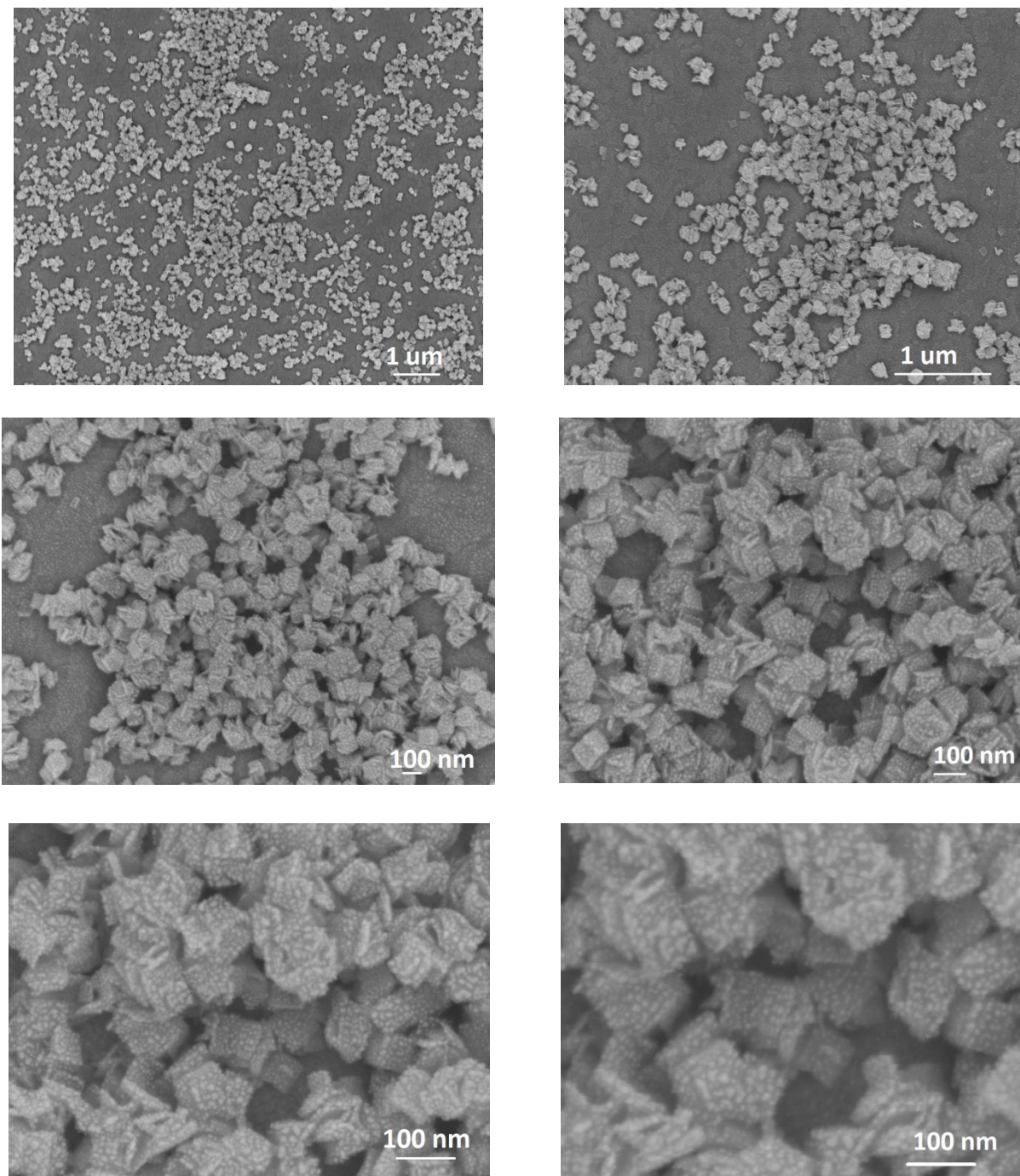


Figura 26: MEV dos filmes formados por EPD 300V cm^{-1} , tempo de deposição de 60s, magnificação de 20; 40; 50; 70; 100 e 150 mil vezes.

Um dos primeiros parâmetros experimentais a serem obtidos em EPD é o campo elétrico ideal para deposição, para tanto, vários eletrodos foram modificados usando campos de deposição entre 100 e 400 V cm⁻¹, usando o mesmo tempo de aplicação do campo elétrico (tempo de deposição). Para cada um, foi obtido o espectro de absorção no visível, na forma recém-depositada, apenas para acompanhar a dependência da espessura do filme com a deposição. A comparação foi feita com espectros de uma dispersão das nanopartículas em acetonitrila, que é o solvente usado nas deposições. Na Figura 27, temos o espectro da dispersão usada na deposição onde se verifica uma banda bem definida centrada em torno de 350 nm.

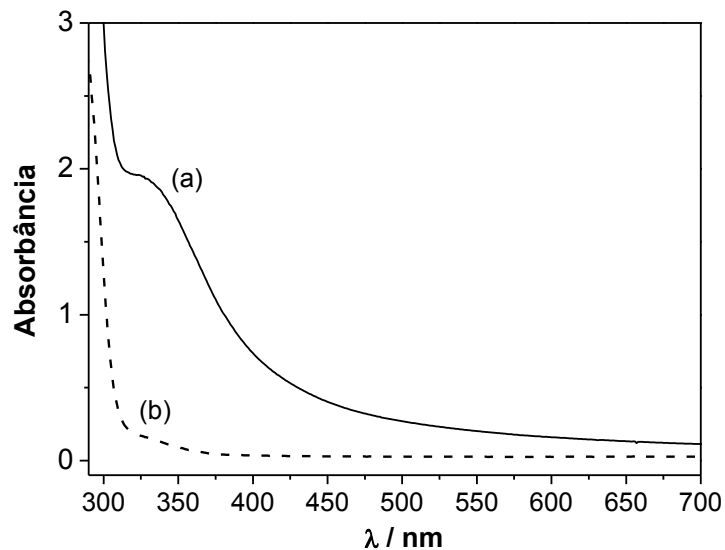


Figura 27: (a) Espectros de absorbância dispersão de nanopartículas de WO₃ em acetonitrila usada nas deposições dos filmes por EPD; (b) Acetonitrila usada nas deposições.

Os resultados de crescimento do filme por EPD são mostrados na Figura 28.

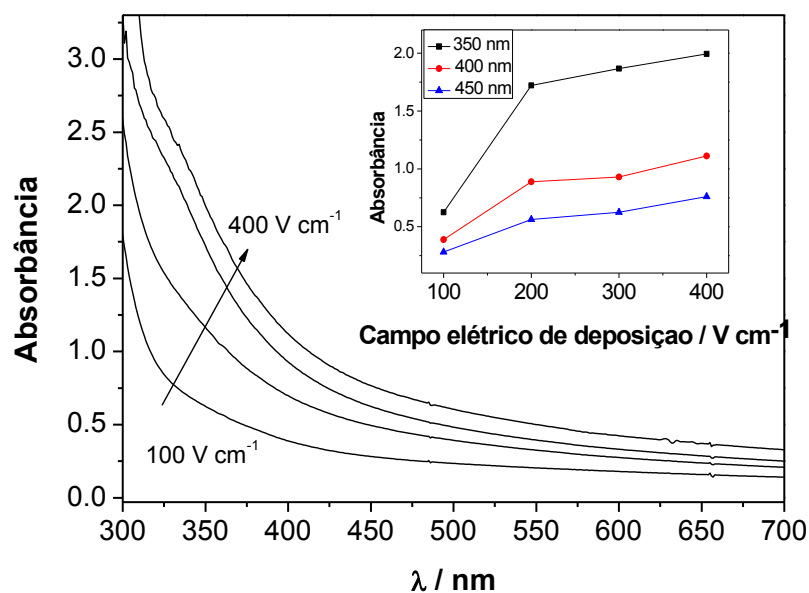


Figura 28: Espectros de absorbância “in situ” dos filmes montados por EPD através de campo elétrico de 100 a 400 V cm⁻¹ por 30s. Gráfico inserido com os valores da absorbância em comprimentos de onda de 350, 400 e 450 nm referentes aos espectros entre 100 e 400 V cm⁻¹.

Observamos em campos elétricos acima de 200 V cm⁻¹ somente um pequeno acréscimo na quantidade de material depositado ao longo dos espectros. O próximo passo foi avaliar a influência do tempo na formação dos filmes, para tanto usamos o campo elétrico de 200 V cm⁻¹ e variamos o tempo de aplicação deste potencial. O resultado obtido encontra-se na Figura 29:

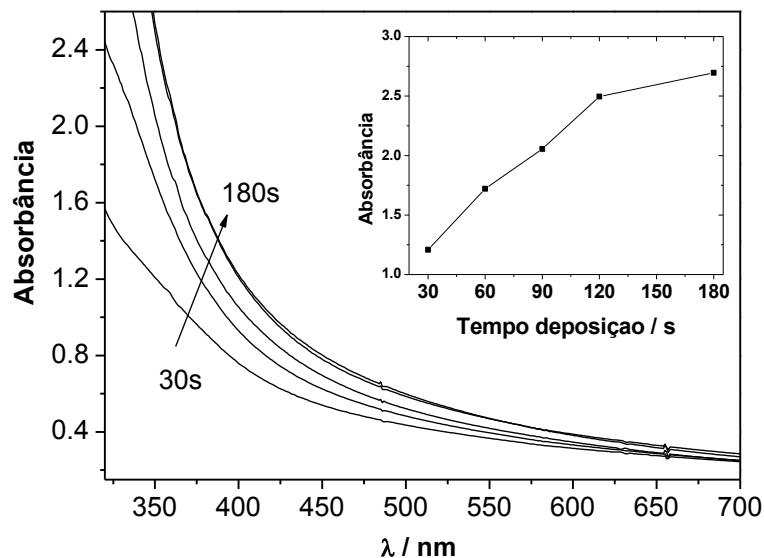


Figura 29: Espectros de absorvância “in situ” dos filmes montados por EPD para tempos de 30, 60, 90, 120 e 180 segundos com campo elétrico de 200 V cm^{-1} . O gráfico inserido mostra os valores da absorvância no comprimento de onda de 350 nm retirado dos espectros assinalados pela seta.

Observamos o crescimento do filme de WO_3 à medida que aumentamos o tempo de deposição do filme. A ausência de bandas absorção em comprimentos de onda maiores que 550 nm, região onde a transição eletrônica entre os sítios de W (V) e o W (VI) é observada em filmes de cor azul, indica que os filmes depositados possuem uma quantidade negligenciável de sítios W (V). No gráfico inserido da figura 29 temos a absorvância em função do tempo de deposição monitorada no comprimento de onda de 350 nm, onde percebemos um crescimento bem linear até o tempo de 120 segundos.

4.5. Caracterização eletroquímica dos filmes.

Com o objetivo de investigar as propriedades ópticas, o filme depositado a 200 V cm^{-1} foi usado nos estados reduzido e oxidado. Este filme foi escolhido devido aos melhores resultados de eficiência eletrocromica mostrados nas curvas absorciométricas. O espectro de absorbância com o perfil espectrofotométrico é mostrado na Figura 30, cada espectro foi obtido aplicando potenciais na faixa de -0,1 V a -0,4V vs. Ag/AgCl em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Cada potencial foi aplicado por 60 segundos até a tomada dos espectros. Os espectros de absorbância durante a reação de coloração mostram uma grande banda de absorção iniciando-se em 620 nm nos potenciais mais positivos e movendo-se para regiões de menores comprimento de onda à medida que aplicamos potenciais mais negativos até -0,4 V. O filme apresentou variação de absorbância tanto na região do visível como na região do infravermelho próximo, comportamento interessante para aplicações em janelas inteligentes. A absorção intensa a comprimentos de onda menores de 300 nm está relacionada com a absorção do vidro, presente no eletrodo de trabalho.

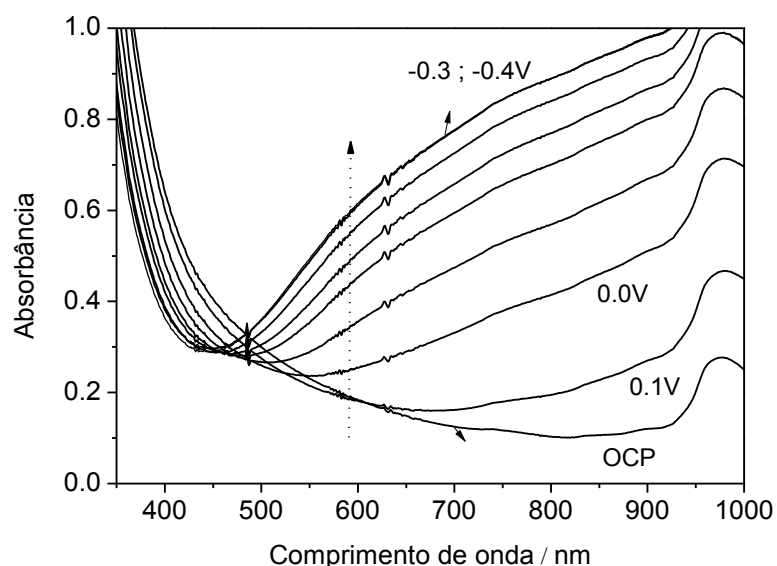
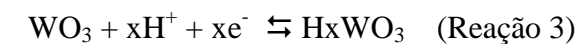


Figura 30: Espectros “in situ” do filme de WO_3 depositado por EPD 200 V cm^{-1} por 30s , utilizando Pt e Ag/AgCl como contra-eletrodo e referência, respectivamente. Para cada potencial aplicado era aguardado um tempo de repouso de 60 segundos para a obtenção do espectro.

A reação eletrocromica global do WO_3 em meio ácido tem sido descrita de várias formas, o mais aceito é o modelo da dupla injeção que assume a ocorrência da intercalação de prótons e elétrons no filme, o processo de inserção de íons monovalentes no filme pode ser descrito pela reação:



(Branco)

(Azul)

A forma oxidada o filme é levemente esbranquiçado, enquanto que na forma reduzida o filme adquire uma intensa coloração azul. Quando novamente oxidado, o filme do óxido de tungstênio deve retornar à cor branca inicial mostrando o caráter reversível da reação eletrocromica.

Na Figura 31, os resultados de espectroeletróquímica para os filmes depositados em diferentes campos elétricos são mostradas. Foram utilizados campos elétricos de 100 a 400 V cm^{-1} e o tempo de deposição de 60 segundos foi mantido constante para todos os casos. Os voltamogramas cíclicos foram registrados com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} para cada um dos quatro filmes depositados por EPD, solução ácida de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi usada como eletrólito. Pode-se notar que à medida que os valores de potencial tornavam-se menos positivos, a corrente torna-se mais negativa devido ao processo de intercalação onde elétrons provenientes do eletrodo e íons H^+ provenientes da solução são inseridos na matriz do óxido formando o bronze de tungstênio (H_xWO_y). A variação dos valores de transmitância durante a polarização catódica é devido à mudança de cor para azul. Tal variação mostrou-se bem reversível durante a polarização anódica, com retorno da cor original dos filmes.

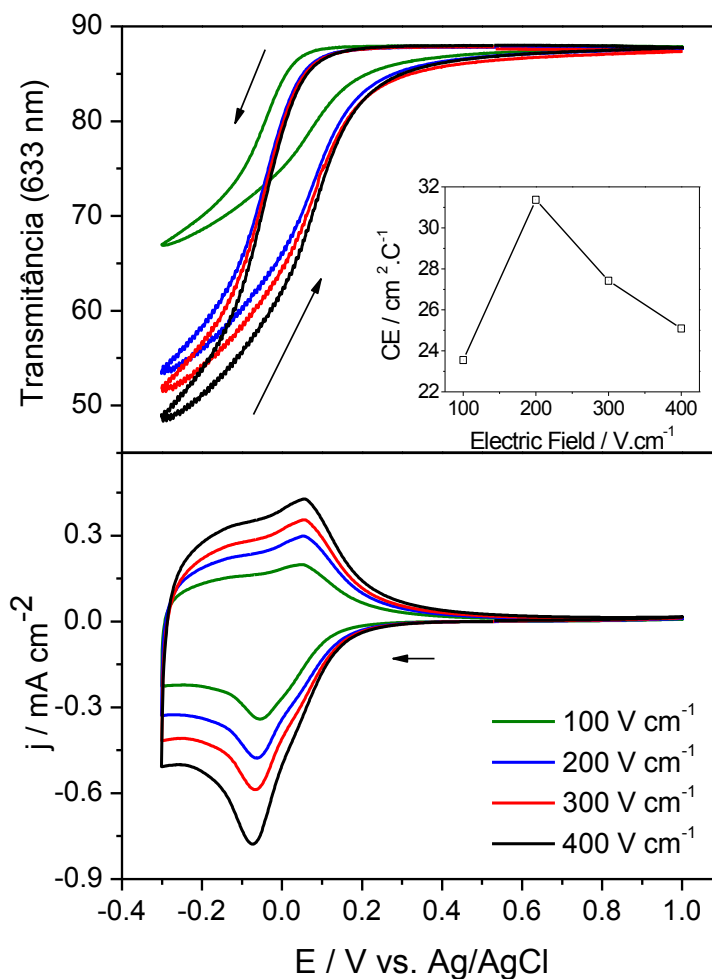


Figura 31: Espectroeletróquímica “in situ” dos filmes de WO_3 depositados por EPD em vários potenciais; variação da transmitância a 633 nm; Em eletrólito H_2SO_4 $1,0\ mol\ L^{-1}$, velocidade de varredura de $20\ mV/s$.

A carga integrada durante a polarização catódica equivale a quantidade de prótons intercalados na matriz do óxido para formar o bronze de tungstênio. Quando comparado com a quantidade de carga catódica de filme amorfo ou cristalino, os filmes nanoestruturados de WO_3 mostram maiores valores de carga de intercalação em intervalos de tempo menores, devido aos maiores valores de cinética de reação em filmes

nanoestruturados. Os valores de carga elétrica e densidade óptica (contraste cromático) aumentam proporcionalmente com o campo elétrico, indicando que a quantidade de material depositado no substrato depende do potencial usado na deposição. Para o filme depositado por um campo de 100 V cm^{-1} , temos uma variação de transmitância de aproximadamente 20,9%, enquanto que o filme depositado por 400 V cm^{-1} apresentou variação de 38,91%. Os resultados de contraste óptico, cargas catódicas e eficiência eletrocromática estão sumarizados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2: Resultados eletrocromáticos dos filmes depositados a vários campos.

Potencial deposição (V / cm)	$\Delta\%T$	Carga (q / mC cm^{-2})	Eficiência Eletrocromática ($\text{cm}^{-2} / \text{C}$)
100	20,95	5,02	23,55
200	34,44	7,31	31,37
300	36,04	8,96	27,42
400	38,91	11,24	25,09

O aumento dos valores de campo elétrico aumenta os valores de contraste óptico e da carga, o que deve estar relacionado com a quantidade de material depositado no substrato. Já os valores de eficiência eletrocromática são maiores no potencial de 200 V cm^{-1} , o que expressa a importância da relação entre a quantidade de material depositado e conectividade do filme. A espessura de um filme eletrocromático deve ser suficiente para garantir boa conectividade, filmes muito espessos resultam em baixa conexão elétrica entre o substrato e conseqüentemente baixa eficiência eletrocromática.

