

Artigo

Dispositivo Eletrocromico Sólido Constituído por Poli(*o*-metoxianilina) e Óxido de Tungstênio Sintetizados Eletroquimicamente

Quintanilha, R. C.; Mello, R. M. Q.; Rosario, A. V; Micaroni, L*.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1446-1465. Data de publicação na Web: 8 de outubro de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

A Solid Electrochromic Device Based on Poly(*o*-methoxyaniline) and Tungsten Oxide Electrochemically Synthesized

Abstract: In this work a complementary organic-inorganic electrochromic device (DE) using solid polymeric electrolyte (EP) based on Poly(*o*-methoxyaniline) (POMA) and tungsten oxide (WO₃) was assembled. The electrochromic materials were deposited by electrochemical method on ITO (indium tin oxide) coated glass and characterized in separate and under the device form. Characterization by cyclic voltammetry, spectrochronoamperometry, scan electronic microscopy, X-ray diffraction and perfilometry were carried out. The electrochromic behavior of the materials was studied in 650 nm, applying 1000 double potential steps. POMA films maintained 33% of the initial optical contrast. WO₃ films presented an increase of the transmittance variation $\Delta T_{\max}(\lambda)$ with the stabilization tendency in 53%. The DE was produced according to the configuration ITO/POMA/(EP)/WO₃/ITO, which presented stable $\Delta T_{\max}(\lambda)$ around 12%. The electrochromic films (POMA and WO₃) and the DE presented in 650 nm, coloration efficiency $\eta(\lambda)$ around 50, 48 and 65 cm² C⁻¹, respectively, and reduced response time (~1s).

Keywords: Electrochromic device; Poly(*o*-methoxyaniline); Tungsten oxide.

Resumo

Neste trabalho, foi montado um dispositivo eletrocromico (DE) complementar orgânico-inorgânico utilizando eletrólito sólido polimérico (EP) baseado em poli (*o*-metoxianilina) (POMA) e óxido de tungstênio (WO₃). Os materiais eletrocromicos foram depositados eletroquimicamente sobre vidro recoberto por ITO (óxido de índio e estanho) e foram caracterizados em separado e sob a forma de dispositivo. Caracterização por voltametria cíclica, espectrocronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e perfilometria foram realizadas. O comportamento eletrocromico dos materiais foi estudado em 650 nm, aplicando 1000 saltos duplos de potencial. Filmes de POMA mantiveram 33% do contraste óptico inicial. Filmes de WO₃ apresentaram aumento da variação de transmitância com a tendência de estabilização em 53%. O DE foi produzido de acordo com a configuração ITO/POMA/(EP)/WO₃/ITO, o qual apresentou $\Delta T_{\max}(\lambda)$ estável ao redor de 12%. Os filmes eletrocromicos (POMA e WO₃) e o DE mostraram em 650 nm, eficiência de coloração $\eta(\lambda)$ de 50, 48 e 65 cm² C⁻¹, respectivamente, e reduzido tempo de resposta (~1s).

Palavras-chave: Dispositivo eletrocromico; Poli (*o*-metoxianilina); Óxido de tungstênio.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

✉ micaroni@ufpr.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140094](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140094)

Dispositivo Eletrocromico Sólido Constituído por Poli(o-metoxianilina) e Óxido de Tungstênio Sintetizados Eletroquimicamente

Ronaldo C. Quintanilha,^a Regina Maria Q. de Mello,^a Adriane V. do Rosario,^b Liliana Micaroni^{a,*}

^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

^b Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Bioinorgânica e Materiais, R. Barão de Jeremoabo, 147, Ondina, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

* micaroni@ufpr.br

Recebido em 13 de junho de 2014. Aceito para publicação em 6 de outubro de 2014

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.2. Preparação dos eletrodos eletrocromicos de filmes finos

2.3. Preparação do eletrólito sólido e montagem do dispositivo

2.4. Caracterizações estrutural e morfológica

2.5. Caracterizações espectroeletroquímicas e teste de estabilidade

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese eletroquímica dos filmes de POMA

3.2. Síntese eletroquímica dos filmes de WO₃

3.3. Preparação e caracterização do dispositivo sólido

4. Conclusões

1. Introdução

Materiais eletrocromicos apresentam, por definição, uma mudança de cor persistente e reversível quando são submetidos a uma mudança eletroquímica devido à aplicação de voltagem ou corrente externa. Esta definição foi proposta por J.R. Platt,¹ em 1961, no início das discussões sobre electrocromismo.

Os primeiros exemplos de materiais eletrocromicos e dispositivos foram demonstrados por S.K. Deb et al.,² em 1969, quando iniciaram os trabalhos com óxidos de metais de transição, cristalinos e amorfos. A partir daí, materiais eletrocromicos têm sido extensivamente estudados normalmente usando controle potencioestático ou galvanostático em célula de três eletrodos.^{3,4}

Em um dispositivo a variação de coloração

de um material eletrocromico é decorrente da mudança de estado de oxidação das espécies que ocorrem em função de perturbações de corrente ou tensão sobre os sistemas. Deste modo, a absorvância ou densidade óptica (DO) podem ser moduladas, controlando-se a variação de densidade de carga do material.

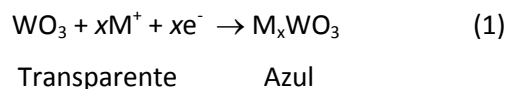
Os polímeros condutores e os óxidos de metais de transição são exemplos de materiais eletrocromicos. Na classe dos polímeros condutores, a polianilina e seus derivados, são classificados como polieletrócromicos porque possuem vários graus de oxidação e em consequência apresentam múltiplos estados de coloração.

A poli (*o*-metoxianilina) (POMA), também chamada de poli(*o*-anisidina), é um polímero derivado da polianilina e contém um grupo metóxi (-OCH₃) na posição orto do anel aromático.⁵ Este material tem-se mostrado promissor para diversas aplicações, tais como, proteção à corrosão,⁶ diodos,⁷ sensores,⁸ e transistores.⁹

A POMA pode ser obtida por síntese química ou eletroquímica sendo esta última mais vantajosa devido a facilidade com relação às técnicas de preparação, além de oferecer filmes mais homogêneos.¹⁰ E. P. Koval'chuk *et al.*,¹¹ descrevem com detalhes a síntese eletroquímica de POMA. O autor relata que o mecanismo de eletrossíntese a partir do monômero é o mesmo apresentado pela polianilina (PANI), ou seja, a partir do monômero são gerados cátions radicais e o processo de polimerização ocorre por policondensação oxidativa. Por meio do controle da dopagem, podem-se obter as formas esmeraldina e pernigranilina.^{12,13}

Dentre os materiais inorgânicos que exibem eletrocromismo, vários óxidos de metais de transição são reportados na literatura; dentre eles merece destaque o WO₃ por ser o óxido mais estudado.² Em geral, os métodos de preparação são classificados como processos a seco e por via úmida, além da deposição eletroquímica, que pode ser outra alternativa bastante viável.¹⁴ Independentes do método de preparação, a

estrutura ou a estequiometria do óxido permite a intercalação de íons H⁺ e Li⁺ (M⁺) (provenientes de ácidos ou sais), os quais são responsáveis, juntamente com os elétrons, pela mudança de coloração de acordo com a equação geral abaixo:¹⁵



Transparente Azul

Em se tratando de aplicações práticas, dispositivos eletrocromicos (DE) construídos a partir destes materiais, apresentam diversas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos atualmente disponíveis. Essas vantagens são: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura.¹⁶

Os dispositivos eletrocromicos, geralmente, têm a configuração na forma de camadas, CET/ET/CI/CE/CET, em que CET é um condutor eletrônico transparente, normalmente composto por uma lâmina de vidro recoberta por óxido de índio e estanho (ITO). ET é o eletrodo de trabalho (filme eletrocromico), CI é o condutor iônico e CE o contra-eletrodo (filme opticamente passivo em relação ao condutor iônico ou eletrocromicamente complementar em relação ao filme eletrocromico). Quando dois materiais eletrocromicos complementares são empregados no mesmo dispositivo, um deles sofre oxidação enquanto o outro se reduz e seus estados colorido e descolorido coincidem.¹⁷ A mudança de coloração do dispositivo, desde o ultravioleta ao infravermelho próximo, ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial através do condutor iônico que pode ser uma solução líquida ou um condutor sólido polimérico.¹⁸

Emprega-se na montagem de dispositivos eletrocromicos, eletrólitos na forma de gel como condutores iônicos. Eletrólitos poliméricos baseados em polimetilmetacrilato (PMMA) são vantajosos

devido ao baixo custo e estrutura molecular bem conhecida. Tzi-Yi Wu *et al.*,¹⁹ usando este tipo de eletrólito demonstraram, ao estudar dispositivos eletrocromicos, maiores eficiências de coloração e baixos tempos de resposta quando comparados com eletrólito líquido em ciclagens de longa duração. A adição de PMMA em eletrólitos líquidos para promover o aumento da viscosidade resulta num gel termicamente estável com alta condutividade ($3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) em temperatura ambiente e variação moderada de condutividade com o aumento de temperatura; estas características fazem destes eletrólitos exemplos promissores em aplicações como dispositivos eletrocromicos,²⁰ baterias recarregáveis,²¹ supercapacitores,²² células solares,^{23,24} membrana poliméricas,²⁵ entre outras.

Alguns parâmetros são fundamentais para a caracterização dos materiais e dispositivos eletrocromicos, entre eles:^{26,27}

a) Contraste óptico $\Delta T_{\text{max}}(\lambda)$: máxima variação de transmitância, em um dado comprimento de onda.

b) Eficiência eletrocromica ou de coloração $\eta(\lambda)$: relação entre a variação de densidade óptica (ΔDO) e a variação de carga inserida ou retirada (ΔQ (carga/área)), ou seja, $\eta(\lambda) = \Delta DO / \Delta Q$.

c) Tempo de resposta $\tau(\lambda)$: tempo que o material leva para mudar sua coloração entre dois estados de densidade óptica máxima e mínima ($\Delta DO = DO_{\text{max}} - DO_{\text{min}}$).

d) Eficiência Coulômbica (EC): razão entre as cargas de oxidação e redução durante o processo de dopagem ou intercalação iônica no filme.

e) Estabilidade eletrocromica: tempo de vida de um material (geralmente medido em ciclos) em que o material eletrocromico mantém-se estável em suas propriedades óticas e eletroquímicas, ou seja, o material não deve apresentar desgaste quando é submetido a vários ciclos de clareamento e escurecimento. Cabe ressaltar que, normalmente, a degradação está associada a

oxidações e reduções irreversíveis em potenciais extremos.

f) Memória óptica ou memória em circuito aberto: tempo que o material mantém a coloração (ou o clareamento) depois que a perturbação elétrica é removida.

Os polímeros condutores, em geral, possuem coloração anódica e na montagem de um dispositivo eletrocromico, estes podem ser associados a um material inorgânico de coloração catódica, como o WO_3 , que apresenta um grande contraste de coloração e rápida cinética de intercalação. Diferentes trabalhos mostram a obtenção de dispositivos montados com essa combinação.²⁸⁻³³ Ainda, há relatos de eletrodos modificados com POMA, como o publicado por R. Sasikumar e P. Manisankar,³⁴ que obtiveram copolímeros, por eletropolimerização de *o*-metoxianilina e 4-aminobenzoato de etila em meio de HClO_4 . Os copolímeros exibiram grande solubilidade na maioria dos solventes polares devido à presença de substituintes que diminuem a rigidez da cadeia e proporcionam maior solvatação; no entanto, pouco se encontra em literatura sobre dispositivos montados com a POMA.^{35,36}

Este trabalho trata do estudo das propriedades, características e do comportamento eletrocromico de filmes de POMA e WO_3 sintetizados eletroquimicamente. As condições de eletrossíntese da POMA e WO_3 foram otimizadas de modo a se obter filmes com propriedades eletrocromicas apropriadas. As propriedades óticas complementares de POMA e WO_3 foram usadas para a montagem e caracterização de um dispositivo eletrocromico (DE) com eletrólito sólido polimérico (EP), o LiClO_4 em PMMA. A combinação desses materiais na montagem de um DE ainda não foi relatado na literatura, de acordo com pesquisa realizada na base de dados *Web of Science*. O resultado apontado por esse *site* mostrou que esse dispositivo é inédito, apesar dos materiais empregados já terem sido estudados individualmente.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

As sínteses e caracterizações eletroquímicas dos filmes de POMA e WO_3 foram realizadas em uma cela de vidro retangular de três eletrodos e um compartimento. Como eletrodo de trabalho (ET) foi utilizado ITO de área $2,0 \text{ cm}^2$, da Delta Technologies (camada de óxido de índio e estanho sobre vidro, com resistência superficial (R_s) de 8 a 12 cm^{-2}). Como contra eletrodo (CE), foi usado um fio de platina. Como eletrodo de referência (ER), para os sistemas em meio aquoso, contendo os filmes de POMA foi usado $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e em meio não aquoso, foi usado um fio de prata como pseudo eletrodo de referência.

Para as sínteses dos filmes de POMA e WO_3 , foram utilizados o monômero *o*-metoxianilina, OMA, (Merck) e tungstênio metálico, respectivamente. A solução eletrolítica de HClO_4 (Merck) foi preparada em água deionizada (Milli-Q). A solução eletrolítica de LiClO_4 (Aldrich) foi preparada em carbonato de propileno, CP, (Aldrich). Outros reagentes utilizados foram: H_2O_2 a 30% (Vetec) para dissolver tungstênio metálico; álcool isopropílico (Vetec) usado para diminuir a tensão superficial nas sínteses eletroquímicas; polimetilmetacrilato, (PMMA) (Aldrich) para o preparo do eletrólito polimérico e Extran® (Merck) para lavagem das placas de ITO.

2.2. Preparação dos eletrodos eletrocromicos de filmes finos

Os eletrodos de ITO foram lavados com Extran®, deixados em ultrassom por 10 minutos, lavados em seguida com etanol e água deionizada e secos em estufa.

As sínteses eletroquímicas dos filmes de POMA e WO_3 foram realizadas com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, interfaceado a um microcomputador.

Os filmes de POMA foram depositados por voltametria cíclica sobre ITO (ITO/POMA), entre os potenciais de $-0,2 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$ com velocidade de varredura (v) de 50 mV s^{-1} , por 10 ciclos. O eletrólito foi uma solução de HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o monômero OMA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Os filmes de WO_3 foram depositados por voltametria cíclica sobre o ITO (ITO/ WO_3) de acordo com a literatura.³⁷ Foram aplicados os potenciais de $+0,1 \text{ V}$ e $-0,7 \text{ V}$ com velocidade de varredura (v) de 50 mV s^{-1} por 20 ciclos. A solução de síntese foi preparada dissolvendo-se $0,4 \text{ g}$ de tungstênio metálico em 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% com a adição de 6 mL de álcool isopropílico. Após a síntese, os filmes formados foram otimizados quanto ao tratamento térmico em mufla com um resultado ótimo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora. Relatos na literatura³⁸ mostram que o tratamento térmico de filmes amorfos de WO_3 diminui a queda ôhmica no eletrodo melhorando a cinética de mudança de coloração.

As espessuras dos filmes de POMA e WO_3 foram medidas em um perfilômetro Dectak (Veeco Instruments) e resultaram em 50 nm e 25 nm respectivamente.

2.3. Preparação do eletrólito sólido e montagem do dispositivo

O eletrólito sólido polimérico (EP) foi preparado segundo a literatura.²⁰ Primeiramente, foi adicionado 10% (m/m) de PMMA em uma solução de LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno. Essa solução foi agitada em banho de ultrassom durante 20 minutos. Em seguida, foi levada a uma placa aquecedora a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, gerando um eletrólito gelatinoso, PMMA contendo LiClO_4 . Antes da montagem do DE, os filmes eletrocromicos foram polarizados por 60 segundos nos seus estados desdopados (POMA em $-0,2\text{V}$ e WO_3 em $+0,5\text{V}$). O Dispositivo Eletrocromico (DE) foi montado com a seguinte configuração: ITO/POMA/(EP)/ WO_3 /ITO.

2.4. Caracterizações estrutural e

morfológica

As propriedades morfológicas e estruturais dos filmes interferem decisivamente nos parâmetros e características electrocrômicas tanto dos filmes individuais quanto dos dispositivos electrocrômicos.^{39,40} Desse modo, os filmes individuais de POMA e WO₃ foram caracterizados por MEV. O filme de WO₃ foi caracterizado também por difração de raios X (DRX).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de POMA e WO₃ foram obtidas utilizando-se o equipamento "JEOL-JSM-6306LZ Scanning Electron Microscopy". As medidas de difratometria de Raios-X do filme de WO₃ foram realizadas no modo reflexão utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu K α , $\lambda = 0,15418$ nm) a 2°/min.

2.5. Caracterizações espectroelectroquímicas e teste de estabilidade

As voltametrias cíclicas dos filmes de POMA e WO₃ foram realizadas nos eletrólitos HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ (POMA) e LiClO₄ 0,5 mol L⁻¹ em carbonato de propileno (WO₃), com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, interfaceado a um microcomputador.