Na Figura 32 mostramos a variação da transmitância dos filmes por cronoamperometria. Por esta técnica ocorre um pequeno acréscimo dos valores obtido por

voltametria cíclica. As variações encontradas para os filmes depositados por 100, 200, 300 e 400 V cm^{-1} foram 23,8 ; 34,78 ; 37,44 e 40,57 segundos, respectivamente. Os valores de tempo de resposta para a reação de coloração foram: 0,9; 1,0; 1,0 e 0,9 segundos e para a reação de descoloração foram: 12,2 ; 11,8 ; 11,7 e 9,2 segundos, respectivamente. Os filmes apresentaram tempo de resposta muito próximos um do outro, todos na ordem de segundos.

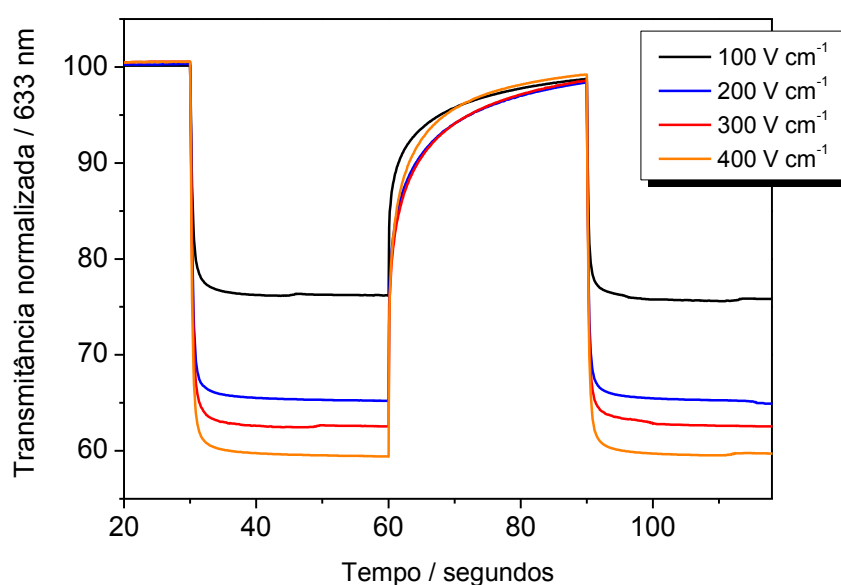


Figura 32: Variação da transmitância nos estados oxidados e reduzidos medidos a 1,0 V e - 0,3 V respectivamente; para filmes depositados em diversos campos; eletrólito H_2SO_4 .

Para verificar a influência do tempo de deposição na formação e espessura dos filmes escolhemos as condições em que o filme apresentou os melhores resultados de eficiência eletrocromica, como em 200 V cm^{-1} que apresentou eficiência eletrocromica de 31,37 cm^2/C e variamos o tempo de deposição neste campo entre 30 e 180 segundos. Porém, quando o tempo deposição supera os 120s de deposição os filmes não apresentaram

um perfil voltamétrico satisfatório, certamente devido ao excesso de material depositado que impossibilitou uma conexão satisfatória entre o filme depositado e o substrato ITO, esses resultados não são apresentados aqui. Na Figura 33 mostra os resultados obtidos para os filmes depositados até 120s.

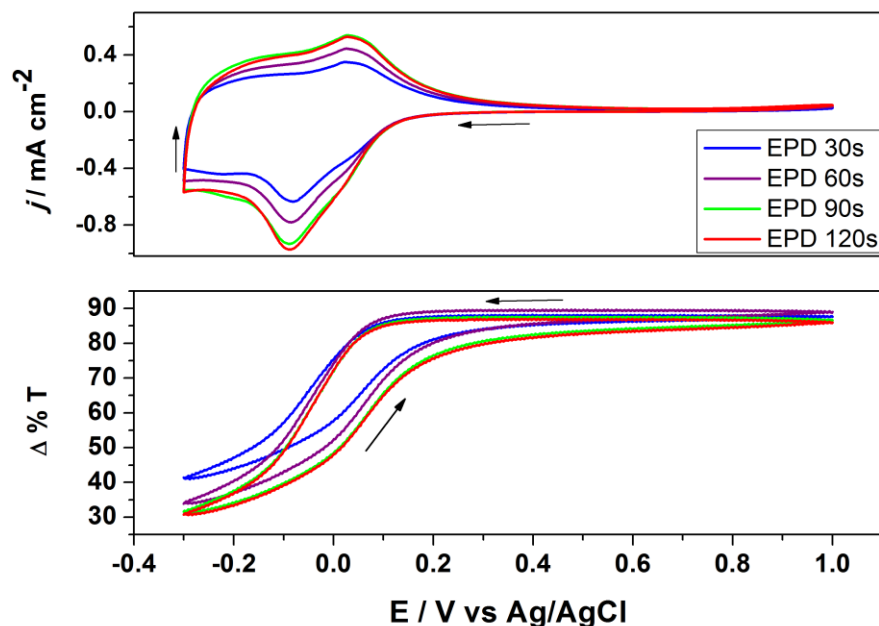


Figura 33: (a) Filmes de WO_3 depositados em vários tempos por EPD; variação da transmitância a 633 nm; Eletrólito H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 20 mV/s .

Podemos notar que o tempo de aplicação do campo também é diretamente relacionado com a quantidade de material depositado, que influencia no contraste óptico do eletrodo. Que varia de 48% a 57% entre os tempos 30 a 120s. Pelos resultados de cronoamperometria notamos também uma dependência dos parâmetros electrocrômicos tempo de resposta de coloração e descoloração com o tempo de deposição.

Na *Figura 34* mostramos os resultados de variação de transmitância por cronoamperometria para os filmes depositados em vários tempos de deposição.

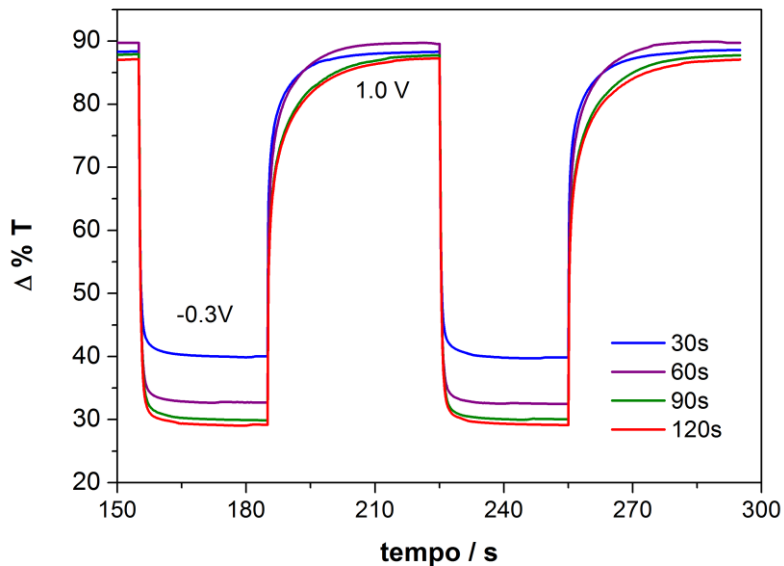


Figura 34: Variação da transmitância nos estados oxidados e reduzidos medidos a 1V e - 0.3V respectivamente; para filmes depositados em diversos tempos de deposição; eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Na Tabela 3 estão sumarizados os resultados obtidos para estes filmes depositados. Nota-se que a partir de 60s de deposição ocorre uma estabilização nos valores de contraste óptico e uma diminuição nos valores de eficiência eletrocromática. Nota-se também que os valores de tempo de resposta aumentam significativamente para valores de deposição maiores que 60s. Diante desses resultados as melhores condições de montagem de filme são campo elétrico de 200 V cm^{-1} e tempo de deposição de 60 segundos.

Tabela 3: Parâmetros electrocrômicos dos filmes depositados.

Tempo deposição	$T_{\text{coloração}}$	$T_{\text{descoloração}}$	%T	Eficiência electrocrômica (cm^2/C)
EPD 30s	1,1	5,8	48,32	35,58
EPD 60s	1,1	6,7	57,01	38,74
EPD 90s	1,3	9,7	57,98	33,80
EPD 120s	1,2	9,6	57,92	34,41

A reversibilidade e durabilidade de um filme de WO_3 em eletrólito H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} foi investigada. Usando um filme depositado por campo elétrico de 300 V cm^{-1} em 60s, foram realizados ciclos consecutivos de redução e oxidação e a variação de transmitância foi registrada em função do tempo para cada ciclo. O filme foi ciclado por mais de 4 horas até a dissolução do filme. O resultado está mostrado na Figura 35, onde também temos em destaque o 1º ciclo de redução e oxidação com foto do filme para cada estado da reação electrocrômica.

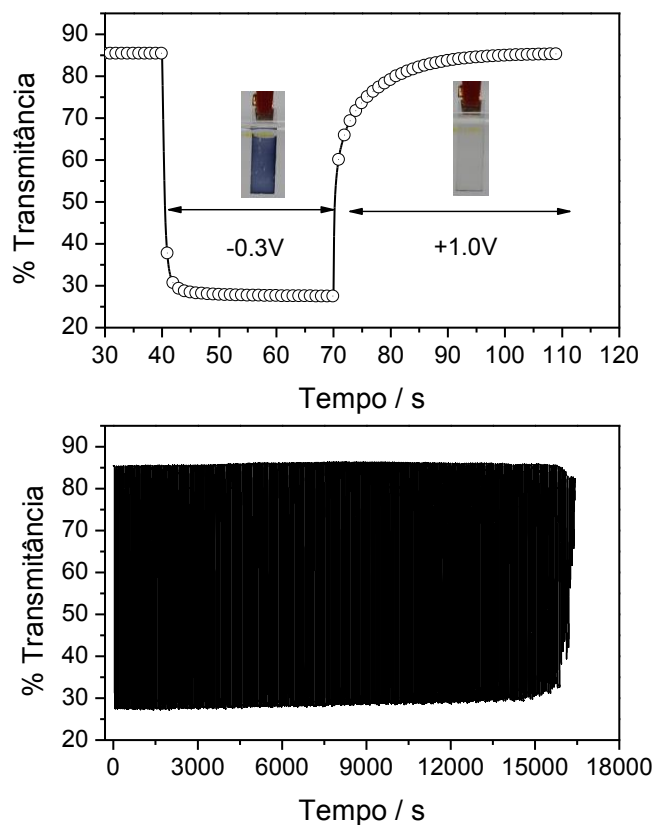


Figura 35. Determinação da durabilidade do eletrodo modificado por filme de nanopartículas de WO_3 , para a coloração foi aplicado um potencial de redução de $-0,3 \text{ V}$ e de 1 V para a descoloração. Eletrólito: H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Podemos observar que a reação electrocrômica é bem reversível com boa durabilidade até cerca de 16000 segundos (aprox.. 250 ciclos). Após estes ciclos (aprox.. 4h de experimento), uma pequena porcentagem do contraste óptico se mostra irreversível a partir deste ponto. A dissolução do filme no eletrólito ocorre rapidamente nos próximos ciclos da reação. Esta durabilidade de 250 ciclos esta de acordo com o esperado para filme de óxidos de tungstênio, que são facilmente dissolvidos em meio solventes aquosos ácidos.

Podemos relacionar os valores de variação de absorbância (A) com os valores de carga inseridas por unidade de área, como já foi feito para materiais inorgânicos [87,88, 89,90,91]. A equação 8 mostra a relação entre os valores de carga com a razão entre a derivada da absorbância e o tempo:

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon \cdot b \cdot \left(\frac{dc}{dt}\right) = \frac{\varepsilon \cdot j}{zF} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde ε é a absorvidade molar do filme, b é a espessura do filme, c é a concentração dos sítios opticamente ativos no filme, j é a densidade de corrente, z é o número de elétrons que participam da reação redox e F é a constante de Faraday.

Se a reação responsável pela mudança na coloração do material for a mesma reação responsável por aumentar os valores de corrente faradaica durante a voltametria, assim como, toda a corrente do processo for consumida na reação electrocrômica, a curva dA/dt versus E deve coincidir com o perfil da curva j/E sob as mesmas condições experimentais. Isto é válido para todos os sistemas em que os processos electrocrômicos estão relacionados com corrente de natureza faradaica.

A redução do WO_3 ocorre em potenciais negativos muito próximos do potencial de redução do hidrogênio em meios ácidos. Desta forma, parte da carga elétrica pode estar relacionada com este processo, não influenciando na variação de contraste do eletrodo. Para determinar tal fenômeno usamos o gráfico de derivadas da absorbância. Na Figura 36 é mostrado um gráfico que relaciona a derivada da variação de transmitância com o perfil voltamétrico do filme de óxido de tungstênio em H_2SO_4 com uma velocidade de varredura reduzida de 2 mV /s.

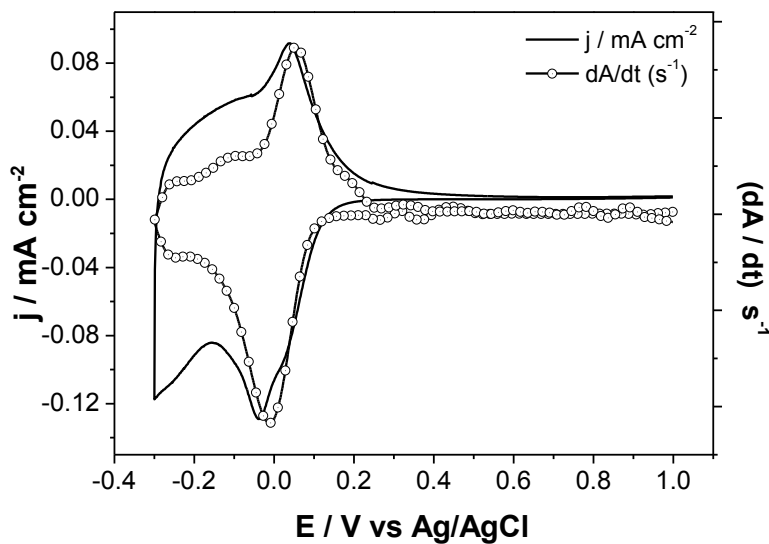


Figura 36. Relação entre a derivada da variação da transmitância (633 nm) e da corrente elétrica em função do potencial aplicado, para um filme de WO_3 depositado por EPD 200V cm^{-1} por 60 segundos, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, eletrólito: H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

As maiores variações na transmitância ocorrem quando o filme é reduzido ou oxidado, onde os perfis de variação de transmitância coincidem com as regiões de potencial dos picos de corrente elétrica e são praticamente sobrepostos. Porém, em regiões de potencial mais negativo do que -0,15 V é possível observar que não há mais variação na absorbância, embora a corrente elétrica ainda sofra um aumento, justamente provocado pela reação de evolução de hidrogênio, que não colabora com as propriedades ópticas do eletrodo.

4.6. Líquido iônico como eletrólito.

O desempenho electrocrômico dos filmes de WO_3 obtidos neste trabalho pode estar limitados por diversos fatores. Por exemplo, os resultados de durabilidade estão diretamente relacionados com o tipo de eletrólito usado nas medidas electroquímicas. Em sua maioria, eletrólitos aquosos tendem a dissolver facilmente os filmes de WO_3 . Como resultado, os eletrólitos não aquosos têm sido amplamente empregados em dispositivos electrocrômicos, obtendo bons resultados de durabilidade.

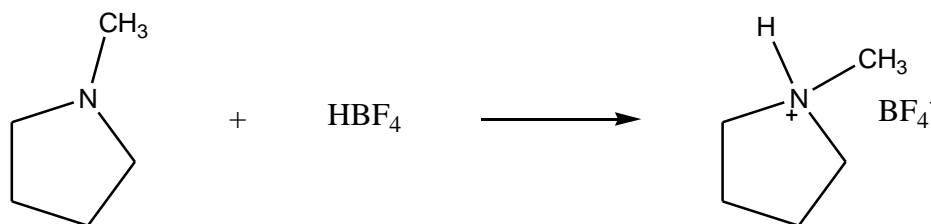
Uma alternativa ao uso dessas substâncias são os líquidos iônicos próticos (PIL). Nesta etapa do trabalho mostraremos uma alternativa como eletrólito, visando aumentar a durabilidade dos filmes electrocrômicos de WO_3 .

Uma vez que os filmes de WO_3 sintetizados necessitam de eletrólitos com cátions como H^{+1} , Li^{+1} ou K^{+1} , sintetizamos um líquido iônico prótico como alternativa de eletrólito ao ácido sulfúrico, o líquido iônico escolhido foi o 1-metilpirrolidina tetrafluoroborato $[\text{MPyr}][\text{BF}_4]$.

4.7. Preparação do Líquido Iônico Prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^- .

O método utilizado na preparação do líquido prótico consiste basicamente na reação de neutralização de uma base nitrogenada substituída por um ácido que contenha um ânion volumoso, e pode ser realizada em meio aquoso ou solvente orgânico [57, 92,93] .

Neste caso, preparação do líquido iônico prótico 1-metilpirrolidínio BF_4^- ($[\text{MPyr}][\text{BF}_4]$) foi realizada a partir da neutralização equimolar da 1-metilpirrolidina pelo ácido tetrafluorobórico como mostrado no esquema 1:



Esquema 1: Reação de neutralização da 1-metilpirrolidona pelo ácido tetrafluorobórico.

Esta reação ocorreu por quaternização da base em meio aquoso, e a partir da secagem do mesmo em estufa a vácuo a 70 °C por uma noite determinou-se a quantidade de água no mesmo por Karl Fischer resultando em um líquido Iônico com 8000 ppm de água com uma coloração levemente amarelada.

A dificuldade na remoção da água no PIL a partir da aplicação de vácuo já foi relatada [94,57]. Problema comum em PILs que possuem precursores voláteis, a aplicação de vácuo favorece a eliminação das espécies componentes do PIL, uma vez que os reagentes são mais voláteis que a água, a aplicação de vácuo favorece a evaporação do reagente resultando em um PIL com um excesso de componentes não voláteis e uma mistura não estequiométrica.

4.8. Resultados usando PIL.

Para demonstrar a aplicabilidade do PIL como eletrólito em um sistema electrocrômico, as propriedades ópticas foram investigadas. Sabendo que para aplicações electrocrômicas é desejado que o eletrólito possua boa transparência, verificamos através de espectroscopia do Uv-vis a presença de bandas de absorção na região do espectro eletromagnético. A Figura 37 mostra o espectro de absorbância obtido na faixa de 300-1000

nm, como esperado o PIL não apresenta bandas de absorção que possam interferir nos experimentos de eletrocromismo.