As medidas ópticas *in situ* foram obtidas na faixa do UV/Vis no espectrofotômetro AGILENT 8453. As caracterizações realizadas consistiram na aquisição de espectros entre 300 a 900 nm após polarização dos filmes em determinados potenciais e no monitoramento da transmitância em comprimento de onda fixo durante a execução de 1000 saltos duplos de potenciais referentes à transição incolor – colorido. Em cada salto de potencial foram utilizados, para a POMA, os potenciais de - 0,2 V e + 0,8 V, por 5 segundos e, para o WO₃, os potenciais

de + 0,5 V e - 0,6 V, por 10 segundos. Para o dispositivo, foram aplicados os potenciais de - 0,2 V e + 0,8 V, por 10 s. A diferença de potencial, usada no dispositivo, foi aplicada sobre o eletrodo de ITO/POMA (+) versus o eletrodo de ITO/WO₃ (-). Todas as medidas de espectrocronoamperometria foram realizadas em comprimento de onda igual a 650 nm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese electroquímica dos filmes de POMA

Visando obter as melhores condições de síntese electroquímica da POMA, alguns parâmetros foram investigados. A concentração do monômero foi mantida constante (0,05 mol L⁻¹) e a concentração do eletrólito suporte (0,01 a 0,5 mol L⁻¹), pH da solução (0,2 a 6,0) e número de ciclos de síntese (5 a 50 ciclos) foram otimizados. O filme de POMA que apresentou os melhores resultados foi aquele sintetizado em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH ~ 0,2, por 10 ciclos de síntese e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Os critérios adotados para a escolha das melhores condições de síntese foram a eficiência coulômbica em torno de 100%, a maior eficiência electrocrômica, a maior variação de transmitância e a melhor aderência do filme ao substrato.

Por meio de medidas de perfilometria, foi verificado que os filmes sintetizados nas condições acima, apresentaram 50 nm de espessura média. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram que a POMA apresentou aspecto de grãos de tamanhos irregulares dispersos homogeneamente, conforme pode ser visto na Figura 1. A homogeneidade é um fator importante, pois facilita a difusão iônica, permitindo que boas características electrocrômicas possam ser observadas.

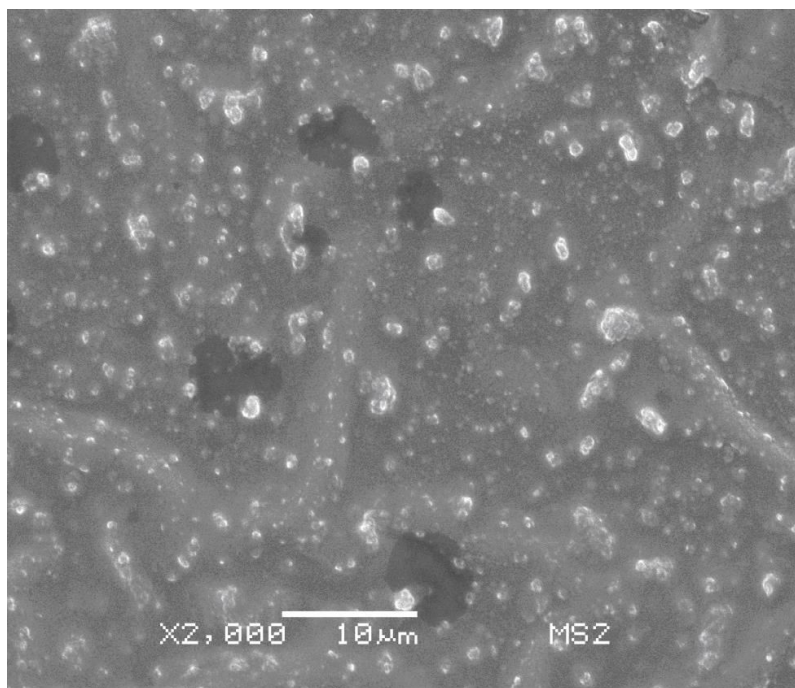


Figura 1. Micrografia eletrônica de varredura (aumento de 2000x) do filme de POMA sintetizado em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo OMA a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 2 mostra o espectro de UV-Vis do filme de POMA polarizado em vários potenciais, os quais podem ser acompanhados pela voltametria cíclica inserida nessa figura. Constatou-se uma variação de coloração do filme com a variação do potencial aplicado, de amarelo (forma reduzida, leucoesmeraldina) para verde claro (base esmeraldina) e azul/violeta (forma oxidada pernigranilina). Observa-se ainda que o salto de potencial adequado à obtenção de alto contraste óptico é de $-0,2\text{V}$ a $+0,8\text{V}$. Diante destas características, para verificar a estabilidade eletrocromica quando se aplicam variações bruscas de potencial, os filmes de POMA foram submetidos a 1000 saltos duplos de potencial ($-0,2\text{V}$ e $+0,8\text{V}$, cada salto com duração de 5 segundos) simultaneamente ao monitoramento da transmitância.

No espectro de absorção, há uma banda em 330 nm referente às transições $\pi-\pi^*$ de anéis benzênicos. Na literatura esta transição

é relatada em 340 nm .⁴¹ Em 440 nm aparece uma banda de absorvância menos intensa, essa banda é relatada na literatura como formação de cátions radicais, isto é, a formação de polarons na matriz do polímero.⁴² Yoon-Bo Shim *et al.*,⁴³ estudaram por espectroscopia *in-situ* o mecanismo de crescimento de polianilinas relatando que a faixa de absorção em 440 nm origina-se de anéis quinóide benzênicos e espécies intermediárias. A POMA apresenta uma banda de absorção em torno de 840 nm , característico do estado dopado, e praticamente não tem absorção na região de 600 nm , quando o polímero está na forma reduzida (potenciais baixos ou negativos).⁴⁴

Verificou-se que a alteração de coloração mais acentuada ocorreu na faixa de 580 nm a 670 nm , sendo que a absorvância aumenta com o potencial. Assim, o comprimento de onda de 650 nm foi usado em estudos espectrocronoamperométricos.

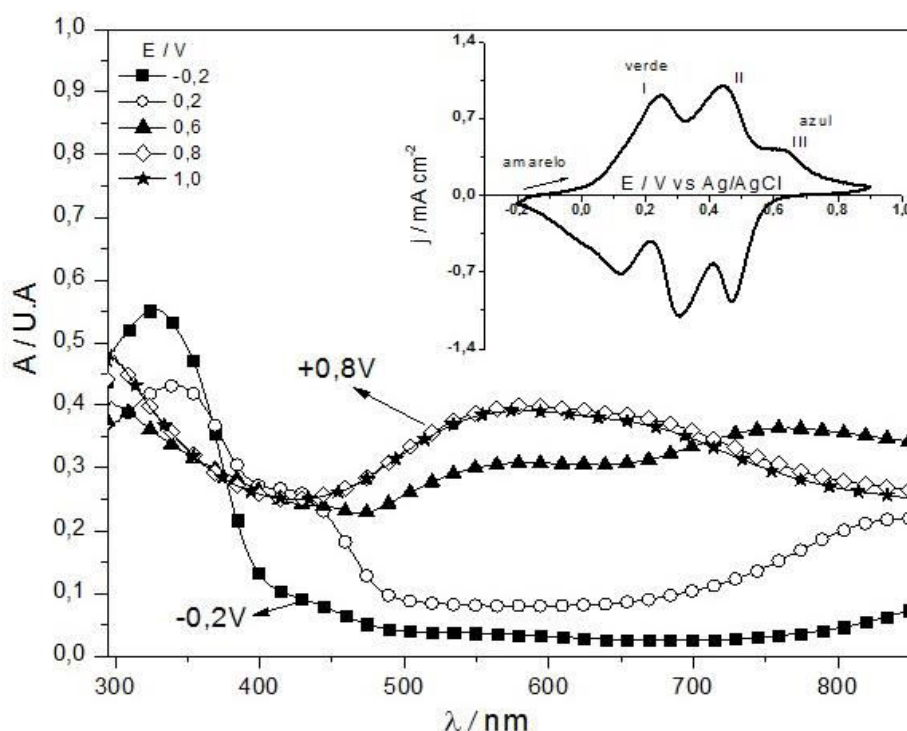


Figura 2. Espectro de UV-Vis do filme de poli(o-metoxianilina) em diferentes potenciais, que podem ser acompanhados pela voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) inserida na figura. Solução de HClO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em carbonato de propileno

É importante mencionar que o tempo de 5 segundos foi usado para aplicações dos 1000 saltos, pois o tempo de resposta calculado referente às mudanças de coloração entre os dois estados polarizados (incolor – azul) foi de 1,2 segundos, para o processo de escurecimento, e 1,1 segundos para o

processo de clareamento. Portanto, não foi necessário tempo superior a 5 segundos para se obter mudanças eficientes em coloração além de ser suficiente para estabilização da corrente. Os parâmetros analisados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de variação de transmitância ($\Delta T_{\text{max}}(\lambda)$), carga de oxidação e redução (Q_o e Q_r), eficiência coulômbica (EC), eficiência eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), em 650 nm, obtidos por medidas espectrocronoamperométricas durante 1000 saltos duplos de potencial, para o filme de POMA

	Saltos	$\Delta T_{\text{max}}(\lambda)$	Q_o (mC cm^{-2})	Q_r (mC cm^{-2})	EC (%)	$\eta_{\text{esc}}(650 \text{ nm})$ ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	$\eta_{\text{cla}}(650 \text{ nm})$ ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
POMA	100	43,5	5,90	5,80	101	50,3	50,8
	500	26,0	2,70	2,30	117	60,0	70,4
	800	20,9	2,60	2,20	118	47,6	56,3
	1000	18,7	2,50	2,20	113	43,6	49,5

Os resultados mostrados na Tabela 1 desconsideram os dados dos primeiros saltos, pois o filme está em processo de acondicionamento. A tabela revela que a eficiência coulômbica permaneceu aproximadamente constante e muito próxima do valor ideal de 100%. Em média, as eficiências eletrocromicas de clareamento e escurecimento, respectivamente, mantiveram-se em torno de 56 e 50 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ ao longo de 1000 saltos duplos de potencial. Estes resultados de eficiências eletrocromicas são comparáveis aos obtidos por W. A. Gazotti *et al.*³⁵ que encontraram valores de 70 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ (1000º salto) para filmes de POMA sintetizados eletroquimicamente.

A variação de transmitância ($\Delta\%T$) diminuiu 24,8% entre o centésimo e o último salto de potencial (de 43,5% para 18,7%). Essas características podem estar associadas a um processo de degradação ou formação de ligações cruzadas que diminuem a condutividade e as respostas eletrocromicas dos filmes. O processo de degradação ocorre nos filmes de POMA e pode ser evidenciado pela voltametria cíclica mostrada na Figura 2. O aparecimento de um pico central (pico II) é relatado na literatura como sendo devido à

formação de ligações cruzadas características de polianilinas devido à oxidação da cadeia principal.⁴⁵ C. Eiras *et al.*⁵ relataram processos irreversíveis de degradação, dos quais advém um par redox intermediário na região de +0,3V para filmes obtidos a partir de dispersões de POMA e gomas naturais.

Outro parâmetro analisado foi a memória óptica da POMA em 650nm. Neste experimento o filme foi polarizado nos seus estados reduzido (-0,2V) e oxidado (+0,8V). Após a estabilização observa-se uma variação de transmitância de 10% e 18%, respectivamente (a variação foi calculada pela diferença entre a absorção final, com circuito aberto, e a inicial, com o filme polarizado). A variação de transmitância observada indica que a transição da forma leucoesmeraldina (totalmente reduzida) em pernigranilina é mais lenta comparada com a transição pernigranilina (totalmente oxidada) em leucoesmeraldina, conforme já relatado anteriormente na literatura.¹⁷ Após a polarização, o potencial em circuito aberto do filme tende para o potencial de repouso que corresponde a aproximadamente 0,37 V, no qual o polímero se encontra na forma esmeraldina (Figura 3).

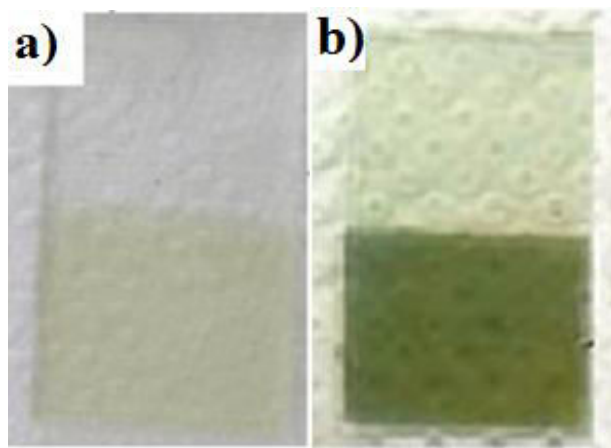


Figura 3. Imagens de eletrodos de ITO com filme de POMA após aplicação de potencial a) $E = -0,20\text{V}$ b) $E = +0,37\text{V}$

3.2. Síntese eletroquímica dos filmes de WO_3

Foram realizadas sínteses de WO_3 por voltametria cíclica utilizando a faixa de potencial entre -0,7 e +0,1 V, a 50 mV s^{-1} , por 20 ciclos. Os filmes produzidos foram lavados

levemente com água e tratados termicamente a 150 °C por uma hora, de acordo com a literatura.^{37,46} A homogeneidade desses filmes foi comprovada pelas imagens de MEV. Na

Figura 4, podemos observar uma imagem de um filme compacto e pouco rugoso, revelando granulometria uniforme e em torno de 0,1 µm.

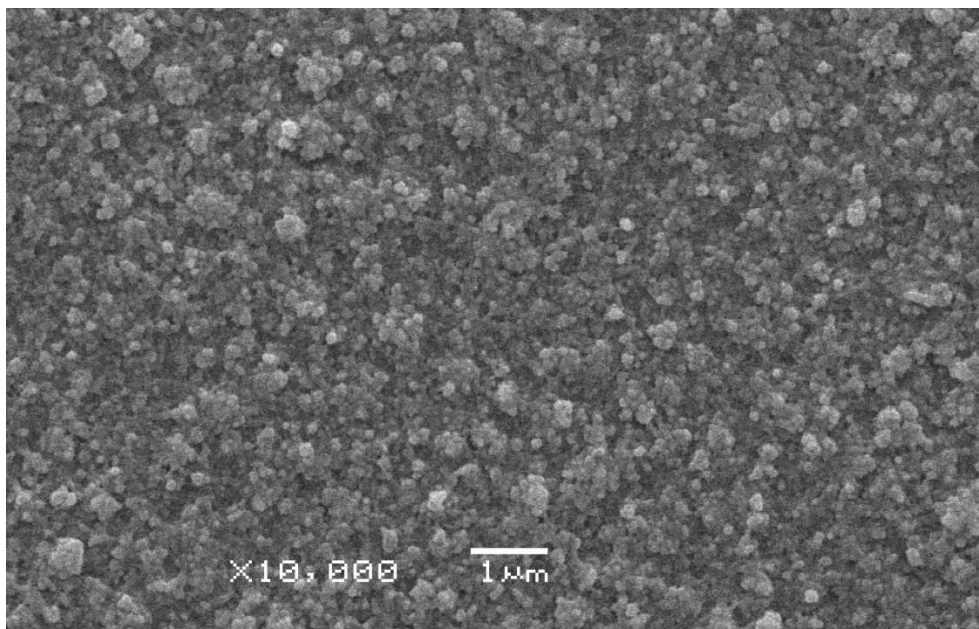


Figura 4. Micrografia eletrônica de varredura (aumento de 10000x) do filme de WO_3 sintetizado eletroquimicamente por 20 ciclos e tratado a 150°C por 1 hora

Neste trabalho foi observado que filmes de WO_3 tratados acima de 150 °C e 60 min apresentaram resultados de variação de coloração muito sutis durante a realização de voltametrias cíclicas. Para análise dos filmes por DRX (Figura 5), foram escolhidos os filmes tratados a 150°C e 60 min e os filmes tratados a 450°C e 480 min. Pode-se notar que a cristalinidade aumentou em função do aumento da temperatura de queima: o filme tratado a 450°C por 480min, Figura 5a, apresentou orientação preferencial no plano [2,0,0], referente ao pico em 24,7 (2θ graus). Este pico não aparece no filme tratado a 150 °C a 60 min, Figura 5b, indicando estrutura parcialmente cristalina ou amorfa que pode ser identificada tanto pelo halo amorfo quanto pela presença dos padrões de cristalinidade do suporte ITO, Figura 5c.

As características mencionadas acima indicam provavelmente mudança de fase do WO_3 devido ao aumento de temperatura do tratamento térmico.⁴⁶ A estrutura semicristalina ou amorfa da amostra tratada a 150°C pode ter influência significativa nas melhores características eletrocromicas evidenciadas pelo filme, uma vez que um material amorfo e desordenado estruturalmente pode melhorar o processo de difusão iônica e de intercalação de íons Li^+ . Materiais amorfos possibilitam que o íon intercalante alcance mais eficientemente os centros de tungstênio disponíveis e, aliados ao fator difusional, ocorra uma melhora na mudança de coloração do filme. A fraca coloração exibida pelo filme tratado a 450 °C por 480min pode ser evidenciada na Figura 7c.