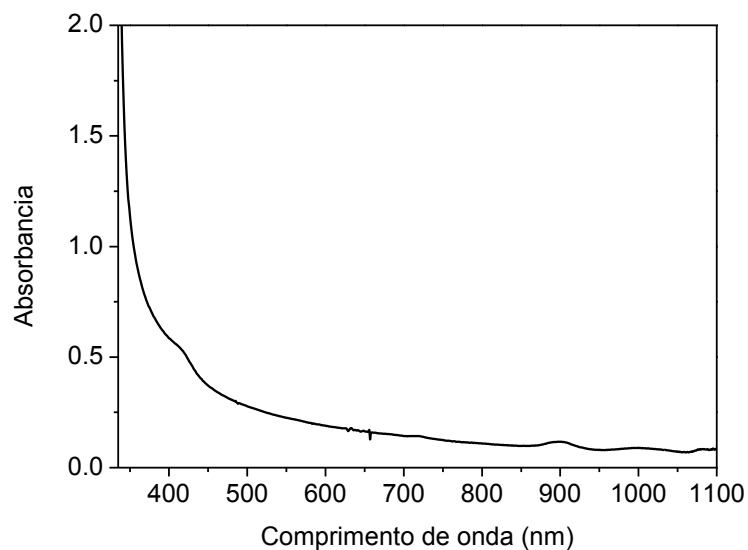


Figura 37: Espectro de absorbância do líquido iônico prótico preparado.

4.9. Espectroeletróquímica em PIL.

A performance eletroquímica e electrocrômica do PIL foi testada comparativamente, usando dois filmes de WO_3 depositado nas mesmas condições, EPD 200 V cm^{-1} por 60s. Fizemos as curvas absorciométricas nos eletrólitos H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em PIL. A Figura 38 traz os resultados de forma comparativa, onde observamos que o PIL comporta-se como um eletrólito eficaz na reação electrocrômica do óxido. Também devemos atentar para o fato que os eletrodos de referência usados são diferentes em cada eletrólito.

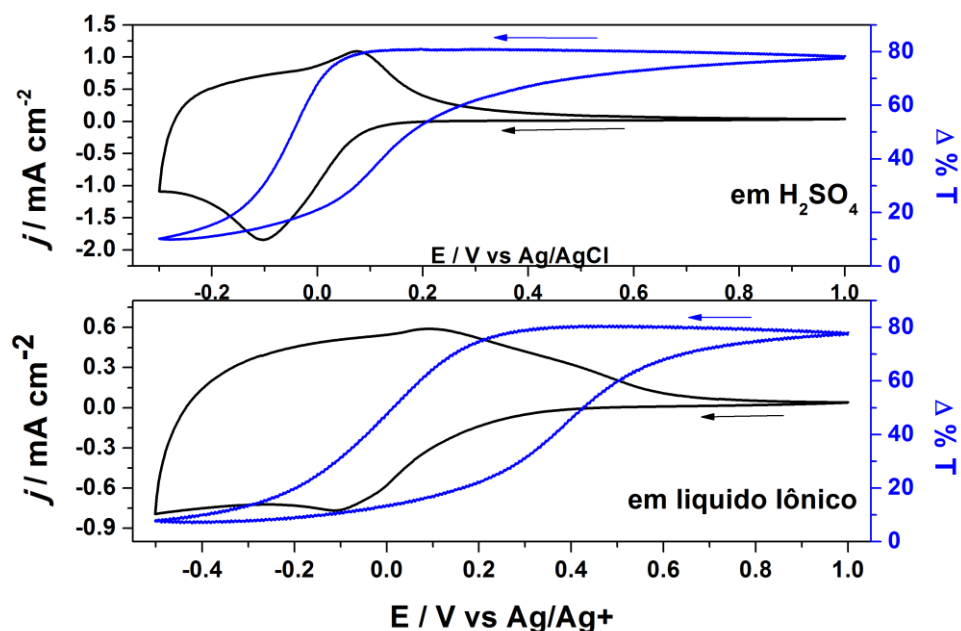


Figura 38: Comparação entre espectroeletróquímicas em meio ácido e líquido iônico, as velocidades de varreduras foram 20 mV/s

A reação electrocrômica está relacionada ao processo de intercalação de espécies na superfície do filme. Neste caso, nós podemos relacionar os valores de variação de absorvância (A) com os valores de carga inseridas por unidade de área, como já mencionado anteriormente neste trabalho. Na Figura 39 é mostrada a curva j/E da voltametria cíclica e a curva dA/dt vs. E , comparando a derivada da variação de absorvância em função do tempo (dA/dt) com o perfil voltamétrico do filme. A velocidade de varredura na voltametria foi de 2 mV/s. O perfil da derivada mostra que a taxa de variação de transmitância durante os processos de coloração/descoloração são adjacentes às curvas j/E , mostrando que ambos os processos ocorrem na mesma região de potencial.

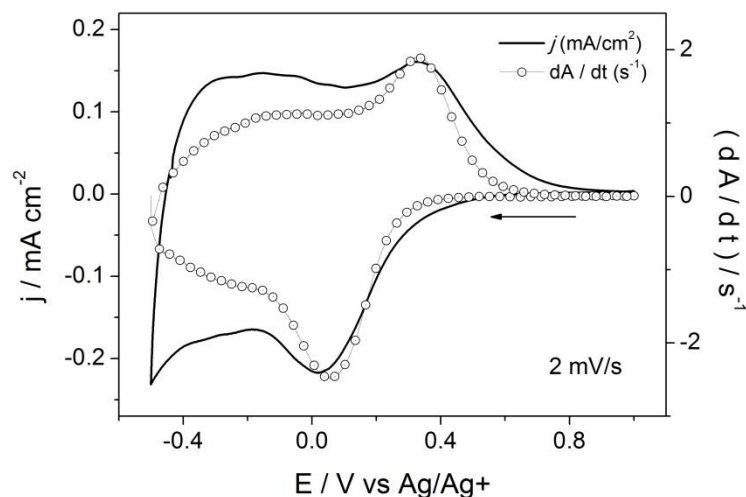


Figura 39: Relação entre a derivada da variação da absorvância (em 633 nm) em função do tempo e do potencial aplicado, em PIL, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

Durante a reação catódica, um pico de corrente pode ser observado perto de 0,0 V vs Ag/Ag^+ indicando a reação de intercalação do próton proveniente do PIL. Esta reação pode ser atribuída à mudança de coloração no filme da mesma maneira que ocorre no ácido sulfúrico. Em potencial mais negativos que -0,2 V o aumento da corrente observado está mais relacionado com a evolução de hidrogênio ou limitações do eletrólito do que com a reação electrocrômica como visto na curva dA/dT nessa região de potencial. Durante a polarização anódica, as curvas coincidem no mesmo ponto que ocorrem a reação de desintercalação do próton e a descoloração do filme.

Mostramos que a reação electrocrômica com intercalação e desintercalação de prótons ocorre em PIL, e que esta reação ocorre com a formação do bronze de tungstênio através dos prótons provenientes do eletrólito. Tal observação demonstra que o comportamento electrocrômico do filme de WO_3 em PIL é similar ao comportamento do filme em soluções aquosas de ácido sulfúrico.

A transferência de prótons e o grau de ionicidade são características importantes nos líquidos iônicos e vêm sendo estimadas por Mayrand-Provencer através da relação do ΔpK_a [95], que é definida como a diferença entre os valores dos pK_a 's da base e do ácido de Bronsted usados na síntese do IL em um determinado solvente. Este valor é usado como estimativa da capacidade do IL de transferir o H^+ entre a base e o ácido, uma vez que os PIL não são formados necessariamente somente por íons, contendo uma parte significativa de substâncias moleculares que não são responsáveis pela transferência de prótons. Desta forma, valores grandes de ΔpK_a indicam uma forte tendência à transferência de prótons e boa ionicidade enquanto que valores baixos indicam o contrário. No caso do nosso PIL [MPyr][BF₄] o valor do ΔpK_a foi 9,82 [96] o que pode ser considerado como alta ionicidade e condutividade. Tal fato pode ser uma indicação que o PIL possui disponibilidade de prótons para a reação de formação do bronze de tungstênio tal qual o eletrólito ácido.

A reversibilidade do processo de intercalação/desintercalação do H^+ na matriz do filme foi investigada, medindo os valores da carga catódica e anódica da reação electrocrômica. A razão entre as cargas mostram que o processo de intercalação do próton é mais reversível à medida que a razão entre elas se aproxima da unidade. Os resultados da razão entre as carga ($Q_{anódica}/Q_{catódica}$) para o ácido foi de 0,877 enquanto que para PIL foi 0,995. Isto demonstra que em líquido iônico o processo é mais reversível do que em H₂SO₄.

Estudos de velocidade de varredura em líquido iônico foram conduzidos, a Figura 40 mostra os resultados de um filme depositado por EPD 200 V cm⁻¹ por 60s.

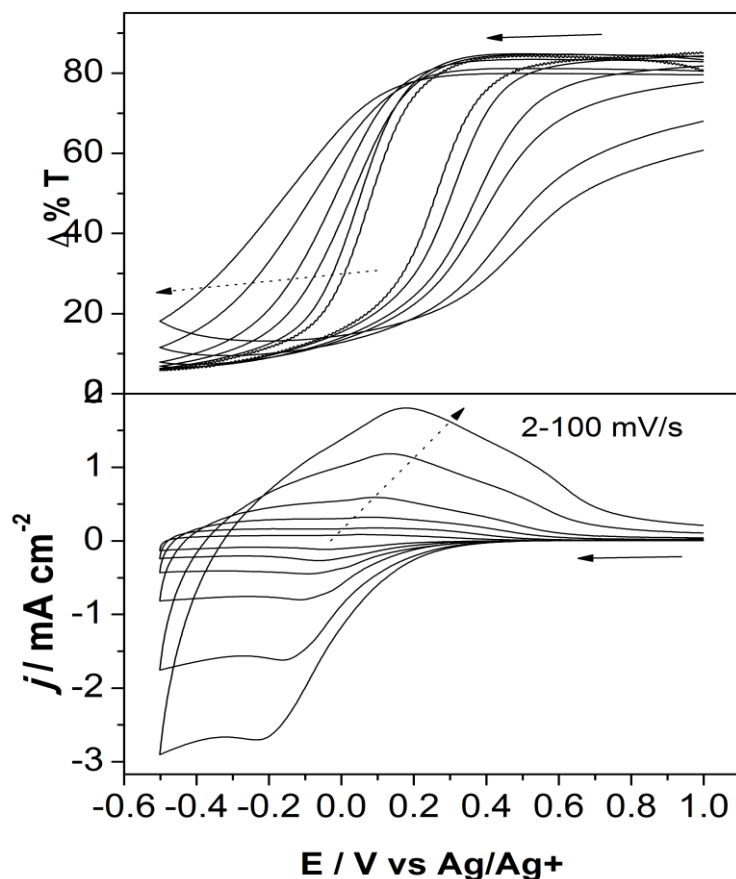


Figura 40: Voltamogramas cíclicos e variação da transmitância para várias velocidades de varredura; Filme de WO_3 depositado por EPD 200 V cm^{-1} por 60s; variação da transmitância a 670 nm ; Eletrólito MPyrBF_4 , velocidade de varredura de 5 ; 10 ; 25 ; 50 e 100 mV/s .

A eficiência electrocrômica (CE) relaciona a variação de absorvância com a carga elétrica. Valores de CE para o filme EPD 200 V cm^{-1} foram calculados para os eletrólitos PIL e H_2SO_4 . A Figura 41 abaixo mostra gráfico de variação da absorvância em função da densidade de carga. Os filmes foram expostos a uma descarga de corrente de $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ e monitorados ao comprimento de onda de 633 nm durante todo o tempo. Os valores de CE

podem ser extraídos da inclinação da reta que tangencia a região linear da curva formada durante o experimento. O valor obtido de eficiência eletrocromática para o filme em PIL foi $52,4 \text{ cm}^2/\text{C}$, um pouco maior do que o valor obtido para o filme em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ que foi de $44,4 \text{ cm}^2/\text{C}$.

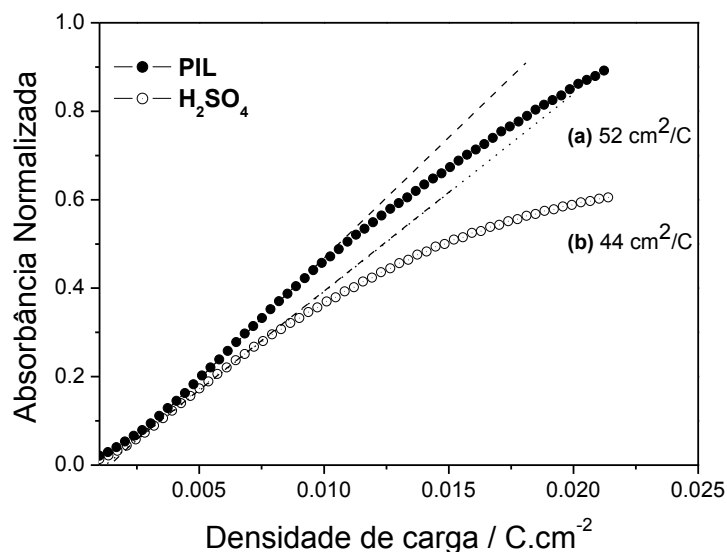


Figura 41: Gráfico da absorvância em função da densidade de carga do filme de WO_3 EPD 200V cm^{-1} eletrólito ácido (-○-) e em PIL (-●-). Absorvância medida em 633 nm , corrente catódica de $0,25 \text{ mA cm}^{-1}$.

Durante a reação eletrocromática, os resultados obtidos para o tempo de resposta ($t_{90\%}$) em PIL foi de $2,8 \text{ s}$ para a reação de coloração e $23,0 \text{ s}$ para a descoloração. Estes valores são bem próximos aos obtidos para a reação em eletrólito ácido. Alguns valores comparativos entre PIL e H_2SO_4 estão sumarizados na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Parâmetros electrocrômicos dos filmes depositados.

Eletrólito	$T_{\text{coloração}}$	$T_{\text{descoloração}}$	%T	Eficiência electrocrômica (cm ² /C)
H ₂ SO ₄	3,0s	24,0	65,6	44,4
MPyrBF ₄	2,8s	23,0s	70,3	52,4

Os filmes de WO₃ são facilmente dissolvidos em eletrólitos aquosos, é muito comum a busca por outros tipos de eletrólitos que possam substituir o ácido mantendo-se as propriedades electrocrômicas e conferindo maior durabilidade ao filme. Desta forma, foi avaliada a durabilidade dos filmes no líquido iônico por experimentos de espectroelectroquímica, os resultados são apresentados na Figura 42.

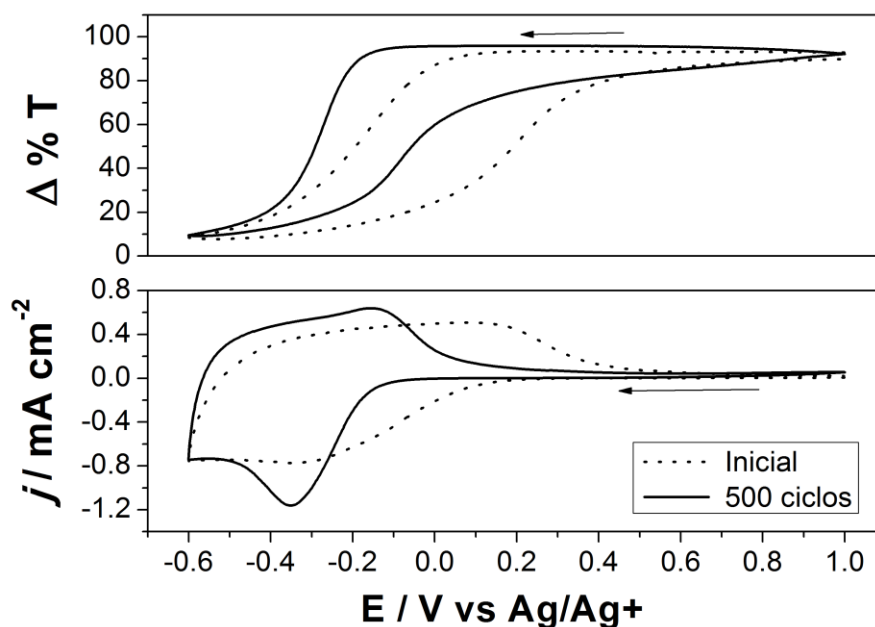


Figura 42: Espectroeletróquímicas do 1º e 500º ciclos por voltametria cíclica em líquido iônico de filme depositado por EPD $200V\ cm^{-1}$ por 60s, velocidades de varreduras de 20 mV/s.

Os resultados de variação de transmitância após 500 ciclos (aproximadamente 22 h de experimento) mostram bom contraste óptico comparado com o inicial, demonstrando boa aplicabilidade do líquido iônico como eletrólito para dispositivos electrocrômicos de intercalação de prótons. Porém, o perfil do voltamograma obtido muda durante os ciclos, o que pode estar relacionado com a quantidade de água que é absorvida durante o experimento em cela aberta.

A Figura 43 mostra a relação entre as cargas dos processos anódicos e catódicos durante os ciclos. Nota-se uma estabilidade nos valores ao longo dos 500 ciclos, o que indica uma boa reversibilidade do processo de intercalação do próton ao longo dos 500 ciclos.

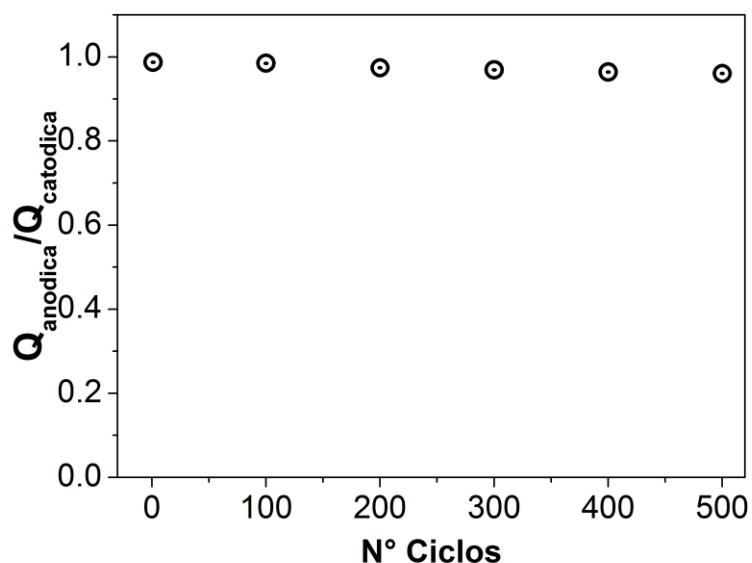


Figura 43: Relação entre as cargas anódicas (oxidação) e catódicas (redução) durante os ciclos de voltametria cíclica em líquido iônico.

A durabilidade dos filmes de WO_3 em PIL também foi avaliada por cronoamperometria. A Figura 44 mostra as curvas de variação da transmitância para dois filmes idênticos de WO_3 . Os eletrodos foram expostos a ciclos consecutivos de redução (coloração) e oxidação (descoloração) aplicando-se para tal potenciais de -0,5 V e 1,0 V (*vs* Ag/AgCl) para o ácido e -0,6V e 1,0V (*vs* Ag/Ag⁺) para o PIL.

Fica evidente na comparação que o filme de WO_3 perde cristalinidade com o aumento do número de ciclos de intercalação/desintercalação. Isso provoca um decréscimo da variação de transmitância devido a ciclos de intercalação irreversíveis e dissolução do filme. No ácido a perda prematura ocorre após 4h de ciclos enquanto que em PIL mesmo com mais de 12h o filme continua apresentando bom contraste ótico.