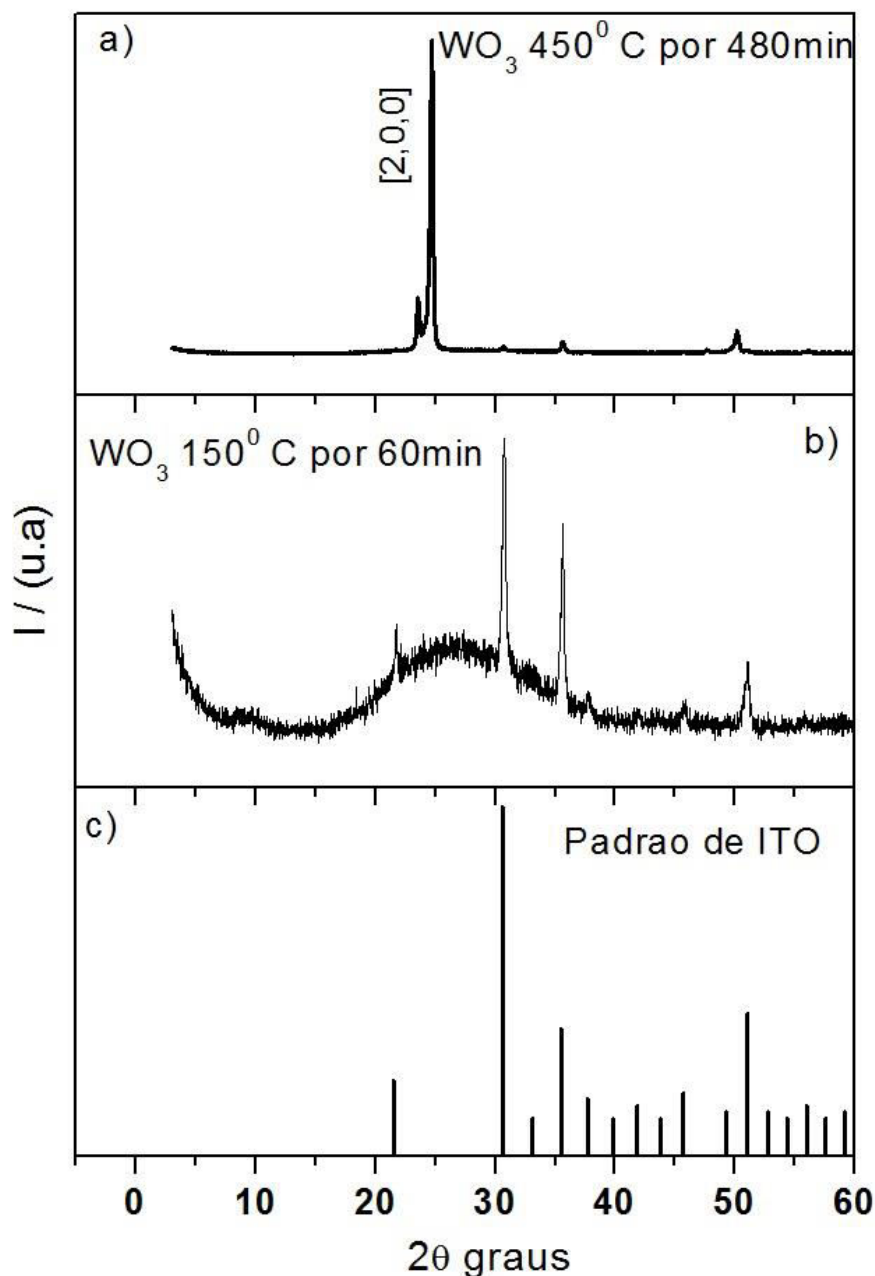


Figura 5. Difratoograma de raio-X do filme de WO₃ sintetizado eletroquimicamente por 20 ciclos e tratados em a) 450°C por 480min. b) 150°C por 1 hora. c) padrão de ITO

A Figura 6 mostra os espectros de UV-Vis do filme de WO₃ polarizado nos potenciais de +0,5V e -0,6V. A voltametria cíclica inserida nessa figura possibilita acompanhar a densidade de corrente em função do potencial aplicado. Em -0,35 V, observa-se

um pico anódico relacionado à deintercalação de íons Li⁺ da estrutura do óxido; durante a varredura anódica, conforme o potencial segue no sentido mais positivo o filme se torna cada vez mais transparente.

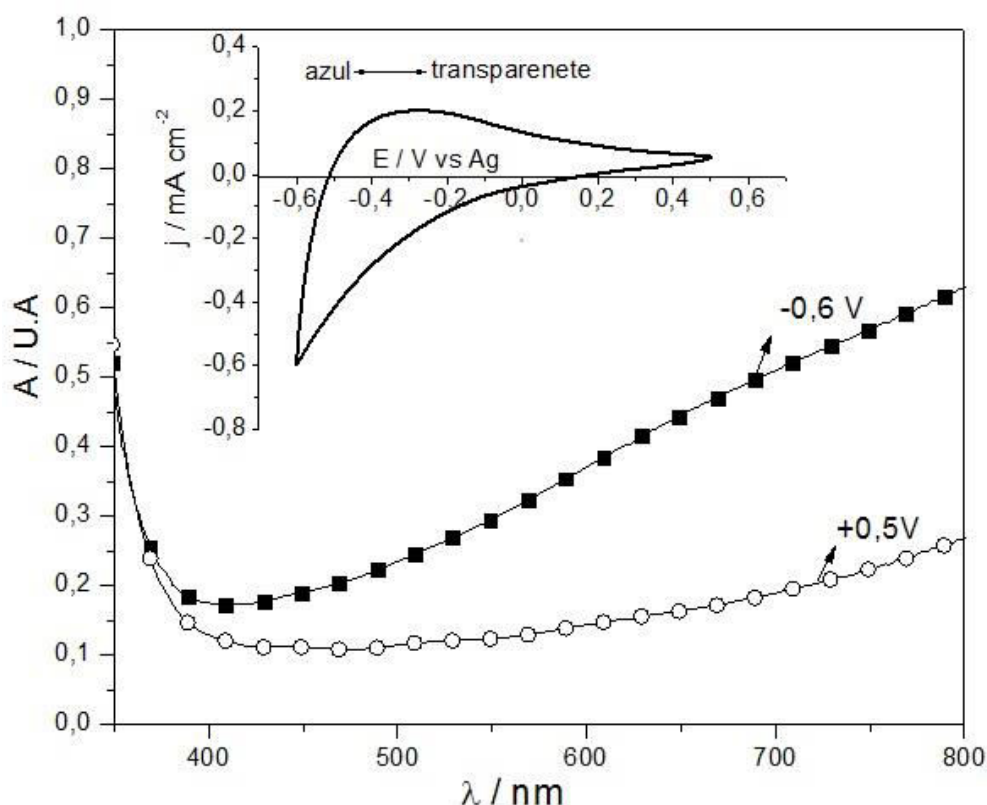


Figura 6. Espectro de UV-Vis do filme de WO_3 nos potenciais de +0,5V e -0,6V, que podem ser acompanhados pela voltametria cíclica ($\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) inserida na figura. Solução eletrolítica de LiClO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em carbonato de propileno

Os extremos de coloração observados no espectro de UV-Vis da Figura 6 são também visualizados como um azul intenso (Figura 7a) e transparente (Figura 7b) no filme de WO_3 . Este filme foi então submetido a 1000 saltos de potencial, acompanhando as mudanças de coloração em 650 nm. Estes experimentos espectrocronoamperométricos foram realizados para verificar as respostas eletroquímica e óptica. Para tanto, foram aplicados os potenciais de -0,6 V e +0,5 V por 10 segundos. Este tempo foi usado devido ao tempo de resposta determinado para os filmes de WO_3 (12 segundos para o processo de clareamento e 3,4 segundos para o escurecimento). Os parâmetros calculados podem ser vistos na Tabela 2.

Observa-se um aumento da variação de transmitância de 14,6% (100º salto) para 53% (1000º salto). Esta característica está relacionada com a velocidade de deintercalação dos íons lítio que, de acordo

com o tempo de resposta, é 4 vezes menor que a intercalação, ou seja, no momento da mudança do potencial ainda existem íons intercalados e isso explica o aumento da variação de transmitância ao longo dos 1000 saltos de potencial. O filme alcança aproximadamente 50% de transmitância com tendência de estabilização; esta tendência também é observada nas cargas de oxidação e redução, e podem estar relacionadas à ativação de centros de coloração na estrutura do óxido até um ponto ótimo, em torno do 800º salto de potencial. A densidade de corrente de pico, apesar de não ter sido mostrada, variou de aproximadamente $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ referente ao 100º salto de potencial para $4,3 \text{ mA cm}^{-2}$ para o 1000º salto.

Verificou-se, após o tempo de condicionamento e descartados os valores do primeiro salto, a tendência de estabilização tanto da variação de transmitância quanto das cargas de oxidação e redução em função

do aumento do número de ciclos, conduzindo às eficiências electrocrômicas médias de 48,3 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ (escurecimento) e 55,6 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$

(clareamento), valores semelhantes aos encontrados em literatura.⁴⁶

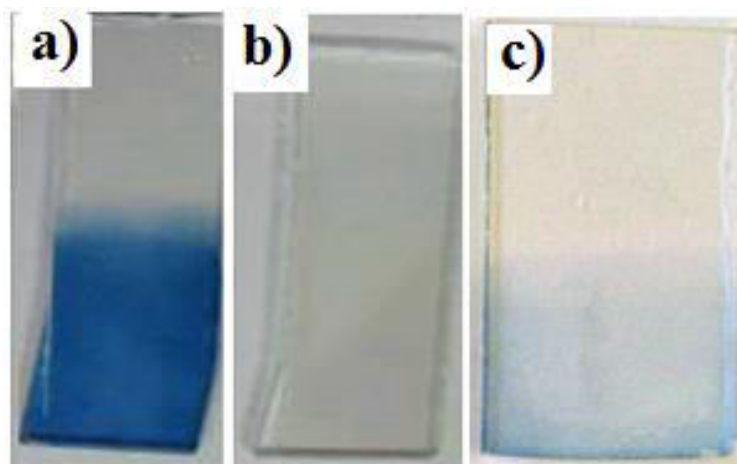


Figura 7. Imagens de eletrodos de ITO com filme de WO_3 após aplicação de potencial a) -0,6 V (150 °C 60 min.), b) +0,5V (150 °C 60 min.) e c) -0,6V (450 °C 480 min.)