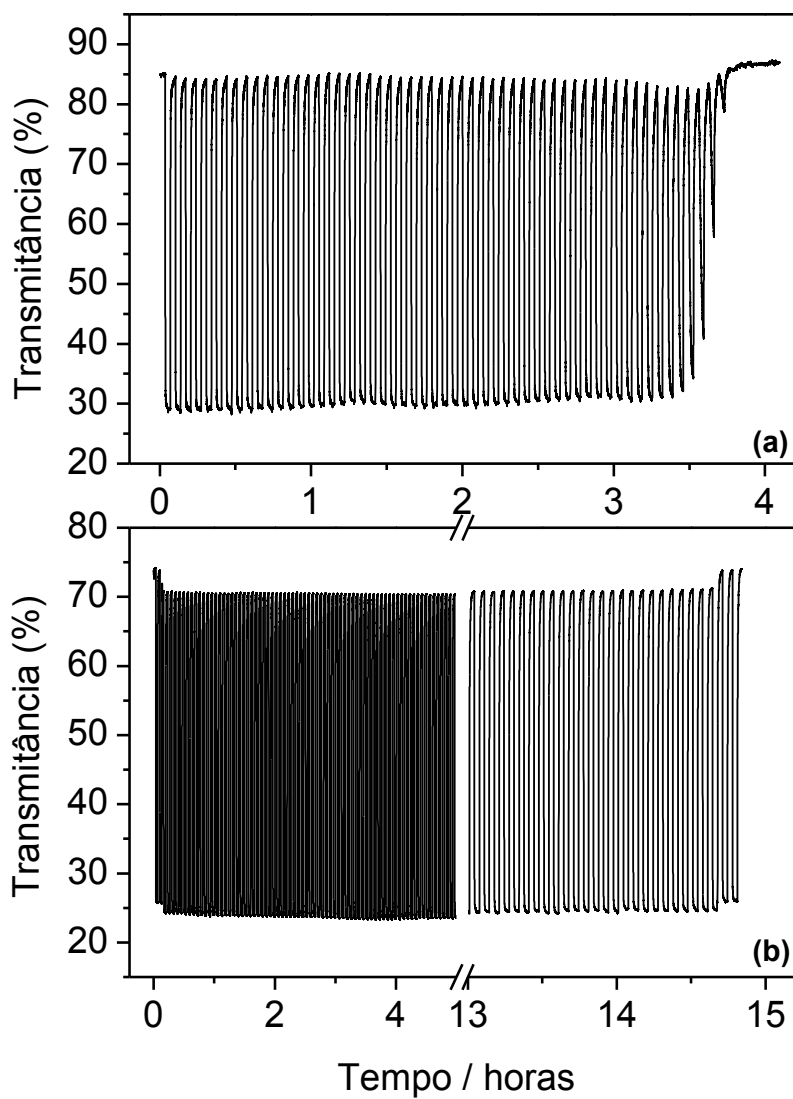
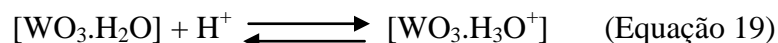


Figura 44: Variação da transmitância por cronoamperometria para filmes de WO₃ em (a) 1.0 mol L⁻¹ H₂SO₄ e (b) Eletrólito PIL [MPyr][BF₄]. Ciclos de 120 segundos cada e $\lambda = 633$ nm.

A taxa de dissolução dos filmes de WO_3 em soluções ácidas segue um mecanismo geral de dissolução de óxidos metálicos e não depende da espessura do óxido formado. A perda de cristalinidade e dissolução dos filmes incluem dois processos que envolvem uma etapa de hidratação do filme e uma etapa de aumento da rugosidade/porosidade [97].



Como podemos ver na equação 25, a primeira etapa do processo de dissolução é a hidratação do filme com a incorporação de moléculas de água na matriz do óxido. Em seguida ocorrem sucessivas incorporações irreversíveis de prótons que conduzem a formação de íons tungstatos e consequente dissolução do filme.

A Figura 45 mostra espectros de UV-vis da solução de H_2SO_4 usada durante os experimentos de durabilidade. Os espectros foram tirados antes, durante e após consecutivos ciclos de reação eletrocromática. Podemos perceber que à medida que a variação da transmitância diminuía durante a cronoamperometria, uma banda de absorção cresce em torno de ~ 230 nm no espectro da solução. A absorção de íons tungstatos nesta região do espectro de ultravioleta já foi relatada na literatura. A dissolução de filmes de WO_3 é descrita como cineticamente controlada por pH, indicando que a concentração de H^+ na interface eletrodo/solução é fundamental para o processo. Por outro lado, a natureza dos ânions do eletrólito parece não cumprir qualquer papel na cinética de dissolução, exceto em promover o aumento de rugosidade/porosidade [98, 99].

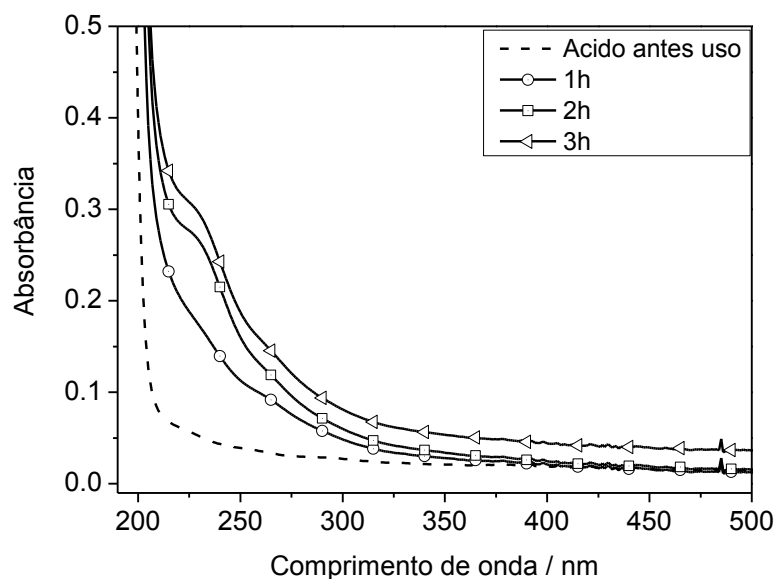


Figura 45: Espectros de absorvância do eletrólito H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ usado durante a voltametria cíclica do filme de WO_3 . Espectros foram tirados antes e depois da dissolução do filme.

Em nosso trabalho, filmes de WO_3 são dissolvidos em solução ácida mais facilmente do que em PIL. Quando usamos o líquido iônico como eletrólito o processo de dissolução é bem mais lento, como vimos anteriormente o processo de hidratação é a primeira etapa na dissolução. Entretanto, este processo em PIL é limitado pela baixa quantidade de água presente, de cerca de 8000 ppm, o que conduz a um processo de hidratação mais demorado do que na solução ácida.

Como o filme de WO_3 possui moléculas de água que estão nos retículos cristalinos do óxido, devemos levar em consideração o equilíbrio entre a quantidade de água na interface óxido/eletrólito. Esta quantidade de água no filme pode ser calculada usando a densidade do WO_3 [59] e os resultados do TGA das nanopartículas da Figura 21, obtendo-se um valor de 0,5 mols de água por mol do óxido ($\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); o que significa uma concentração de aproximadamente $11,41 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando a concentração de água no

PIL (8000 ppm ou $0,44 \text{ mol L}^{-1}$), que é muito menor do que a quantidade no filme, concluímos que o processo de hidratação do filme em PIL é limitado pelo equilíbrio entre as moléculas de água presente em baixas concentrações na interface óxido/eletrólito. Isso resulta na prevenção de uma prematura dissolução do filme como ocorre em soluções aquosas, e garante estabilidade da reação eletrocromica por longos períodos.

4.10. Síntese e modificação do filme com o viológeno.

Os viológenos são compostos orgânicos de uma família de haletos de bases quaternárias derivadas do 4,4'-bipiridinium ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)₂ tendo a fórmula geral (Vio^{2+} , 2X^-). Estes compostos são geralmente incolores quando na forma Vio^{2+} e podem sofrer redução no cátodo para formar os cátions radicais tipo Vio^+ , que possuem coloração intensa com altos valores de absorvidade molar, devido às transferências de carga entre os átomos de nitrogênio de diferentes estados de oxidação. A escolha dos substituintes ocasiona mudanças nos níveis de energia dos orbitais moleculares que proporciona diferente coloração aos cátions radicais [100,101,102].

Na Figura 46 mostramos, de forma genérica, os possíveis estados de oxidação dos viológenos, dentre os quais os dicátions (Vio^{2+}) são os mais estáveis.

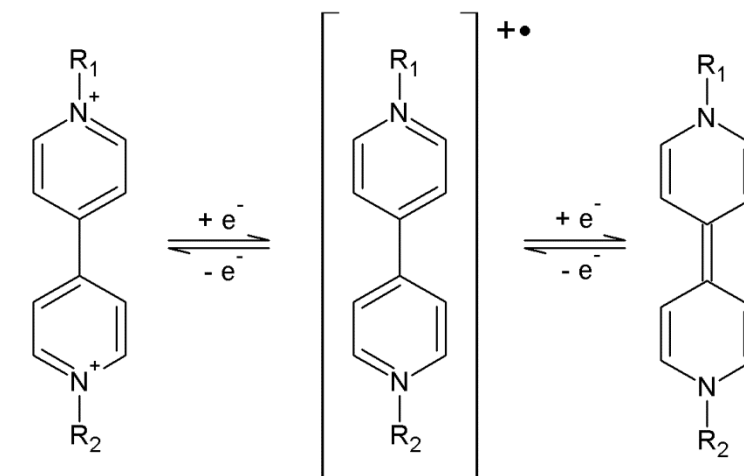


Figura 46: Estruturas das moléculas de viológeno substituído.

4.11. Síntese e espectroeletróquímica do viológeno.

A síntese do viológeno foi realizada seguindo os procedimentos reportados na literatura [48,50], obtendo um sólido amarelado, o dicloreto de bis(2-fosfonietil)-4,4'-bipiridínio. Esta síntese foi realizada reagindo-se 1,1g do 4,4'-bipiridínio e 3,5 mL do dietil-2-bromoetil fosfonato em 50 mL de água em refluxo a 80 °C por cerca de 72 horas

(a). Após este período, ácido clorídrico (50%) foi adicionado no refluxo por mais 24 horas

(b). O esquema da reação é apresentado na Figura 47.

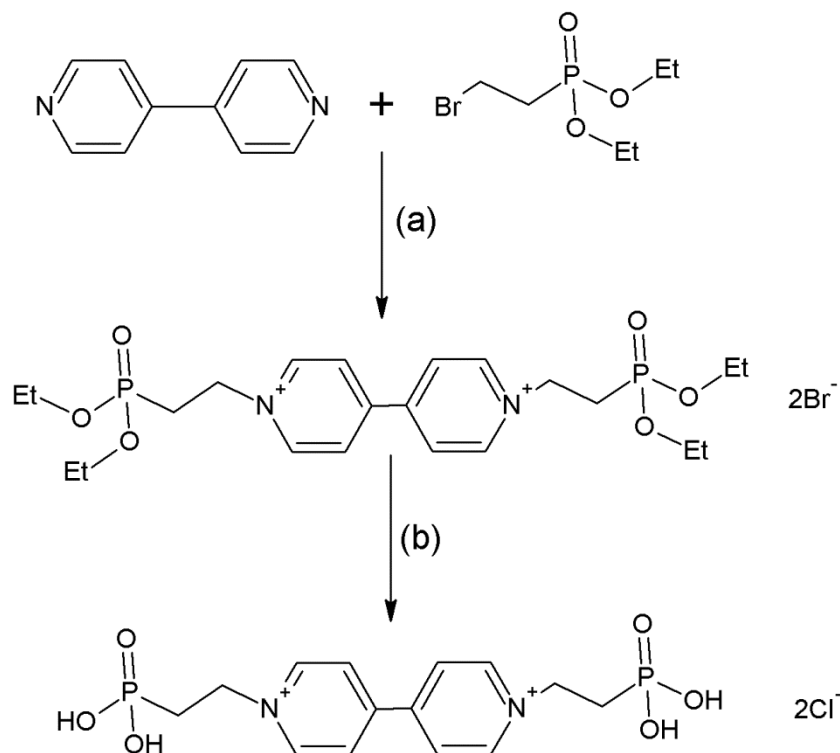


Figura 47: Esquema da síntese do viológeno bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio; (a) Refluxo em H_2O , 80°C ; (b) Refluxo em HCl 50%, 80°C .

Através desta última reação, à molécula do viológeno é adicionado um grupo ancorador fosfonato. Este grupo é necessário para que ocorra interação entre a molécula do viológeno e a superfície do WO_3 nanoestruturado. O viológeno obtido foi então separado por recristalização pela adição de isopropanol em baixas temperaturas. O sólido foi obtido por filtração e o rendimento conseguido nesta síntese foi de aproximadamente 65%. Segundo Cummins e colaboradores [50], o rendimento obtido foi de cerca de 84%. O que nos indica possíveis perdas durante nosso processo.

A caracterização eletroquímica do viológeno foi realizada por experimentos de voltametria cíclica. Uma solução de concentração $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ do dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridíneo em eletrólito KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (acidificada pH 3,0 com HCl

$1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi usada nos experimentos. Como eletrodo de trabalho usamos o substrato transparente ITO. O curva de corrente versus potencial mostra um processo redox a partir de $-0,6$ até $-0,8\text{V}$ (*vs* Ag/AgCl) que pode ser atribuído ao processo de redução do viológeno. O processo de redução do dicátion (Vio^{2+}) para o cátion-radical (Vio^{1+}) ocorre por eletrodeposição da molécula no substrato, o que resulta em mudanças no espectro de absorção observado. O resultado obtido é mostrado na Figura 48, onde podemos observar a reação redox da solução de viológeno na superfície do eletrodo.

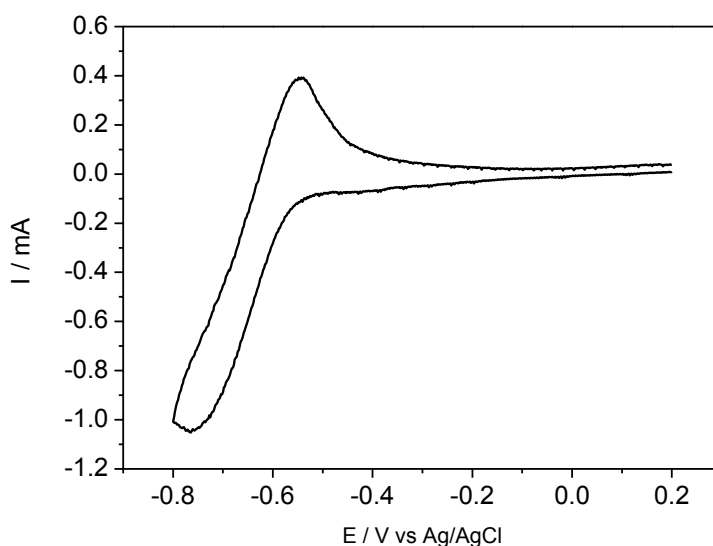


Figura 48: Voltametria cíclica da solução de viológeno $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre ITO. Velocidade de varredura 20 mV s^{-1} , solução deaerada com N_2 por 10 min.

Por ser uma reação rápida, esta mudança de coloração é rápida e bem acentuada mas apresenta baixa reversibilidade com o aumento do número de ciclos. Este comportamento pode estar relacionado com o processo de dimerização que afeta a reversibilidade em filmes de viológenos eletrodepositados [103,104].

Os espectros de absorbância da reação redox foram obtidos a partir da mesma solução de dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridíneo do experimento anterior.

Usando cronoamperometria, variamos potenciais entre 0,4 V até - 0,8 V vs Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) em passos de 100 mV por um tempo de 60 segundos cada. À medida que o potencial se tornava mais negativo, os espectros de absorbância tornavam-se mais intensos devido à redução do viológeno na superfície do ITO. No sentido contrário, na reação de oxidação aplicamos potenciais -0,8 V para 0,4 V nas mesmas condições. O cátion-radical Vio⁺¹ formado durante a redução começa a voltar ao estado de dicátion Vio⁺², tal reação ocorre com diminuição dos valores de absorbância. As setas na Figura 49 mostram o sentido das mudanças de cor. As bandas presentes na região em torno de 500-600 nm são características de moléculas reduzidas de *N,N'*-dialquilviológeno, que apresentam coeficiente de extinção entre 10 000 e 20 000 mol⁻¹ cm⁻¹ [105].

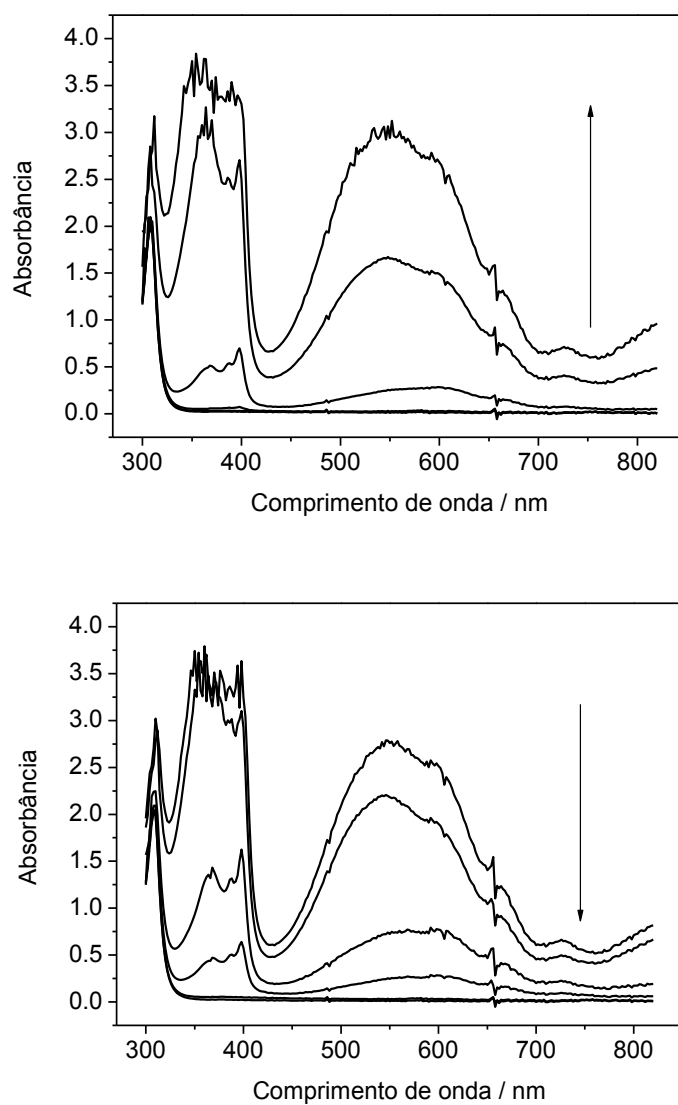


Figura 49: Espectros de absorbância da solução do dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridíneo (2 mmol L^{-1}) em $\text{KCl } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$. Potenciais de $0.4 \text{ V} \rightarrow -0.8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($3.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$). As setas indicam a direção da reação eletrocromica.

4.12. Modificação superficial dos filmes de WO₃

A próxima etapa do trabalho foi modificar a superfície dos filmes de WO₃ com o bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio. Para a modificação usamos uma solução de 0,02 mol L⁻¹ do viológeno e o filme de WO₃ foi mergulhado nesta solução por 24h. Os espectros mostram o crescimento dos valores de absorbância do filme durante a reação de redução em função do potencial aplicado. Os filmes foram montados seguindo o procedimento descrito na parte experimental e como eletrólito foi empregado o LiClO₄ 0,5 mol L⁻¹ dissolvido em carbonato propileno (PC). Assim como nos estudos com o filme de WO₃ sem modificação, os espectros foram obtidos por voltametria cíclica durante a aplicação da faixa de potencial entre 0,5 e -0,8 V vs. Ag/Ag⁺. Os espectros foram registrados a cada 100 mV (10 s de intervalo). Podemos perceber que os espectros de absorção do filme são os resultados da sobreposição dos espectros do viológeno e do WO₃ separadamente. A reação eletrocromica no óxido ocorre durante a intercalação enquanto que no viológeno ocorre pela redução em cátion-radical. A redução do WO₃, por exemplo, não apresenta bandas de absorção na região entre 300 e 400 nm, enquanto que o viológeno possui bandas bem acentuadas nessa região que ficam em evidência em potencias de redução a partir de -0,5 V vs Ag/Ag⁺.

Figura 50 mostra os resultados espectroeletroquímicos dos filmes de WO₃ e WO₃\viológeno. As setas indicam a direção da reação eletrocromica, em (a) seta crescente indica a reação de redução enquanto que a seta decrescente em (b) indica a reação de oxidação do filme.

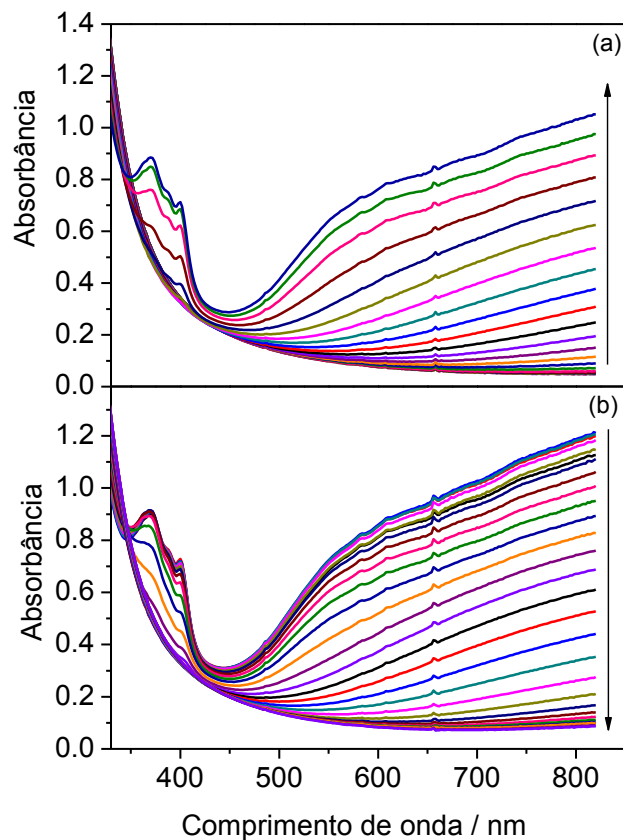


Figura 50. Espectros de absorção do filme de WO_3 e WO_3/vio (modificado com viológeno dicloreto de bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio); eletrólito LiClO_4/PC $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; potencias variando de $0,3$ a $-0,8\text{V}$ (vs. Ag/Ag^+ ; (a) reação de redução e (b) reação de oxidação).

Na Figura 51 temos fotos dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{Viológeno}$ nos estados reduzidos. Notamos a diferença na coloração proporcionada pela imobilização dos viológenos nos filmes de WO_3 .

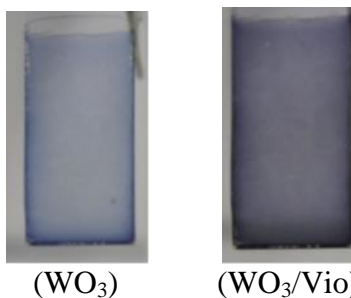


Figura 51: Fotografia dos filmes reduzidos.

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica. Comparação entre os voltamogramas cíclicos do filme sem o viológeno é mostrada na Figura 52. As curvas de j vs E foram obtidas em eletrólito LiClO_4/PC $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, nesta etapa do trabalho trocamos a solução de ácido por um eletrólito orgânico devido problemas de solubilidade da molécula do viológeno. Para manter a modificação é necessário o uso de um eletrólito que não dissolva o modificante, como por exemplo o carbonato propileno. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s e mostram a sobreposição dos processos de redução do óxido e do viológeno em uma mesma faixa de potencial, a mesma das espécies separadas. Nota-se que o WO_3 atua tanto como mediador da redução do viológeno como material eletrocromico.

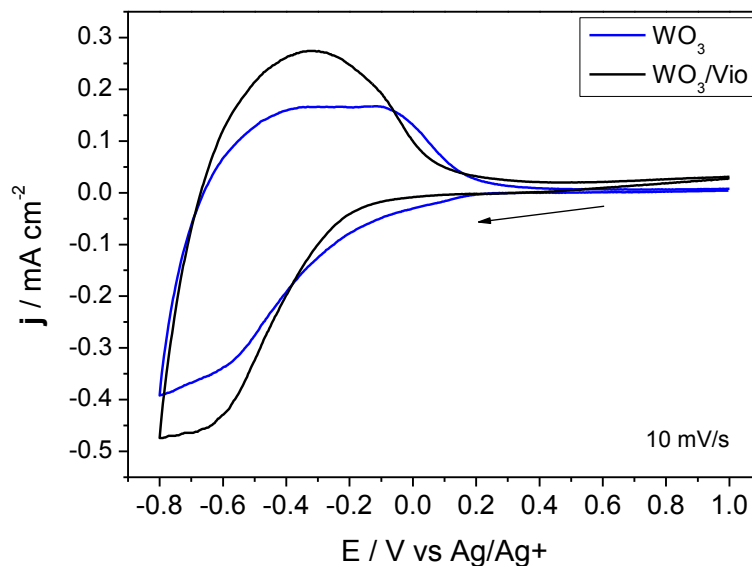


Figura 52: Comparação usando voltametria cíclica em LiClO_4/PC do: (---) Filme de WO_3 sem modificação. (—) Filme de WO_3 modificado com o bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio. Velocidade de varredura 10 mV/s em LiClO_4/PC .

Sabemos que no sistema WO_3/Vio o óxido de tungstênio presente no eletrodo não se limita à função de mediador redox, como também participa dos processos eletroquímicos responsáveis pela mudança de coloração do filme. Os resultados eletroquímicos por voltametria na literatura sugerem que a redução do WO_3 e do viológeno ocorrem em velocidades diferentes no mesmo filme [55].

Sendo a reação de redução do WO_3 um processo de inserção ion-elétron na matriz do óxido, no caso de um filme de WO_3 modificado superficialmente com viológeno, o processo de redução do óxido depende da difusão dos Li^+ através da camada de viológeno. Para um filme nanoestruturado do óxido, esperamos que esta difusão seja rápida o suficiente para garantir uma resposta electrocrômica em poucos segundos. Este é o princípio

de eficiência do filme nanoestruturado do nosso trabalho, uma vez que a superfície nanoestruturada do filme permite uma maior disponibilidade de sítios ativos.

Durante o processo de redução do filme modificado, o processo de difusão dos íons Li^+ da solução ocorre primeiramente ao longo do modificante e posteriormente na camada do filme de WO_3 . Conseqüentemente, a superfície nanoestruturada do filme possibilita maior difusão de íons e melhor compensação de cargas. A Figura 53 mostra uma representação das condições de difusão para um filme de WO_3 modificado superficialmente com um bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio.

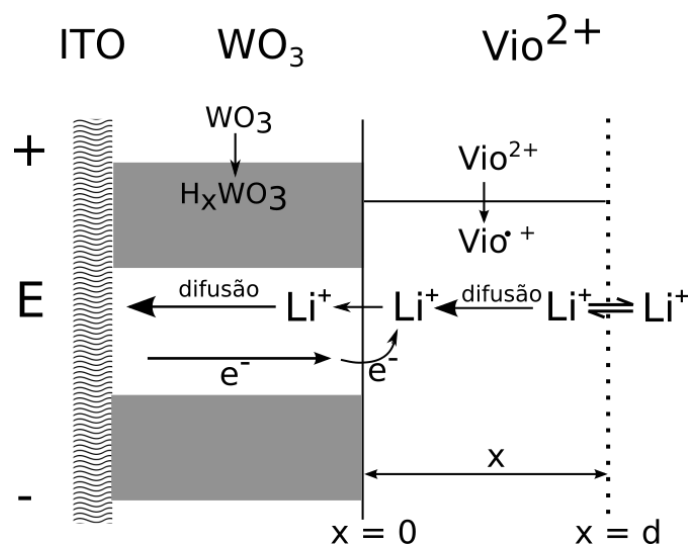


Figura 53: Processos faradaicos e de difusão no filme WO_3/Vio .

Alguns fatores podem influenciar nas propriedades electrocrômicas dos filmes. A quantidade de moléculas de viológeno adsorvidas no filme do óxido é um deles. Se uma monocamada for formada em uma superfície lisa, o electrocromismo desta monocamada será pouco perceptível já que a absorção de uma única monocamada de moléculas é muito fraca. Ao modificarmos um filme nanoestruturado, a quantidade de moléculas adsorvidas é

muito maior devido ao aumento de área superficial e rugosidade, o incremento nos valores de absorvidade do filme pode ser de cerca de 100 a 1000 vezes. Quando a luz atravessa o filme nanoestruturado, atravessa uma quantidade maior de moléculas de viológeno ancoradas na nanopartículas e conseqüentemente induz a altos valores de absorbância.

Nós discutiremos em detalhes a mudança de cor dos filmes durante a reação eletrocromica. Os resultados gerados pelo colorímetro virtual (planilha de cálculos) de cromaticidade CIE 1931 xy são apresentados como coordenadas de cromaticidade e dados de luminância.

4.13. Propriedades eletrocromicas e Coordenadas de Cromaticidade.

Para a quantificação de uma cor são necessários os valores dos parâmetros triestímulos X, Y e Z, sendo que as coordenadas de cromaticidade estão relacionadas a estes valores. Nesta parte do trabalho mostraremos como é possível obter as coordenadas de cromaticidade através dos espectros de UV-vis. Para isto apresentaremos uma planilha (Microsoft Excel[®]) que usa os dados dos espectros do UV-vis agindo como um colorímetro virtual [39] para o cálculo preciso destas coordenadas de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) [14] e dados de luminância.

Também vamos discutir as propriedades eletrocromicas dos filmes de WO_3 , e WO_3 modificado com viológeno que foram depositados em substrato ITO por EPD. As coordenadas de cromaticidade e os dados de luminância gerados pelo colorímetro virtual serão apresentadas em comparação para estes filmes.

4.14. Cromaticidade dos filmes de WO₃

Nas seções anteriores do trabalho mostramos os resultados de espectroeletróquímica dos filmes de WO₃ em ácido sulfúrico e PIL. Nesta parte do trabalho mostraremos os resultados espectroeletróquímico dos filmes de WO₃ em eletrólito perclorato de lítio 0,5 mol L⁻¹ em Propileno carbonato (LiClO₄/PC). Escolhemos este eletrólito para facilitar a comparação dos resultados de cromaticidade dos filmes de WO₃ modificados com viológeno.

Como demonstrado anteriormente, os filmes depositados por EPD apresentam variação no espectro de absorbância durante a reação eletrocromica. A Figura 54 mostra os espectros obtidos na faixa de potencial de 0,3 V e -0,8 V vs Ag/Ag⁺ em passos de potencial de 0,1 V cada. Estes espectros mostram o aparecimento de bandas de absorção em regiões do espectro de UV características da coloração azul observada nos filmes.

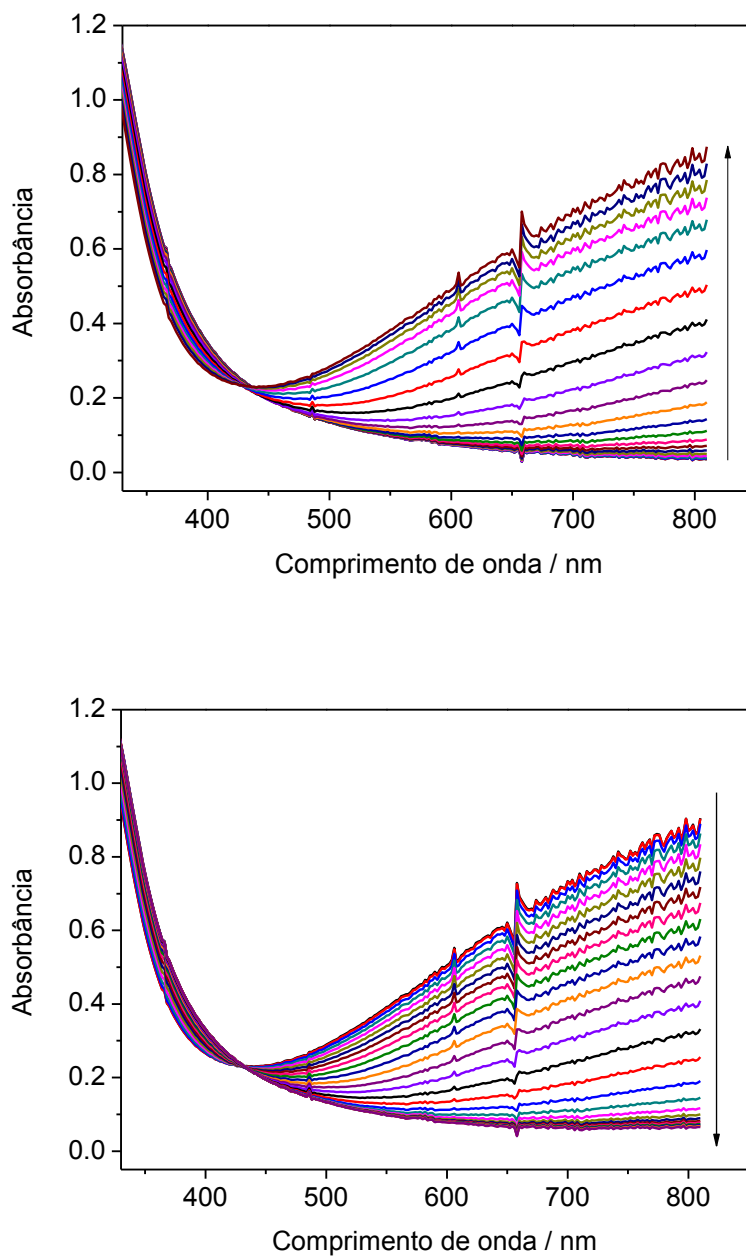


Figura 54: Espectros de UV-vis dos filmes de WO_3 nanoestruturados, em eletrólito $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{PC}$. Faixa de potencial de $0,3 \rightarrow -0,8 \rightarrow 0,5 \text{ V vs Ag/Ag}^+$, velocidade varredura 10 mV/s .

Usando o colorímetro virtual foram calculadas as coordenadas de cromaticidade da reação eletrocromática destes filmes usando o espaço de cor CIE 1931 xy e CIELAB 1976. A Tabela 7 (Anexo A1) mostra os resultados das coordenadas cromaticidade xy e os resultados de luminância relativa *in situ* ($\%Y_L$). Também são mostrados na tabela os dados das coordenadas $L^*a^*b^*$ para os vários potenciais aplicados no intervalo. Estas coordenadas pertencem ao espaço de cor definido pela CIE 1976. O espaço de cor CIE 1976 $L^*a^*b^*$ é um padrão muito utilizado na indústria de tintas, plásticos e têxteis. A variável L^* representa a luminosidade da amostra. As variáveis a^* e b^* correspondem a dois processos cromáticos opostos que são os processos vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente. No diagrama de cromaticidade $L^*a^*b^*$, a variável $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção verde, $+b^*$ é a direção amarela e $-b^*$ é direção azul. O centro (0,0) do diagrama de cromaticidade é acromático, quando os valores de a^* e b^* começam a crescer, a saturação das cores cresce também.

No potencial de 0,3 V, no início do monitoramento o estado do filme permanece estável com uma coloração esbranquiçada. Esta coloração deve-se a cor das nanopartículas que formam o filme. As coordenadas deste ponto são diferentes àquelas da fonte de iluminação (o “*white point*”, onde $x = 0,357$, $y = 0,383$ e $\%L = 100$). Próximo ao potencial de -0,45V na varredura de redução, o filme começa a mudar de cor apresentando uma coloração azul devido à reação de intercalação do Li^+ na matriz do óxido.

Os valores obtidos nas coordenadas CIELAB $L^*a^*b^*$ permitem rastrear as mudanças de cor que ocorrem no filme, com a diminuição dos valores de L^* , um deslocamento em a^* para valores negativos (direção do verde) e um deslocamento negativo de b^* (direção do azul), quantificam o estado de cor para um azul bem característico de WO_3 reduzido. Ao potencial de -0,8V o filme apresenta coloração azul forte (escuro)

devido à intercalação de mais íons do lítio. Este é o potencial mais negativo durante a voltametria cíclica. Neste ponto os valores das coordenadas L^* atingem o menor valor, os valores de a^* diminuem algumas unidades e as coordenadas b^* movem-se na direção negativa (direção do azul). Na reação de oxidação, os filmes mudam de cor de azul para branco em torno do potencial de 0,0V. As coordenadas $L^*a^*b^*$ começam a voltar aos valores iniciais a partir deste ponto.

Na Figura 55 temos as coordenadas de cromaticidade *CIE 1931 xy* do filme de WO_3 dentro do gráfico do espaço de cor, onde podemos rastrear as mudanças de matiz e saturação do filme durante a reação eletrocromica. As coordenadas x e y representam a fração vermelho/azul e verde/azul, respectivamente. Para os filmes de WO_3 , os parâmetros x e y são funções de estado muito próximas, o que significa pouca histerese, mesmo com o aumento da escala na parte superior do gráfico. Tal efeito sugere que a reação de coloração e descoloração ocorre seguindo a mesma trajetória no espaço de cor.