Tabela 2. Valores de variação de transmitância ($\Delta T_{\text{max}}(\lambda)$), carga de oxidação e redução (Q_o e Q_r), eficiência coulômbica (EC), eficiência electrocrômica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), em 650 nm, obtidos por medidas espectrocronoamperométricas durante 1000 saltos duplos de potencial, para o filme de WO_3

	Saltos	$\Delta T_{\text{max}}(\lambda)$	Q_o ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_r ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EC (%)	η_{esc} (650 nm) (cm^2C^{-1})	η_{cla} (650 nm) (cm^2C^{-1})
WO_3	100	14,6	6,70	7,30	91,8	42,8	52,5
	500	37,4	9,80	10,8	89,0	50,2	55,8
	800	50,3	10,5	11,9	88,0	50,0	56,8
	1000	53,3	10,0	11,4	87,0	50,3	57,6

A memória óptica dos filmes foi verificada por 5 horas após a polarização nos potenciais de -0,6 V (redução) e +0,5V (oxidação). Os resultados mostraram que as variações de transmitâncias calculadas foram respectivamente de 2% e 3%. Estes resultados indicam alta manutenção de coloração o que é bastante satisfatório para aplicações em dispositivos electrocrômicos.

3.3. Preparação e caracterização do dispositivo sólido

Usando a característica de complementaridade exibida pelos materiais

POMA e WO_3 , foram montados dispositivos electrocrômicos contendo POMA, WO_3 e eletrólito sólido polimérico (EP) na seguinte configuração: ITO/POMA/(EP)/ WO_3 /ITO. A montagem do dispositivo consistiu em sintetizar separadamente os filmes, e após esta etapa, estes foram polarizados utilizando os potenciais de -0,2V para POMA e +0,5V para o WO_3 . Os filmes foram unidos por meio de um separador de aproximadamente 2 mm de espessura onde se acomodou o eletrólito sólido polimérico (EP). Os dispositivos então foram selados a fim de evitar o contato com o ambiente externo e a área útil obtida do dispositivo foi de 1 cm^2 . A Figura 8 mostra a foto do dispositivo com configuração ITO/POMA/(EP)/ WO_3 /ITO em dois diferentes

estados de coloração: verde claro e azul. O ITO é opticamente inativo e não interferiu nesta mudança de coloração.

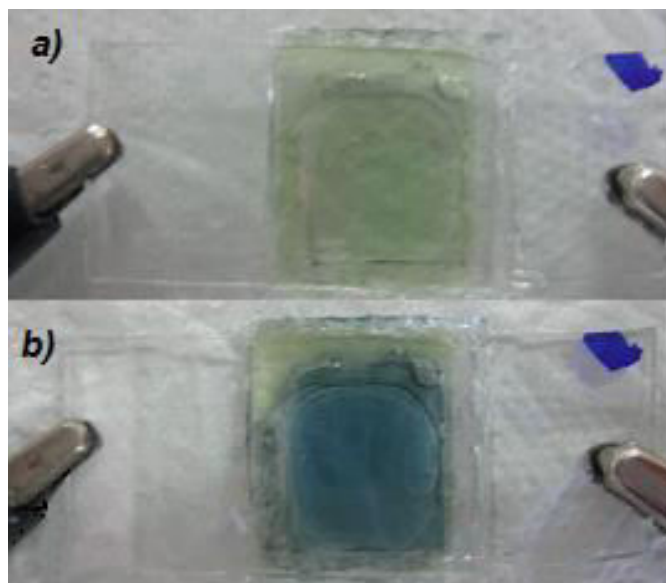


Figura 8. Dispositivo eletrocromico (ITO/POMA/(EP)/WO₃/ITO) polarizado: (a)-0,2 V e (b) +0,8 V (POMA vs WO₃)

Seguindo a mesma metodologia usada para os filmes de POMA e WO₃, o dispositivo também foi submetido a voltametrias cíclicas e a seguir, foi feita a aquisição dos espectros de UV-Vis conforme podem ser vistos na Figura 9.

Quando aplicado -0,2 V o dispositivo tornou-se levemente verde com duas bandas de absorção bem visíveis em 390 nm e 750 nm. Logo após a aplicação do potencial positivo (+0,8 V), a coloração do dispositivo mudou bruscamente para azul; neste potencial a banda em 390 nm não se alterou significativamente, no entanto a banda em 750 nm aumentou muito em intensidade indicando a mudança de coloração. Para esses processos de clareamento e escurecimento foram obtidos tempos de resposta muito curtos de 0,8 e 0,9 segundos, respectivamente.

A análise da voltametria cíclica inserida na Figura 9 revela um perfil voltamétrico semelhante às voltametrias de filmes de WO₃ (ver figura 6) em que os processos de

oxidação e redução se devem à intercalação e deintercalação de íons na estrutura do óxido. Neste dispositivo, portanto, a contribuição do eletrodo de WO₃ foi mais pronunciada.

A estabilidade e a durabilidade do DE foram estudadas a partir das respostas eletroquímica e óptica obtidas pelos experimentos de espectrocronoamperometria. Foram aplicados os potenciais de +0,8 V e -0,2 V com duração de 10 segundos para cada salto de potencial. A Figura 10, a seguir, mostra a resposta eletroquímica e óptica apenas para o 100^o e 1000^o salto de potencial. Apesar do grande número de mudanças bruscas de potencial, os valores de densidade de corrente praticamente se mantiveram inalterados (de 0,40 a 0,39 mA cm⁻²), figura 10a. Observando a tabela 3 e a Figura 10b, a variação de transmitância também não se alterou significativamente (de 13,8% para 11,5%).

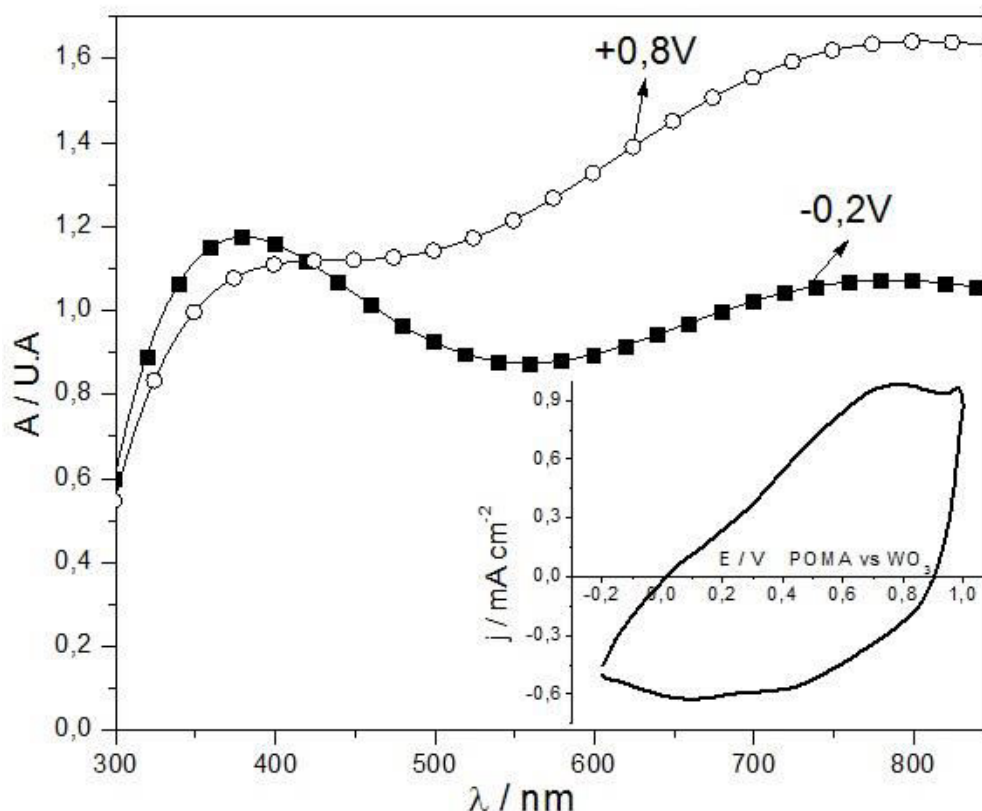


Figura 9. Espectro de UV-Vis do dispositivo ITO/POMA/(EP)/WO₃/ITO nos potenciais de +0,8V e -0,2V, que podem ser acompanhados pela voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) inserida na figura

Estes experimentos comprovaram que a montagem dos filmes de WO₃ e POMA possibilitou a obtenção de um DE viável e estável por longos períodos em que tanto as propriedades ópticas quanto eletroquímicas se mantiveram praticamente inalteradas. É relevante mencionar que estas propriedades são de extrema importância no que se refere à aplicação prática deste DE. Cabe ressaltar que a durabilidade do DE descrito aqui tem uma contribuição decisiva e muito importante do eletrólito polimérico utilizado neste trabalho. Di Noto *et al.*²² mencionam que a durabilidade de um DE está diretamente relacionada à condutividade iônica do eletrólito polimérico e este último deve ser compatível com os eletrodos usados em sua montagem. Portanto, a durabilidade do DE deve ser devido à influência do eletrólito, uma vez que o PMMA sendo amorfo e o LiClO₄ apresentando grande capacidade de se solubilizar no sistema,

contribuíram para a melhor difusão iônica resultando em rápida intercalação. Estes fatos se refletem nos baixos tempos de resposta observados e comentados anteriormente. Payne e Wright⁴⁷ durante a 2ª década no desenvolvimento dos eletrólitos poliméricos para aplicações tecnológicas relatam que a condutividade e o consequente desempenho destes eletrólitos estão intimamente ligados à sua fase amorfa. Grünebaum *et al.*²¹ mencionam em seus estudos que estruturas amorfas presentes em eletrólitos poliméricos possibilitam alta mobilidade dos segmentos da estrutura resultando em temperaturas de transição vítrea (T_g) baixas e assim uma alta condutividade iônica. E finalmente a irregularidade e a formação de buracos na estrutura favorecem a rápida difusão de íons pequenos como Li⁺.