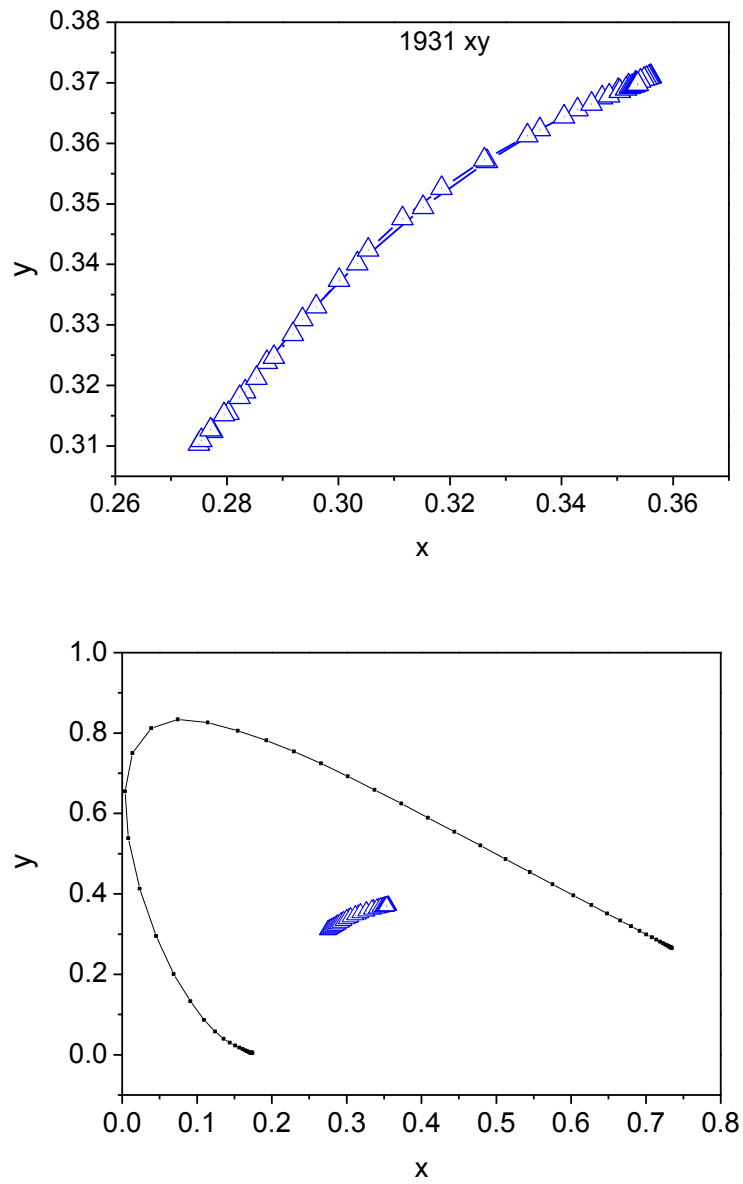


Figura 55: Coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 para o filme de WO_3 nanoestruturado.

Na teoria de cores do CIE, a cor não deve especificamente ser associada a um par de coordenadas xy no gráfico de espaço de cor. Para especificar uma cor, devemos levar em consideração uma terceira dimensão da cor, a luminosidade que não está inclusa no gráfico. A luminosidade relativa de uma cor é muito importante em como essa cor é percebida por olhos humanos, e é apresentada como porcentagem da luminância relativa Y_L da amostra em relação ao padrão Y_0 . Os valores de luminância relativa podem variar de 100% para amostras totalmente transparentes (sem absorção de luz) à zero para amostras que absorvem toda a luz.

Dados de luminância relativa podem ser plotados em função do potencial aplicado originando um gráfico conhecido como lumograma cíclico. Na Figura 56 temos o lumograma cíclico do filme WO_3 que mostra as mudanças sofridas durante a varredura de potencial da voltametria cíclica. Os valores de luminância relativa diminuem a medida que a reação de redução (coloração) do filme ocorre. Na reação de oxidação (descoloração) os valores de luminância relativa voltam aos valores iniciais completando o ciclo do lumograma.

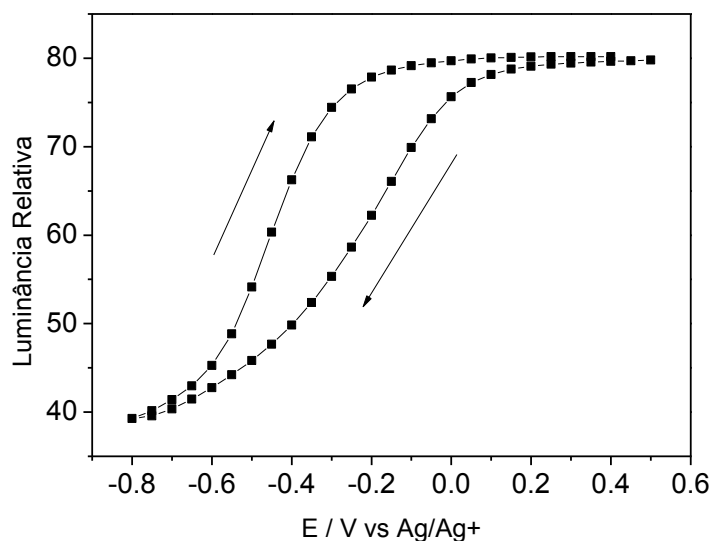


Figura 56: Lumograma Cíclico dos dados da luminância relativa CIE 1931 no filme de WO_3 durante voltametria cíclica em eletrólito $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{PC}$.

4.15. Resultados de cromaticidade para a redução do viológeno.

Agora aplicamos o método de colorimetria para investigar e quantificar as mudanças de cor na reação electrocrômica do viológeno. Variações de cor do cromóforo dicloreto de bis-2-fosfonopropil-4-4'-bipiridíneo em solução foram investigadas usando o colorímetro virtual.

Na Figura 57 mostramos as coordenadas de cromaticidade *CIE 1931 xy* no diagrama de cor para a reação electrocrômica da solução dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridíneo ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) sobre a superfície do substrato ITO.

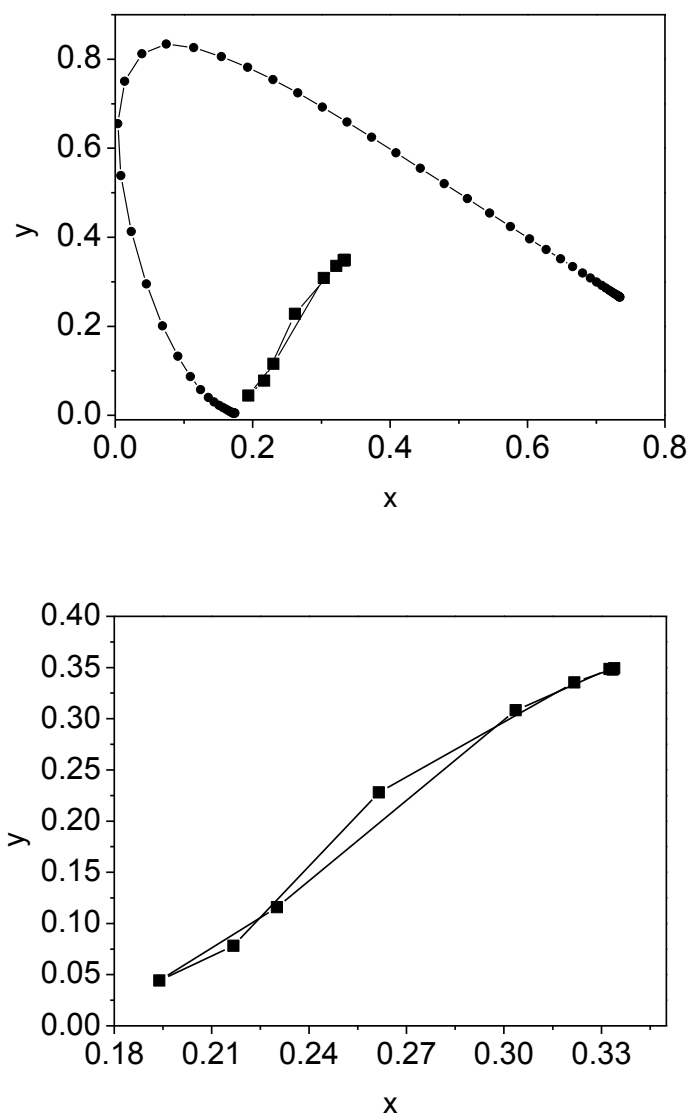


Figura 57: (a) Coordenadas de cromaticidade no espaço de cor CIE 1931 xy para redução da solução do viológeno. (b) Coordenadas ampliadas do gráfico.

As coordenadas de cromaticidade $L^*a^*b^*$ do espaço CIELAB 1976 também foram calculadas para a reação do viológeno e são mostradas na Figura 58 gráfico abaixo no espaço de cor CIELAB a^*b^* .

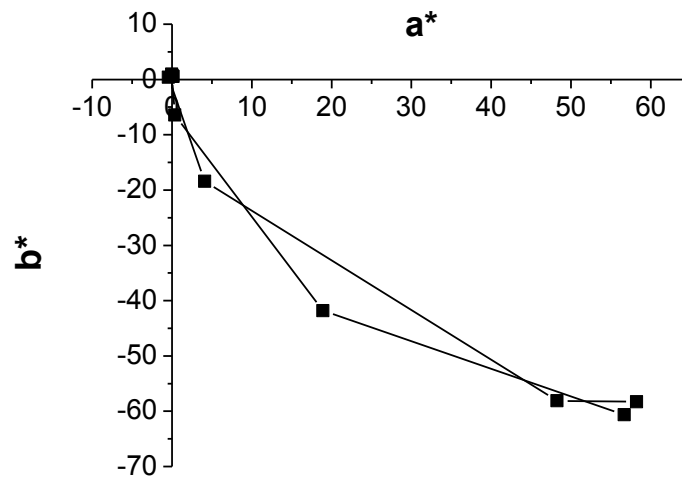


Figura 58: CIELAB 1976 a^*b^* para a solução do viológeno.

Os valores obtidos das coordenadas de cromaticidade CIE 1931 xy e CIELAB 1976 estão listados na tabela 6.

Tabela 5: Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 xy e CIELAB 1976 para a reação electrocrômica de redução e re-oxidação do viológeno dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4,4'-bipiridíneo em solução sobre o substrato ITO.

E / V	x	y	Y (%)	L*	a*	b*
-0.1	0.333	0.348	97.49	99.02	0	1
-0.2	0.333	0.348	97.71	99.11	0	1
-0.3	0.333	0.348	96.74	98.73	0	1
-0.4	0.333	0.348	95.46	98.22	0	1
-0.5	0.332	0.348	90.15	96.06	0	0
-0.6	0.304	0.308	58.65	81.10	4	-18
-0.7	0.230	0.116	4.28	24.59	48	-58
-0.8	0.194	0.044	0.55	4.43	58	-58
-0.7	0.217	0.078	1.88	14.84	57	-61
-0.6	0.261	0.228	22.30	54.34	19	-42
-0.5	0.322	0.335	76.42	90.06	0	-6
-0.4	0.334	0.349	92.95	97.21	0	1
-0.3	0.334	0.348	97.40	98.99	0	1

4.16. Cromaticidade dos filmes de WO_3 modificados com o viológeno dicloreto de bis-2-fosfonilpropil-4-4'-bipiridínio

As coordenadas de cromaticidade foram calculadas a partir dos dados de absorvância obtidos na Figura 50. Os dados obtidos *in situ* das coordenadas *CIE 1931 xy* e *CIELAB L*a*b** do filme de WO_3 modificado são mostrados através dos gráficos a seguir, e os valores numéricos são apresentados na Tabela 8 do Anexo A2.

A partir dos dados do colorímetro virtual, a Figura 59 com as trajetórias de cromaticidade no espaço de cor *CIE 1931* para o filme de WO_3 e WO_3/Vio são apresentadas. Desta forma mapeou-se a mudança de coloração durante a reação eletrocromática. Os parâmetros x e y mostram que ambos os filmes apresentam baixa histerese, o que demonstra o caráter reversível da reação de mudança de cor. O filme modificado apresenta maior deslocamento dos valores de xy para a região azul-violeta do diagrama de cor.

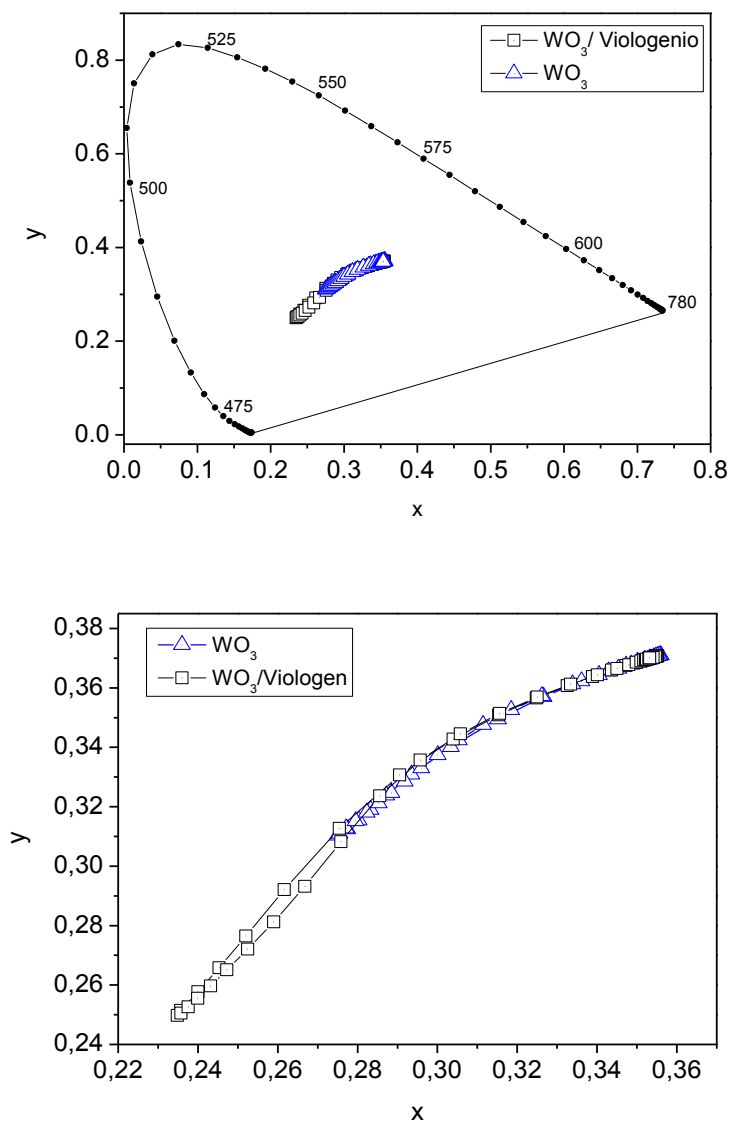


Figura 59: Diagrama de cromaticidade para a reação electrocrômica dos filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{viológeno}$. Dados retirados dos espectros de absorvância da reação electrocrômica na figura 50.

Os dados de luminância relativa ($Y\%$) obtidos do colorímetro virtual são mostrados na Figura 60. O lumograma cíclico foi obtido com a ajuda da voltametria cíclica na mesma faixa de potencial usada anteriormente (1.0V até -0.8V) vs Ag/Ag⁺. Como esperados, a

luminância relativa diminui para valores menores no filme modificado, assim que o filme começa a apresentar coloração azul/púrpura. A presença do viológeno dicloreto de bis(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio como modificante na superfície do óxido conduz o filme a valores inferiores de luminância, o que justifica o aspecto mais escuro do filme comparado ao WO_3 .

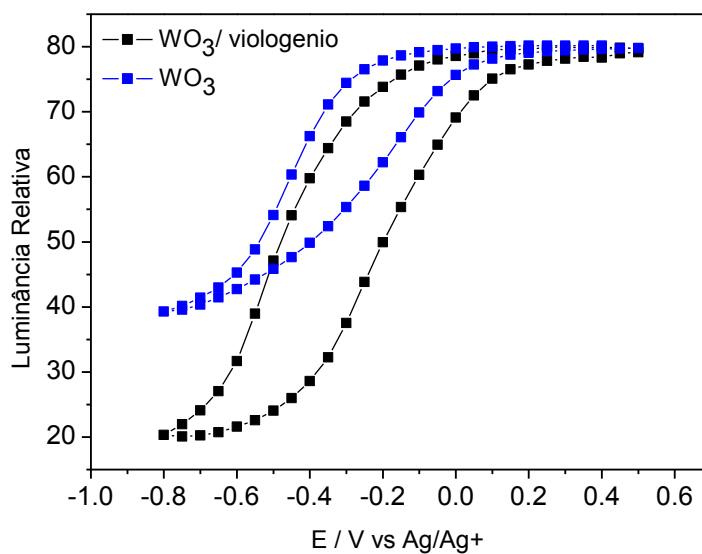


Figura 60: Resultados de Luminância do filme de WO_3 e do filme de WO_3 modificado.

Os resultados das coordenadas a^* e b^* calculadas para o filme de WO_3 e WO_3 modificado são mostradas na

Figura 61 os gráficos foram construídos a partir dos dados de cromaticidade obtidos do espaço CIELAB $L^*a^*b^*$ e foram geradas da espectroeletrônica dos filmes.

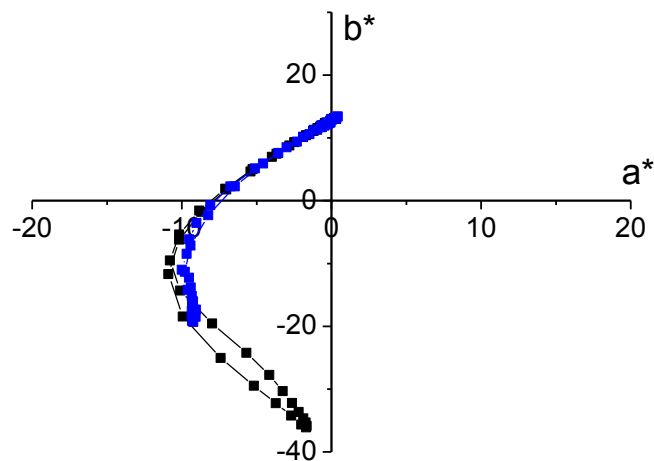


Figura 61: Coordenadas de cromaticidade CIELAB 1976 para os filmes de WO_3 e WO_3 /viológeno.

Os parâmetros de cromaticidade obtidos para os filmes de WO_3 e WO_3 /viológeno são mostrados na Tabela 6. As coordenadas de cromaticidade e luminância CIE 1931 xy e CIELAB $L^*a^*b^*$ foram calculadas a partir dos dados gerados por espectroeletrônica dos filmes.

Tabela 6 – Coordenadas de cromaticidade (CIE 1931 xy e CIELAB $L^*a^*b^*$) para os filmes de WO_3 e $\text{WO}_3/\text{viológeno}$.

Filme	X	y	Y%L	L*	a	b
WO_3	0,275	0,310	39,20	68,28	-9	-19
$\text{WO}_3/\text{viológeno}$	0,236	0,251	20,33	52,21	-2	-36

A estabilidade dos filmes modificados foi investigada por espectroeletróquímica. A instabilidade de filmes de WO_3 em eletrólitos orgânicos, como o carbonato propileno, já foi relatada na literatura [59]. Para usarmos tal eletrólito se faz necessária a adição de um cátion como o Li^+ para a intercalação. Este por sua vez, provoca danos a matriz do óxido durante a intercalação. Usando como eletrólito a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4/PC , os filmes foram investigados por cronoamperometria aplicando os passos de potencial de 1,0 V e -0,8 V por 60 segundos cada. Cada passo de potencial foi monitorado por UV-vis, sendo cada espectro obtido ao final dos 60 segundos (Figura 62). Após uma série de ciclos de redução e oxidação observa-se o comportamento distinto dos filmes em algumas regiões do espectro de UV-vis. Em torno de 390 nm não se observa degradação relacionada à reação electrocrômica. Em contraste com a degradação observada nas demais regiões do espectro, em que os valores de absorbância diminuem ao longo dos passos de potencial. A perda de valores de absorbância durante os ciclos de coloração/descoloração pode ser relacionada com a irreversibilidade da reação de intercalação dos íons Li^+ na matriz do óxido durante a reação electrocrômica.