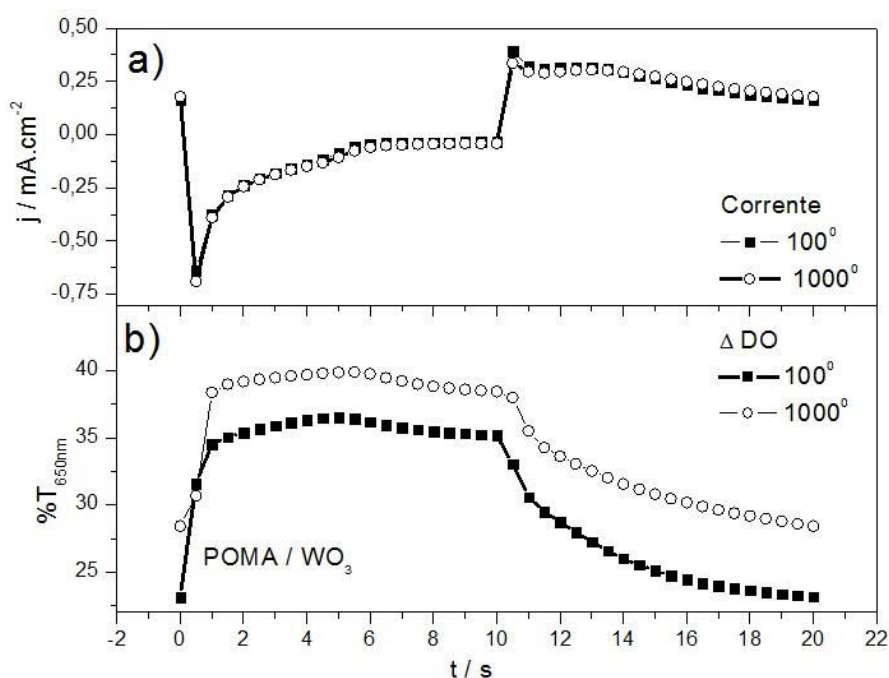


Figura 10. Respostas a) eletroquímica e b) óptica do dispositivo ITO/POMA/(EP)/WO₃/ITO. Aplicação de potenciais de -0,2 V e +0,8 V ,100° salto (-■-) e 1000° salto (-○-) por 10 s cada salto, monitorados a 650 nm

Os dados referentes ao DE, Tabela 3, demonstram ainda estabilidade dos valores atribuídos aos parâmetros: $\Delta T_{\max}(\lambda)$, permanecendo 12%, e eficiências eletrocromáticas de escurecimento e clareamento maiores que as obtidas para os filmes individuais de POMA e WO₃ medidos separadamente; esse fato parece indicar que há um bom sinergismo entre os materiais no que se refere ao parâmetro de clareamento do DE.

Nesse sentido, apesar do DE não apresentar alta variação de transmitância, o

dispositivo mostrou-se estável durante os 1000 saltos. Ainda, o DE apresentou eficiência média de escurecimento $\eta_{esc}(\lambda)$ de 65 cm² C⁻¹, em concordância com alguns valores encontrados na literatura para DE semelhantes, como por exemplo, L. Zhang *et al.*,²⁸ que obtiveram $\eta_{esc}(\lambda)$ de 64 cm² C⁻¹ para um dispositivo constituído de ITO/PANI/Eletrólito/WO₃/ITO e P.Y. Pennarun *et al.*,⁴⁸ que obtiveram η_{esc} de 59 cm² C⁻¹ para o dispositivo K-Glass™/WO₃/eletrólito polimérico/ K-Glass™.

Tabela 3. Valores de variação de transmitância($\Delta T_{\max}(\lambda)$), carga de oxidação e redução (Q_o e Q_r), eficiência coulômbica (EC), eficiência eletrocromática de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{clar}), em 650 nm, obtidos por medidas espectrocronoamperométricas durante 1000 saltos duplos de potencial, para o dispositivo eletrocromático

	Pulsos	$\Delta T_{\max}(\lambda)$	Q_o (mC.cm ⁻²)	Q_r (mC.cm ⁻²)	EC (%)	η_{esc} (650 nm) (cm ² C ⁻¹)	η_{cla} (650 nm) (cm ² C ⁻¹)
DE	100	13,7	2,50	1,40	178	76,8	137,1
	500	12,7	2,60	1,40	185	65,7	122,1
	800	11,9	2,60	1,40	185	60,7	112,8
	1000	11,5	2,50	1,50	166	59,2	98,6

Outro parâmetro investigado foi a memória óptica do DE. Para isso, a transmitância em 650 nm foi monitorada durante 4 horas em circuito aberto após a polarização e a estabilização da corrente.¹³ Para o DE, observou-se estabilidade em circuito aberto, somente após sua polarização em -0,4 V, uma vez que em +1,0V (coloração azul) houve perda de $\Delta T_{\max}(\lambda)$ após 30 minutos do início das medidas (71%). Isso indica que o processo de oxidação ou deintercalação iônica na estrutura foi mais rápido que o obtido para os filmes individuais.

4. Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizados eletroquimicamente filmes finos de POMA e WO_3 e foi construído e caracterizado um dispositivo eletrocromico inédito baseado em eletrólito sólido polimérico.

Os filmes de POMA, eletroquimicamente depositados apresentaram coloração de amarelo fraco no estado reduzido, passando para verde claro no estado parcialmente oxidado, e azul no estado oxidado. Após 1000 saltos duplos de potencial, o filme manteve 33% do contraste óptico inicial, eficiência coulômbica muito próxima de 100% e eficiências eletrocromicas de $56 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (clareamento) e $50 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (escurecimento). Boas características também foram encontradas para os filmes de WO_3 . Para estes filmes, com 1000 saltos duplos de potencial, nota-se um aumento da variação da transmitância (de 14,6 para 53%) e os valores das cargas de oxidação e redução também aumentam indicando maior intercalação iônica. Estas características mantêm as eficiências eletrocromicas médias para os processos de escurecimento (azul) e clareamento (incolor) em $48 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $55 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, respectivamente.

Em função das características complementares da POMA e WO_3 foram produzidos dispositivos eletrocromicos contendo um eletrólito sólido polimérico

(EP): ITO/POMA/(EP)/ WO_3 /ITO. O DE mostrou-se estável durante 1000 saltos duplos de potencial no que se refere às eficiências coulômbicas e as propriedades eletrocromicas. Apesar de apresentar um valor de $\Delta T_{\max}(\lambda)$ em torno de 12%, o mesmo exibiu alta eficiência de coloração (em torno de $65 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) e baixos tempos de resposta, próximo de 1 segundo, indicando possível sinergismo entre os materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc: 473299/2004-6 e 476800/2004-8), ao CME (Centro de Microscopia Eletrônica) e ao GOOD (Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos) da UFPR. R. C. Quintanilha agradece a CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

Referências Bibliográficas

- Platt, J. R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 862. [\[CrossRef\]](#)
- Deb, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine* **1973**, *27*, 801. [\[Link\]](#)
- Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4401. [\[CrossRef\]](#)
- Quintanilha, R. C.; Rocha, I.; Vichessi, R. B.; Lucht, E.; Naidek, K.; Winnischofer H.; Vidotti, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Química Nova* **2014**, *37*, 677. [\[CrossRef\]](#)
- Eiras, C.; Passos, I. N. G.; de Brito, A. C. F.; dos Santos Júnior, J. R.; Zucolotto, V.; Oliveira