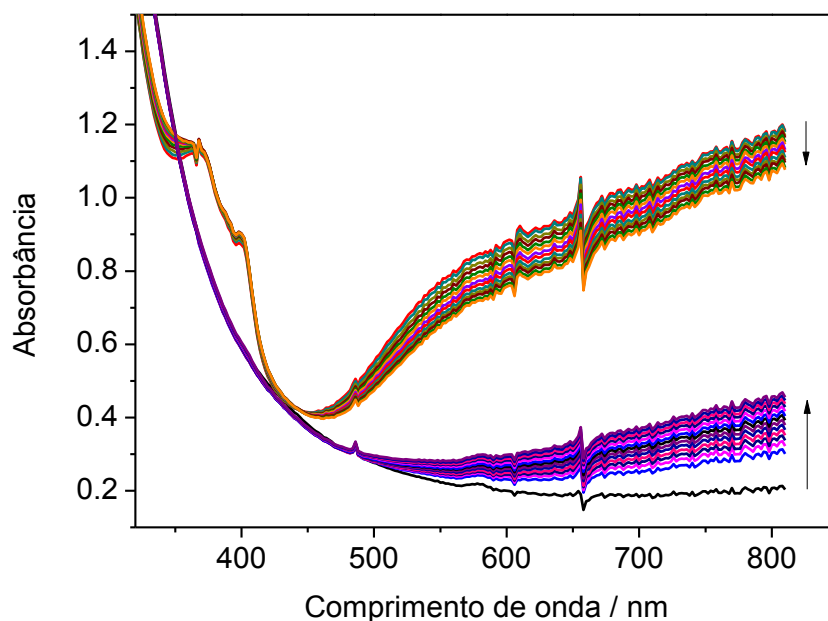


Figura 62: Espectros de Uv-vis do filme de WO_3 /viológeno durante cronoamperometria com passos de potencial de $1,0 \text{ V} \rightarrow 0,8 \text{ V}$. Eletrólito LiClO_4/PC $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao monitorarmos a absorvância dos filmes nos três valores: 390, 630 e 810 nm observamos que na região de 390 nm, onde os valores de absorvância obtidos são exclusivamente provenientes da reação electrocrômica do viológeno não ocorre diminuição enquanto que em 630 e 810 nm, onde a contribuição do óxido na reação é maior, os valores decrescem ao longo dos ciclos. A Figura 63 mostram os valores de absorvância nas três faixas destacadas.

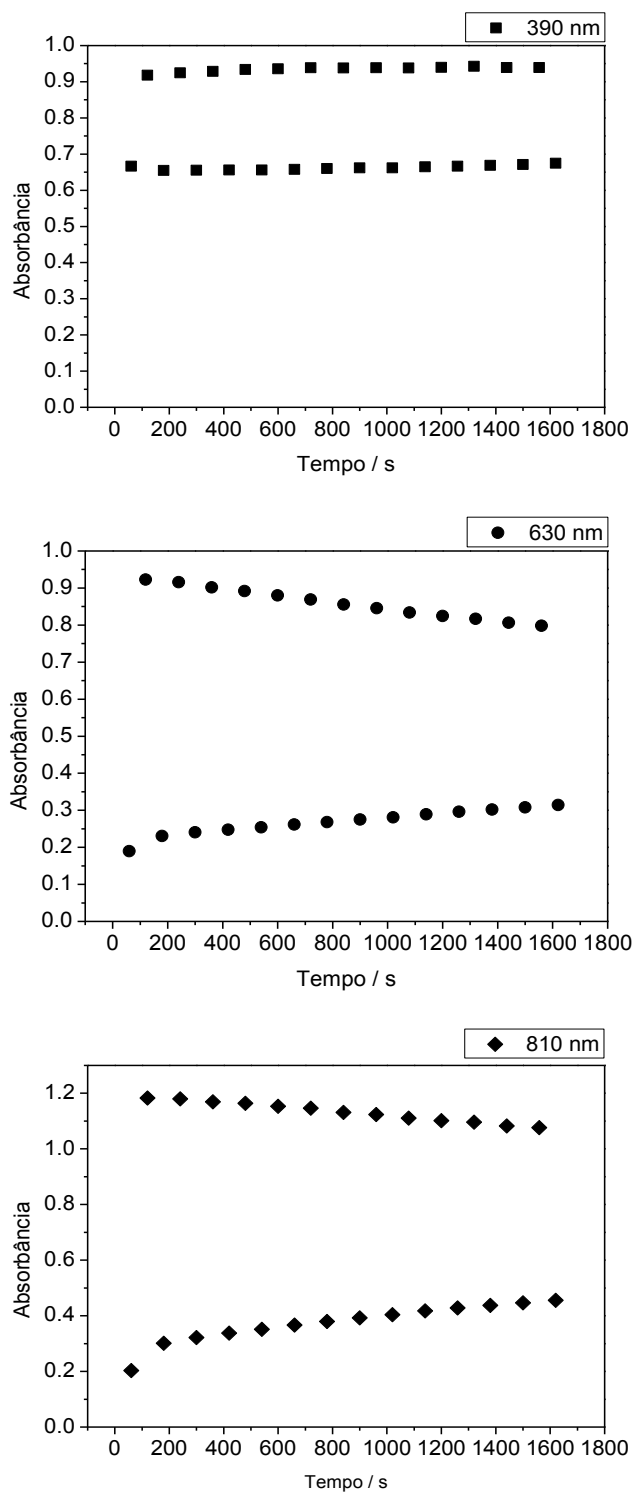


Figura 63: Valores de absorvância para os filme de WO_3 /viológeno obtidos por passos de potencial de $1,0\text{V} \rightarrow -0,8\text{V}$, (60 s cada). Valores para três comprimentos de onda (390, 630 e 810 nm); Na parte superior de cada gráfico estão os valores para o estado oxidado e na parte inferior para o estado reduzido dos filme.

Os valores de absorvância obtidos no comprimento de onda 390 nm sugere que a modificação do filme pela molécula do viológeno permanece mesmo após vários ciclos de redução e oxidação. Já a queda dos valores de absorvância nos comprimentos de onda 630 e 810 nm estão relacionados com o caráter irreversível da reação de intercalação do Li na matriz do óxido, ao longo dos ciclos de intercalação o Li^+ perde a capacidade de desintercalar, o que provoca esta diminuição dos valores de absorvância obtidos.

4.17. Conclusões.

Este trabalho contém os resultados da síntese sonoquímica das nanopartículas de WO_3 . Também mostramos a preparação de filmes eletrocromicos montados por duas técnicas de deposição. A preparação de nanoestruturas de óxido de tungstênio foi realizada com êxito usando a radiação ultrassônica, partindo do precursor WCl_6 dissolvido em álcool benzílico. Esta síntese se mostrou bem interessante, possibilitando a obtenção de nanopartículas com alto grau de cristalinidade, o que facilita o caminho difusional do íons do eletrólito à matriz do óxido e melhora a cinética de intercalação. Imagens SEM e TEM mostraram um bom rendimento morfológico desta rota.

As nanopartículas obtidas tiveram diâmetro médio em torno de 50 nm. Os resultados do espectro Raman e infravermelho mostraram a presença de H_2O na matriz do óxido, como confirmado por análise termogravimétrica. O difratograma de raios X confirmou a obtenção do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Assim que sintetizadas, as nanopartículas foram inicialmente imobilizadas através da técnica de adsorção eletrostática de camadas (LbL), utilizando o polímero PAH como camada catiônica. A comparação com os filmes eletrodepositados mostrou que o filme depositado por LbL possui uma maior eficiência eletrocromica, evidenciando a arquitetura nanométrica do óxido. Porém esta técnica demonstrou baixos valores de contraste ótico além de elevado tempo de preparação. Dessa forma, foi introduzida uma segunda forma de imobilização das nanopartículas, a deposição eletroforética (EPD), sendo uma técnica de simples execução, onde parâmetros experimentais como potencial elétrico e tempo de deposição puderam ser facilmente controlados obtendo diferentes configurações de eletrodos. Os filmes obtidos por EPD mostraram bons resultados eletrocromicos, com alto

contraste óticos e tempos de respostas baixos, indicando que a morfologia nanométrica das nanopartículas foi mantida após a deposição.

No presente trabalho também foi testado um líquido iônico prótico (PIL), de viscosidade moderada e boa condutividade, o 1-metilpirrolidínio tetrafluoroborato [Mpyr][BF₄]. O PIL foi aplicado satisfatoriamente como eletrólito em sistemas electrocrômicos e o uso deste PIL representa um aumento na segurança e confiabilidade dos dispositivos. Os resultados obtidos mostraram parâmetros electrocrômicos equivalentes aos obtidos em ácido sulfúrico, como também mostraram um aumento de mais de 4 vezes da durabilidade do filme de WO₃ em PIL em comparação ao ácido.

A síntese do viológeno foi bem sucedida, usando grupos substituintes do anel piridínio responsáveis pelo ancoramento na superfície das nanopartículas. As moléculas do cromóforo foram ancoradas nos filmes depositados por EPD. Estes filmes apresentaram bandas de absorção e comportamento electroquímico característicos do viológeno e da matriz de WO₃.

Um método colorimétrico foi utilizado satisfatoriamente para o cálculo das coordenadas de cromaticidade, onde os espectros de absorbância dos filmes foram utilizados para a obtenção das coordenadas CIE e CIELAB. O colorímetro virtual desenvolvido por nossos colaboradores se mostrou muito prático para obtenção dos dados de cromaticidade durante a reação electrocrômica dos filmes de WO₃ e de WO₃ modificados com viológeno.

6. Referências Bibliográficas

- [1] J. R. Platt, "Electrochromism, a Possible Change of Color Producible in Dyes by an Electric Field," *J. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 3, p. 862, 1961.
- [2] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*. 2007.
- [3] J. J. A. I. fysik Berzelius, *Kemi Och Mineral.*, vol. 4, p. 293, 1815, citado na ref. 2.
- [4] F. Wohler, *Ann. Phys.*, vol. 2, p. 350, 1824.
- [5] N. Kobosew and N. I. Nekrassow, "Bildung freier wasserstoffatome bei kathodenpolarisation der metalle," *Z. Electrochem.*, vol. 36, p. 529, 1930, citado na ref 2.
- [6] S. K. Deb, "A novel electrophotographic system," *Appl. Opti.*, p. 192, 1969.
- [7] "Electrochromic Glass and Devices Market by Material, Device, Application, and Geography - Global Forecast to 2020." Disponível em: www.researchandmarkets.com/research/658v8h/electrochromic. [Data do acesso 15-Maio-2015].
- [8] "SAGE Electrochromic." Disponível em: www.sage-ec.com. [Data de acesso: 16-Setembro-2009].
- [9] "EControl-Glas." Disponível em: <http://www.econtrol-glas.de/en/home/>. [Data do acesso: 15-Junho-2015].
- [10] "Gentex Co." Disponível em: www.gentex.com. [Data de acesso: 05-Maio-2010].
- [11] "Saint Gobain Sekurit." Disponível em: www.sekurit.com. [Data de acesso: 15-Junho-2015].
- [12] "ChromoGenics." Disponível em: www.chromogenics.se. [Data de acesso: 15-Junho-2015].
- [13] "Gesimat." Disponível em: <http://www.econtrol-glas.de/en/home/>. [Data de acesso: 15-Junho-2015].
- [14] G. Wyszecki and W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, New York. Jon Wiley & Sons, 1982.
- [15] K. Nassau, "The physics and chemistry of color. The fifteen causes of color.," in *Color in inorganic molecules*, 2nd ed., New York: Ed. John Wiley & Sons, 2001, pp. 113.

- [16] R. B. Feynman, R P, Leighton, “The Feynman lectures on physics,” in *Mechanisms of Seeing*, Massachusetts: Pearson - Addison Wesley, 2006, pp. 36/1–9.
- [17] A. B. Ohta, N. ; Robertson, “Colorimetry. Fundamentals and applications,” in *Color Vision and color specification systems*, 2005, pp. 39–62.
- [18] R. W. G. Hunt, “Colour vision,” in *Measuring colour*, Chichester: Ellis Horwood Limited, 1987, p. 17.
- [19] L. M. Hurvich, “Color-vision and its deficiencies,” *Impact Sci. Soc.*, vol. 31, pp. 151–164, 1981.
- [20] D. H. Alman, “Colour Physics for Industry, edited by Roderick McDonald, Society of Dyers and Colourists” *Color Res. Appl.*, vol. 13, no. 4, pp. 264, 1988.
- [21] R. C. Quintanilha, I. Rocha, R. B. Vichessi, E. Lucht, K. Naidek, H. Winnischofer, and M. Vidotti, “Electrochromism: basis and application of nanomaterials in development of high performance electrodes,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 4, pp. 677–688, 2014.
- [22] “Minolta Colorimeter Model CS100 Manual Instructions.” Disponível em: http://www.konicaminolta.com/instruments/download/instruction_manual/display/pdf/cs-100a_instruction_eng.pdf. [Data de acesso: 03-Julho-2015].
- [23] R. J. Mortimer and J. R. Reynolds, “In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 22, p. 2226, 2005.
- [24] B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, and J. R. Reynolds, “In Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices,” *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 1563–1571, 2000.
- [25] G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, and F. Wudl, “A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 12, pp. 1498–1502, 2004.
- [26] J. Guild, “The Colorimetric Properties of the Spectrum,” *Phil. Trans. Ser. A*, vol. 230, pp. 149–187, 1932.
- [27] CIE15:2004, “CIE Technical report: Colorimetry,” 2004.
- [28] R. W. G. Hunt, “Chapter 2: Spectral weighting functions,” in *Measuring colour*, Chichester: Ellis Horwood Limited, 1987, p. 32.

- [29] P. M. S. Monk, R. J. Rosseinsky, and R. J. Mortimer, "Optical effects and quantification of colour," in *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge: Cambridge University Press, 2007, pp. 52–74.
- [30] M. Shaw and M. Fairchild, "Evaluating the 1931 CIE color-matching functions," *Color Res. Appl.*, vol. 27, no. 5, pp. 316–329, 2002.
- [31] L. T. Troland, "Report of committee on colorimetry for 1920–21," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 6, no. 6, p. 527, 1922.
- [32] K. Minolta, P. Imaging, "How to Measure Color Differences," p. 3, 2005.
- [33] B. C. Thompson, P. Schottland, G. Sonmez, and J. R. Reynolds, "In situ colorimetric analysis of electrochromic polymer films and devices," *Synth. Met.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 333–334, 2001.
- [34] CIE15:2004, "CIE Technical Report: Colorimetry," 2004.
- [35] R. J. Mortimer and J. R. Reynolds, "An in situ colorimetric measurement study of electrochromism in the di-n-heptyl viologen system," *Displays*, vol. 29, no. 5, pp. 424–431, 2008.
- [36] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, A. Gonçalves, and E. Fortunato, "Sol–gel-derived potassium-based di-ureasils for 'smart windows,'" *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 40, p. 4239, 2007.
- [37] R. J. Mortimer, K. R. Graham, C. R. G. Grenier, and J. R. Reynolds, "Influence of the Film Thickness and Morphology on the Colorimetric Properties of Spray-Coated Electrochromic Disubstituted 3,4-Propylenedioxythiophene Polymers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 10, pp. 2269–2276, 2009.
- [38] R. J. Mortimer and T. S. Varley, "In situ spectroelectrochemistry and colour measurement of a complementary electrochromic device based on surface-confined Prussian blue and aqueous solution-phase methyl viologen," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 213–220, 2012.
- [39] R. J. Mortimer and T. S. Varley, "Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials," *Displays*, vol. 32, no. 1, pp. 35–44, 2011.
- [40] A. J. C. Silva, V. C. Nogueira, T. E. A. Santos, C. J. T. Buck, D. R. Worrall, J. Tonholo, R. J. Mortimer, and A. S. Ribeiro, "Copolymerisation as a way to enhance the electrochromic properties of an alkylthiophene oligomer and a pyrrole derivative: copolymer of 3,3'' dihexyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene with (R)-(-)-3-(1-

pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycin,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, pp. 122–132, 2015.

- [41] I. F. Chang, B. L. Gilbert, and T. I. Sun, “Electrochromic Systems for Display Applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 7, pp. 955–962, 1975.
- [42] M. Vidotti and S. I. Córdoba De Torresi, “Nanochromics: Old materials, new structures and architectures for high performance devices,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 7, pp. 1248–1257, 2008.
- [43] R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen, “Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 87–105, 2010.
- [44] H. J. Byker, “Single-compartment, self-erasing, solutionphase electrochromic devices, solution for use therein and uses thereof,” Patente número 0-240-226, Gentex Company, Chicago, 1996.
- [45] R. J. Mortimer, “Switching Colors with Electricity,” *Am. Sci.*, vol. 101, no. 1, p. 38, 2013.
- [46] “Ynvisible Company.” Disponível em: <http://www.e-ink-info.com/sata-airlines-launches-ad-campaign-ynvisibles-displays>. Data do acesso: 20-Maio-2015.
- [47] A. M. Österholm, D. E. Shen, J. a. Kerszulis, R. H. Bulloch, M. Kuepfert, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, “Four Shades of Brown: Tuning of Electrochromic Polymer Blends Toward High-Contrast Eyewear,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1413–1421, 2015.
- [48] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, and M. Grätzel, “Nanocrystalline electrochromic displays,” *Displays*, vol. 20, no. 3, pp. 137–144, 1999.
- [49] F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, S. Heinen, and L. Walder, “Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO₂ thin-film electrodes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 56, no. 3–4, pp. 281–297, 1999.
- [50] D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, and S. N. Rao, “Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured,” pp. 11449–11459, 2000.
- [51] B. Orel, “Electrochemical and Structural Properties of SnO₂ and Sb:SnO₂ Transparent Electrodes with Mixed Electronically Conductive and Ion-Storage Characteristics,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 9, p. L127, Sep. 1994.