- Júnior, O. N.; Kitagawa, I. L.; Constantino, C. J. L. Nanocompósitos eletroativos de poli-*o*-metoxianilina e polissacarídeos naturais. *Química Nova* **2007**, *30*, 1158. [CrossRef]
- ⁶ Wankhede, M. G.; Gangal, S. A.; Patil, P. P. Electrochemical synthesis of poly(*o*-anisidine) coatings on low carbon steel and evaluation of corrosion protection performance. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2005**, *40*, 121. [CrossRef]
- ⁷ Elmansouri, A.; Outzourhit, A.; Oueriagli, A.; Lachkar, A.; Hadik, N.; Achour, M. E.; Abouelaoualim, A.; Malaoui, A.; Berrada, K.; Ameziane, E. L. Fabrication and characterization of Schottky diodes and thin films based on poly(*o*-toluidine) deposited by spincoating technique. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1487. [CrossRef]
- ⁸ Borole, D. D.; Kapadi, U. R.; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G. Glucose oxidase electrodes of poly(*o*-anisidine), poly(*o*-toluidine), and their copolymer as biosensors: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *94*, 1877. [CrossRef]
- ⁹ Lima, J. P. H.; de Andrade, A. M. Morphological analysis of poly(*o*-methoxyaniline) thin-films deposited by spin coating technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2006**, *17*, 593. [CrossRef]
- ¹⁰ Savale, P. A.; Shirale, D. J.; Datta, K.; Ghosh, P.; Shirsat, M. D. Synthesis and characterization of poly (*O*-anisidine) films under galvanostatic conditions by using ECP technique. *International Journal of Electrochemistry Science* **2007**, *2*, 595. [Link]
- ¹¹ Koval'chuk, E. P.; Stratan, N. V.; Reshetnyak, O.V.; Blazejowski, J.; Whittingham, M. S. Synthesis and properties of the polyanisidines. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 217. [CrossRef]
- ¹² Mortimer, R. J. Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 2971. [CrossRef]
- ¹³ Gazotti Jr., W. A.; Faez, R.; De Paoli, M.-A. Electrochemical, electrochromic and photoelectrochemical behavior of a highly soluble polyaniline derivative: poly(*o*-methoxyaniline) doped with functionalized organic acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *415*, 107. [CrossRef]
- ¹⁴ Granqvist, C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1995. [Link]
- ¹⁵ Cantão, M. P.; Cisneros, J. I.; Torresi, R. M. Electrochromic behaviour of sputtered titanium oxide thin films. *Thin Solid Films* **1995**, *259*, 70. [CrossRef]
- ¹⁶ de Oliveira, S. C.; Torresi, R. M.; De Torresi, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova* **2000**, *23*, 79. [CrossRef]
- ¹⁷ Gazotti, W. A.; Nogueira, A. F.; Giroto, E. M.; Micaroni, L.; Martini, M.; das Neves, S.; De Paoli, M.-A. Em *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and devices*; Nalwa, H. S. ed.; Academic Press: New York, 2001, 10, cap. 2. [CrossRef]
- ¹⁸ Somani, P.; Radhakrishnan, S. Charge transport processes in conducting polypyrrole/Prussian Blue bilayers. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *76*, 15. [CrossRef]
- ¹⁹ Wu, T.-Y.; Li, W.-B.; Kuo, C.-W.; Chou, C.-F.; Liao, J.-W.; Chen, H.-R.; Tseng, C.-G. Study of Poly(Methyl Methacrylate)-Based Gel Electrolyte for Electrochromic Device. *International Journal of Electrochemistry Science* **2013**, *8*, 10720. [Link]
- ²⁰ Tung, T. S.; Ho, K.-C. Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian blue. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 521. [CrossRef]
- ²¹ Grünebaum, M.; Hiller, M. M.; Jankowsky, S.; Jeschke, S.; Pohl, B.; Schürmann, T.; Vettikuzha, P.; Gentschev, A.-C.; Stolina, R.; Müller, R.; Wiemhöfer, H.-D. Synthesis and electrochemistry of polymer based electrolytes for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry, in press* [CrossRef]
- ²² Di Noto, V.; Lavina, S.; Giffin, G. A.; Negro, E.; Scrosati, B. Polymer electrolytes: Present, past and future. *Electrochimica Acta* **2011**, *57*, 4. [CrossRef]
- ²³ Geormezi, M.; Chochos, C. L.; Gourdoupi, N.; Neophytides, S. G.; Kallitsis, J. K. High

- performance polymer electrolytes based on main and side chain pyridine aromatic polyethers for high and medium temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9382. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Bella, F.; Ozzello, E. D.; Sacco, A.; Bianco, S.; Bongiovanni, R. Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells prepared by photopolymerization of PEG-based oligomers. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3036. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S. Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature. *Journal of Membrane Science* **2011**, *366*, 245. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Cummins, D.; Boschloo, G.; Ryan, M.; Corr, D.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D. Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11449. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Da Rocha, A. S.; Scarminio, J.; Scarminio, I. S.; Chiaramonte, T. Respostas óticas de filmes eletrocromicos de óxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO₃. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* **2000**, *19*, 7. [[Link](#)]
- ²⁸ Zhang, L.; Xiong, S.; Ma, J.; Lu, X. A complementary electrochromic device based on polyaniline-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and tungsten oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 625. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Zhang, J.; Tu, J. P.; Xia, X. H.; Qiao, Y.; Lub, Y. An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO₃ complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 1840. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Kim, Y.; Kim, E. Complementary electrochromic windows with conductive nano-composite thin films. *Current Applied Physics* **2008**, *8*, 752. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Yang, C.-H.; Liu, S.-J.; Chang, C.-C.; Lin, L.-Y. Electrochromic devices based on copolymers of 3-Trimethoxysilylpropyl-N-aniline-2,5-Dimethoxyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *590*, 161. [[CrossRef](#)]
- ³² Bernard, M.-C.; Goff, A. H.-L.; Zeng, W. Elaboration and study of PANI/PAMPS/WO₃ all solid-state electrochromic device. *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 781. [[CrossRef](#)]
- ³³ Heusing, S.; Sun, D.-L.; Otero-Anaya, J.; Aegerter, M. A. Grey, brown and blue coloring sol-gel electrochromic devices. *Thin Solid Films* **2006**, *502*, 240. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Sasikumar, R.; Manisankar, P. Newer dynamic electrochromic nanorods of poly(*o*-anisidine-co-ethyl 4-aminobenzoate) synthesized by electrochemical polymerization. *Electrochimica Acta* **2012**, *59*, 558. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Gazotti Jr., W. A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; De Paoli, M.-A. A Solid-State Electrochromic Device Based on Two Optically Complementary Conducting Polymers. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 60. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ De Paoli, M.-A.; Nogueira, A. F.; Machado, D. A.; Longo, C. All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 4243. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Krasnov, Y. S.; Volkov, S. V.; Kolbasov, G. Y. Optical and kinetic properties of cathodically deposited amorphous tungsten oxide films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 3995. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Bohnke, C.; Bohnke, O. Heat treatment of amorphous electrochromic WO₃ thin films deposited onto indium-tin oxide substrates. *Journal of Applied Electrochemistry* **1988**, *18*, 715. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Monteiro, A.; Costa, M. F.; Almeida, B.; Teixeira, V.; Gago, J.; Roman, E. Structural and optical characterization of WO₃ deposited on glass and ITO. *Vacuum* **2002**, *64*, 287. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Sivakumar, R.; Gopalakrishnan, R.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C. Preparation and characterization of electron beam evaporated WO₃ thin films. *Optical Materials* **2007**, *29*, 679. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Motheo, A. J.; Pantoja, M. F.; Venancio, E. C. Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(aniline-co-

- o*-methoxyaniline). *Solid State Ionics* **2004**, *171*, 91. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Patil, S.; Mahajan, J. R.; More, M. A.; Patil, P. P. Electrochemical synthesis of poly(*O*-methoxyaniline) thin films: effect of post treatment. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *58*, 31. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Shim, Y.-B.; Won, M.-S.; Park, S.-M. Electrochemistry of Conductive Polymers VIII *In Situ* Spectroelectrochemical Studies of Polyaniline Growth Mechanisms. *Journal of Electrochemistry Society* **1990**, *137*, 538. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Melo, R. M.; Dantas, N. O.; de Souza, N. C.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; Marletta, A. Formação e caracterização óptica de filmes automontados de POMA/PPV. *Química Nova* **2003**, *26*, 177. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Dhand, C.; Das, M.; Datta, M.; Malhotra, B. D. Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *26*, 2811. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Deepa, M.; Kar, M.; Agnihotry, S. A. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance. *Thin Solid Films* **2004**, *468*, 32. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Payne, D. R.; Wright, P. V. Morphology and ionic conductivity of some lithium ion complexes with poly(ethylene oxide). *Polymer*, **1982**, *23*, 690. [[Crossref](#)]
- ⁴⁸ Pennarun, P.-Y.; Jannasch, P.; Papaefthimiou, S.; Skarpentzos, N.; Yianoulis, P. High coloration performance of electrochromic devices assembled with electrolytes based on a branched boronate ester polymer and lithium perchlorate salt. *Thin Solid Films* **2006**, *514*, 258. [[CrossRef](#)]