- [52] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, and J. Augustynski, "Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films: synthesis, characterization, and applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 43, pp. 10639–49, 2001.
- [53] S.-H. Lee, R. Deshpande, P. a. Parilla, K. M. Jones, B. To, a. H. Mahan, and a. C. Dillon, "Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 763–766, 2006.
- [54] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–59, 2010.
- [55] N. Leventis and Y. C. Chung, "Preparation and characterization of tungsten trioxide/dibenzyl viologen polymer bilayer electrochromic films," *J. Mater. Chem.*, vol. 3, no. 8, p. 833, 1993.
- [56] A. P. Abbott and K. J. McKenzie, "Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 37, pp. 4265–4279, 2006.
- [57] T. L. Greaves and C. J. Drummond, "Protic ionic liquids: properties and applications," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 1, pp. 206–37, Jan. 2008.
- [58] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, and C. J. Drummond, "Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22479–87, 2006.
- [59] O. Bohnke, C. Bohnke, and G. Robert, "Electrochromism in WO₃ Thin films. 1.LiClO₄-Propylene Carbonate - water electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 6, no. 2, pp. 121–128, 1982.
- [60] C. G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 60, no. 3, pp. 201–262, 2000.
- [61] S. I. C. de Torresi, A. Gorenstein, R. M. Torresi, and M. V. Vázquez, "Electrochromism of WO₃ in acid solutions," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 318, no. 1–2, pp. 131–144, 1991.
- [62] S. K. Deb, "Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 2, pp. 245–258, 2008.
- [63] E. A. Meulenkaamp, "Mechanism of W₀₃ Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 5, pp. 1664–1671, 1997.

- [64] S. H. Baeck, T. Jaramillo, G. D. Stucky, and E. W. McFarland, "Controlled Electrodeposition of Nanoparticulate Tungsten Oxide," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 831–834, 2002.
- [65] T. Pauporté, "A Simplified Method for WO_3 Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 11, pp. C539–C545, 2002.
- [66] A. Gedanken, "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials.," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 11, no. 2, pp. 47–55, 2004.
- [67] J. R. Blake, G. S. Keen, R. P. Tong, and M. Wilson, "Acoustic cavitation: the fluid dynamics of non-spherical bubbles," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 357, no. 1751, pp. 251–267, 1999.
- [68] E. B. Flint and K. S. Suslick, "The Temperature of Cavitation," *Sci.*, vol. 253, no. 5026, pp. 1397–1399, 1991.
- [69] K. S. Suslick, S.-B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, "Sonochemical synthesis of amorphous iron," *Nature*, vol. 353, no. 6343, pp. 414–416, 1991.
- [70] V. G. Pol, R. Reisfeld, and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis and optical properties of europium oxide nanolayer coated on titania," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3920–3924, 2002.
- [71] G. Garnweitner and M. Niederberger, "Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 11, pp. 1171–1182, 2008.
- [72] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Growth and assembly of crystalline tungsten oxide nanostructures assisted by bioligation.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15595–601, 2005.
- [73] I. Olliges-Stadler, J. Stötzel, D. Koziej, M. D. Rossell, J. Grunwaldt, M. Nachttegaal, R. Frahm, and M. Niederberger, "Study of the chemical mechanism involved in the formation of tungstite in benzyl alcohol by the advanced QEXAFS technique.," *Chemistry*, vol. 18, no. 8, pp. 2305–12, 2012.
- [74] K. S. Suslick, "Sonochemistry," *Sci.*, vol. 247, no. 4949, pp. 1439–1445, 1990.
- [75] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, and M. Figlarz, "Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates," *J. Solid State Chem.*, vol. 67, no. 2, pp. 235–247, 1987.
- [76] S. V. Chong, B. Ingham, and J. L. Tallon, "Novel materials based on organic–tungsten oxide hybrid systems I: synthesis and characterisation," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 2–4, pp. 197–201, 2004.

- [77] C. Li, C. a. Wolden, A. C. Dillon, and R. C. Tenent, "Electrochromic films produced by ultrasonic spray deposition of tungsten oxide nanoparticles," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 50–55, 2012.
- [78] D. Y. Lu, J. Chen, J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, and J. B. Xu, "Raman spectroscopic study of oxidation and phase transition in $W_{18}O_{49}$ nanowires," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 2, pp. 176–180, 2007.
- [79] N. A. Galiote and F. Huguenin, "Lithium ion diffusion into self-assembled films composed from WO_3 and polyallylamine," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14911–14916, 2007.
- [80] O. Bohnke, M. Rezrazi, B. Vuillemin, C. Bohnke, P. a. Gillet, and C. Rousselot, "'In situ' optical and electrochemical characterization of electrochromic phenomena into tungsten trioxide thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 25, no. 3–4, pp. 361–374, 1992.
- [81] M. Sharon, M. K. Sharan, and S. R. Jawalekar, "Preparation and characterisation of oxygen deficient WO_3 film - 1," *Sol. Energy Mater.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 329–334, 1984.
- [82] A. R. Boccaccini and I. Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 251–260, 2002.
- [83] A. Boccaccini, J. Roether, and B. Thomas, "The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials-A Review," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 14, no. 1, pp. 1–14, 2006.
- [84] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 8, pp. 1987–2002, 1996.
- [85] M. Vidotti and S. I. Córdoba de Torresi, "Electrostatic layer-by-layer and electrophoretic depositions as methods for electrochromic nanoparticle immobilization," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2800–2804, 2009.
- [86] R. Deshpande, S.-H. Lee, A. H. Mahan, P. A. Parilla, K. M. Jones, A. G. Norman, B. To, J. L. Blackburn, S. Mitra, and a. C. Dillon, "Optimization of crystalline tungsten oxide nanoparticles for improved electrochromic applications," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 13–14, pp. 895–900, 2007.
- [87] a. L. Schemid, L. M. Lira, and S. I. Córdoba de Torresi, "On the electrochemical and spectroscopic properties of a soluble polyaniline parent copolymer," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 12, pp. 2005–2011, 2002.

- [88] O. Bohnke, B. Vuillemin, C. Gabrielli, M. Keddad, H. Perrot, H. Takenouti, and R. Torresi, "An electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium insertion into thin films of tungsten trioxide I. Modeling of the ionic insertion mechanism," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 17, pp. 2755–2764, 1995.
- [89] S. I. C. de Torresi, "The effect of manganese addition on nickel hydroxide electrodes with emphasis on its electrochromic properties," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 9, pp. 1101–1107, 1995.
- [90] A. L. Schemid, S. I. C. De Torresi, A. N. Bassetto, and I. A. Carlos, "Structural , Morphological and Spectroelectrochemical Characterization of Poly (2-ethyl aniline)," vol. 11, no. 3, pp. 317–323, 2000.
- [91] W. A. Gazotti, M. J. D. M. Jannini, S. I. Córdoba de Torresi, and M.-A. De Paoli, "Influence of dopant, pH and potential on the spectral changes of poly(o-methoxyaniline): relationship with the redox processes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 440, no. 1–2, pp. 193–199, 1997.
- [92] M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno, "Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 11, p. 4168, 2000.
- [93] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, and D. Lemordant, "Synthesis and characterization of new pyrrolidinium based protic ionic liquids. Good and superionic liquids.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 42, pp. 13335–43, 2008.
- [94] G. L. Burrell, I. M. Burgar, F. Separovic, and N. F. Dunlop, "Preparation of protic ionic liquids with minimal water content and 15N NMR study of proton transfer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 7, pp. 1571–1577, 2010.
- [95] L. Mayrand-Provencher, S. Lin, D. Lazzerini, and D. Rochefort, "Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 5114–5121, 2010.
- [96] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed., New York: Chemical Rubber Co., 1995, pp. 8–44.
- [97] M. a Pérez and M. López Teijelo, "Ellipsometric study of dissolution of anodic WO₃ films in aqueous solutions. 2. Reaction mechanism.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19369–19376, 2005.
- [98] M. Anik and T. Cansizoglu, "Dissolution kinetics of WO₃ in acidic solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 5, pp. 603–608, 2006.

- [99] R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García, and A. Segura, "Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 83, no. 3, p. 37002, 2008.
- [100] R. J. Mortimer, "Organic electrochromic materials," *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 18, pp. 2971–2981, 1999.
- [101] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, "Other Organic Electrochromes," in *Electrochromism*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, pp. 172–182.
- [102] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, "Bipyridilium Systems," in *Electrochromism*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, pp. 124–142.
- [103] C. L. Bird and a. T. Kuhn, "Electrochemistry of the viologens," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 10, no. 1, p. 49, 1981.
- [104] P. M. S. Monk, N. M. Hodgkinson, and R. D. Partridge, "The colours of charge-transfer complexes of methyl viologen: effects of donor, ionic strength and solvent," *Dye. Pigment.*, vol. 43, no. 3, pp. 241–251, 1999.
- [105] T. Watanabe and K. Honda, "Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 14, pp. 2617–2619, 1982.

6.3. ANEXOS

Tabela 7. (anexo A1) Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 e CIELAB 1976 para o filme de WO₃.

Nº	E / V	X	Y	Y (%)	L*	a*	b*
1	0.30	0.356	0.371	80.17	92.00	0	13
2	0.25	0.356	0.371	80.16	91.76	0	13
3	0.20	0.356	0.371	80.16	92.00	0	13
4	0.15	0.356	0.371	80.10	91.73	0	13
5	0.10	0.356	0.371	80.02	91.69	0	13
6	0.05	0.355	0.371	79.91	91.64	0	13
7	0.00	0.355	0.371	79.71	91.56	0	13
8	-0.05	0.354	0.370	79.47	91.45	0	13
9	-0.10	0.353	0.370	79.16	91.30	0	12
10	-0.15	0.352	0.370	78.65	91.08	-1	12
11	-0.20	0.350	0.369	77.85	90.71	-1	11
12	-0.25	0.347	0.368	76.51	90.09	-2	10
13	-0.30	0.343	0.366	74.44	89.13	-3	9
14	-0.35	0.336	0.362	71.10	87.53	-5	6
15	-0.40	0.327	0.357	66.26	85.13	-6	2
16	-0.45	0.315	0.349	60.33	82.02	-8	-2
17	-0.50	0.303	0.340	54.12	78.53	-9	-7
18	-0.55	0.294	0.331	48.84	75.35	-10	-11
19	-0.60	0.287	0.324	45.26	73.06	-10	-14
20	-0.65	0.283	0.319	42.97	71.53	-9	-16
21	-0.70	0.280	0.315	41.41	70.46	-9	-17
22	-0.75	0.277	0.312	40.15	69.58	-9	-18
23	-0.80	0.275	0.310	39.28	68.95	-9	-19
24	-0.75	0.275	0.311	39.56	69.15	-9	-19
25	-0.70	0.277	0.313	40.35	69.72	-9	-18
26	-0.65	0.279	0.315	41.45	70.49	-9	-18
27	-0.60	0.282	0.318	42.75	71.38	-9	-16
28	-0.55	0.285	0.321	44.21	72.37	-9	-15

29	-0.50	0.288	0.325	45.83	73.43	-9	-14
30	-0.45	0.292	0.328	47.67	74.61	-10	-12
31	-0.40	0.296	0.333	49.85	75.98	-10	-11
32	-0.35	0.300	0.337	52.39	77.52	-10	-8
33	-0.30	0.305	0.342	55.33	79.23	-10	-6
34	-0.25	0.311	0.348	58.64	81.09	-9	-4
35	-0.20	0.318	0.353	62.23	83.04	-8	-1
36	-0.15	0.326	0.357	66.06	85.03	-7	2
37	-0.10	0.334	0.361	69.89	86.94	-5	5
38	-0.05	0.340	0.364	73.15	88.52	-4	8
39	0.00	0.345	0.367	75.65	89.70	-2	9
40	0.05	0.349	0.368	77.24	90.43	-1	11
41	0.10	0.350	0.369	78.16	90.85	-1	11
42	0.15	0.352	0.369	78.76	91.13	-1	12
43	0.20	0.352	0.369	79.08	91.27	0	12
44	0.25	0.353	0.369	79.32	91.38	0	12
45	0.30	0.353	0.370	79.44	91.44	0	12
46	0.35	0.353	0.370	79.56	91.49	0	12
47	0.40	0.353	0.370	79.64	91.52	0	12
48	0.45	0.354	0.370	79.71	91.55	0	12
49	0.50	0.354	0.370	79.79	91.59	0	12

Tabela 8: (anexo A2) Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 xy e CIELAB 1976 para a reação eletrocromica dos filmes de WO₃ modificados com viológeno.

Nº	E / V	x	y	Y (%)	L*	a*	b*
1	0.50	0.355	0.371	79.72	91.56	0	13
2	0.45	0.355	0.371	79.86	91.62	0	13
3	0.40	0.355	0.371	79.92	91.65	0	13
4	0.35	0.355	0.371	79.81	91.60	0	13
5	0.30	0.355	0.371	79.96	91.67	0	13
6	0.25	0.355	0.371	79.94	91.66	0	13
7	0.20	0.355	0.371	79.59	91.50	0	13
8	0.15	0.355	0.371	79.54	91.48	0	13
9	0.10	0.355	0.371	79.57	91.49	0	13
10	0.05	0.354	0.370	78.99	91.23	0	13
11	0.00	0.353	0.370	78.59	91.05	0	12
12	-0.05	0.352	0.369	78.04	90.80	-1	12
13	-0.10	0.350	0.369	77.10	90.37	-1	11
14	-0.15	0.347	0.367	75.70	89.72	-2	10
15	-0.20	0.344	0.366	73.82	88.84	-3	9
16	-0.25	0.339	0.364	71.55	87.75	-4	7
17	-0.30	0.333	0.361	68.49	86.25	-5	5
18	-0.35	0.325	0.357	64.41	84.18	-7	2
19	-0.40	0.315	0.351	59.76	81.71	-9	-2
20	-0.45	0.304	0.343	54.07	78.50	-10	-6
21	-0.50	0.291	0.331	47.10	74.25	-11	-12
22	-0.55	0.275	0.313	38.98	68.74	-10	-18
23	-0.60	0.262	0.292	31.68	63.08	-7	-25
24	-0.65	0.252	0.276	27.03	59.00	-5	-29
25	-0.70	0.245	0.266	24.08	56.17	-4	-32
26	-0.75	0.240	0.258	21.94	53.97	-3	-34
27	-0.80	0.236	0.251	20.33	52.21	-2	-36
28	-0.75	0.235	0.250	20.10	51.94	-2	-36

29	-0.70	0.236	0.251	20.24	52.10	-2	-36
30	-0.65	0.238	0.253	20.72	52.64	-2	-35
31	-0.60	0.240	0.256	21.59	53.59	-2	-35
32	-0.55	0.243	0.260	22.60	54.65	-2	-34
33	-0.50	0.247	0.265	24.04	56.13	-3	-32
34	-0.45	0.252	0.272	25.99	58.03	-3	-30
35	-0.40	0.259	0.281	28.60	60.42	-4	-28
36	-0.35	0.267	0.293	32.25	63.55	-6	-24
37	-0.30	0.276	0.308	37.52	67.67	-8	-20
38	-0.25	0.286	0.324	43.85	72.12	-10	-14
39	-0.20	0.296	0.336	49.92	76.02	-11	-10
40	-0.15	0.306	0.345	55.33	79.23	-10	-5
41	-0.10	0.316	0.351	60.28	81.99	-9	-2
42	-0.05	0.325	0.357	64.93	84.45	-7	2
43	0.00	0.333	0.361	69.11	86.56	-5	5
44	0.05	0.340	0.364	72.49	88.21	-4	7
45	0.10	0.345	0.367	75.07	89.43	-2	9
46	0.15	0.348	0.368	76.54	90.11	-2	10
47	0.20	0.350	0.369	77.25	90.44	-1	11
48	0.25	0.351	0.369	77.83	90.70	-1	12
49	0.30	0.352	0.369	78.14	90.85	-1	12
50	0.35	0.352	0.370	78.44	90.98	-1	12
51	0.40	0.352	0.370	78.32	90.92	-1	12
52	0.45	0.353	0.370	78.98	91.22	0	12
53	0.50	0.353	0.370	79.14	91.30	0	12

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais

Nome: José de Ribamar Martins Neto

Local e data de nascimento: São Luís- MA, 11/06/1982

Formação:

2010-atual

Doutorado em Química (em andamento)

Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

Orientadora: Susana Inés Cordoba de Torresi

Bolsista: FAPESP 2010/08243-2

2007-2009

Mestrado em Química Analítica.

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Orientador: Auro Atsushi Tanaka

2003-2007

Licenciatura em química

Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Estágios realizados durante a pós graduação.

02/08- 01/09

Estágio no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da UNICAMP-Campinas

Orientador: Lauro Tatsuo Kubota.

12/13 – 11/14

Estágio na Universidade de Loughborough – Reino Unido

Orientador: Roger J. Mortimer

Publicações.**Artigos:**

Artigo intitulado “*A hemin-based molecularly imprinted polymer (MIP) grafted onto a glassy carbon electrode as a selective sensor for 4-aminophenol amperometric*”

Martins Neto, J. R., Santos, Wilney de Jesus Rodrigues, Lima, Phabyanno Rodrigues, Tanaka, Sônia Maria Carvalho Neiva, Tanaka, Auro Atsushi, Kubota, Lauro Tatsuo. **Sensors and Actuators. B**, v.152, p.220 - 225, 2011.

Artigo intitulado “*Electrochromic behavior of WO₃ nanoplates thin film in acid aqueous solution and a protic ionic liquid*” de autoria de José de Ribamar Martins Neto , Roberto M. Torresi and Susana I. Cordoba de Torresi foi submetido ao *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier. Data da submissão dia 20/05/2015.

Capítulo em Livros:

Capítulo intitulado “*Layer-by-Layer Assembly of Electrochromic Materials: On the Efficient Method for Immobilisation of Nanomaterials*”, Susana I. Córdoba de Torresi, José R. Martins Neto, Marcio Vidotti, and Fritz Huguenin; Presente no Livro “*Electrochromic Materials and Devices*”, dos editors: Roger J. Mortimer, David R. Rosseinsky e Paul M. S. Monk, Jon Wiley and Sons, 672 p., New York, Setembro 2015.

Resumos em Congressos:

Apresentação do trabalho com o título “*Propriedades eletrocromicas de filmes nanoestruturados de trióxido de tungstênio obtidos por deposição eletroforética.*”, autoria de Martins Neto, J. R.; Torresi, S. I. C. na forma de pôster durante a 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de maio de 2012.

Apresentação do trabalho com o título "*Propriedades eletrocromicas de filmes nanoestruturados de trióxido de tungstênio obtidos por deposição eletroforética.*", autoria de Martins Neto, J. R.; Torresi, S. I. C. na forma de pôster durante o Congresso do Institucional de química e bioquímica; Guarujá –SP, 3 a 5 de setembro de 2012.

Apresentação oral do trabalho intitulado "*Propriedades eletrocromicas de filmes nanoestruturados de óxido de tungstênio em eletrólitos ácidos e líquido iônico prótico*" autoria de Martins Neto, J. R.; Torresi, S. I. C. durante o Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE; Campos do Jordão – SP, 01-05 de abril 2013.

Apresentação do trabalho "*Electrochromic properties of nanostructured tungsten trioxide films in a Protic Ionic Liquid electrolyte*" autoria de Martins Neto, J. R.; Torresi, S. I. C. na forma de pôster durante o Topical Meeting for International Society of Electrochemistry; Pretoria, Gauteng, África do Sul, 7-11 de abril 2013.

O trabalho intitulado "*Preparation and characterization of a Tungsten Oxide/viologen electrochromic film*" dos autores José de Ribamar Martins Neto, Susana I. Córdoba de Torresi, Roger J. Mortimer foi apresentado na forma pôster no *Electrochem 2014*, em Loughborough University, Loughborough, Reino Unido.