



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS ELETROCRÔMICOS DE TRANSMISSÃO

MSc ANDRÉ FELIPE DA SILVA GUEDES

BACHAREL EM FÍSICA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

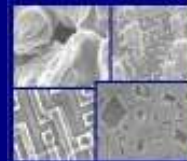
Dezembro, 2010



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS ELETROCRÔMICOS DE TRANSMISSÃO

MSc ANDRE FELIPE DA SILVA GUEDES

Bacharel em Física

ORIENTADOR PRINCIPAL: Prof(a). Dr(a) MARA REGINA RIZZATTI.

(Março 2007 a Maio 2009)

ORIENTADOR SUBSTITUTO: Prof(a). Dr(a) ELEANI MARIA DA COSTA

(Junho 2009 a Dezembro 2010)

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Dezembro, 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof(a). Dr(a). Eleani Maria da Costa

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof(a). Dr(a). Sandra M. O. Einloft

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof(a). Dr(a). Berenice Anina Dedavid

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof(a). Dr(a). Márcia Russman Gallas

**Instituto de Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

Prof. Dr. Marcus Seferin

**Faculdade de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado, mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado.

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Vilmar P. Guedes e Marlene S. Guedes, pelo apoio cúmplice e incondicional neste e em todos os projetos desenvolvidos.

Aos meus familiares que souberam entender a minha ausência nos muitos momentos, desde que ingressei no doutorado, até a conclusão desta tese.

A todos os profissionais de pesquisa científica que, diariamente, trabalham com o objetivo de desenvolver inovações tecnológicas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof(a). Dr(a). Eleani Maria da Costa, Professor Adjunto da Faculdade de Engenharia e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (FENG - PGETEMA - PUCRS), minha eterna gratidão por aceitar a difícil tarefa de orientar um trabalho em andamento e contribuir decisivamente com a qualidade do mesmo.

Ao Prof.(a). Dr(a). Mara Regina Rizzatti, Professor Adjunto da Faculdade de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (FAFIS - PUCRS), pela contribuição na orientação deste trabalho.

Ao Prof(a). Dr(a). Luci Fortunata Motter Braun, Pesquisadora Bolsista de RH do CNPq, pela contribuição na aquisição dos dados experimentais.

Aos professores do PGETEMA que proporcionaram a ampliação dos meus conhecimentos e a formação de um profissional ético.

Aos colegas do PGETEMA, técnicos de pesquisa e pessoal de apoio, pela agradável convivência durante o doutorado.

Finalmente agradeço ao apoio financeiro do CNPq.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
RESUMO	8
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO	12
2. CONCLUSÕES	15

RESUMO

GUEDES, André Felipe da Silva. **Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos Eletrocromicos de Transmissão**. Porto Alegre. 2009. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A síntese e a aplicação de novos materiais orgânicos, nanoestruturados, para o desenvolvimento de tecnologia em dispositivos orgânicos tem despertado grande interesse na comunidade científica. Atualmente encontram-se no mercado os primeiros produtos eletrônicos poliméricos (materiais orgânicos semicondutores), entre esses há os dispositivos eletrocromicos, os quais são chamados de janelas inteligentes. Os principais aspectos funcionais de dispositivos eletrocromicos para aplicação na indústria arquitetônica e automotiva são o controle da passagem de luz e de temperatura para o conforto térmico e visual. Podem ser flexíveis e muito finos, além de não conter metais pesados. Os dispositivos orgânicos são formados por camadas de materiais orgânicos depositados em diversas arquiteturas. Neste trabalho, a partir dos materiais orgânicos eletrodepositados, no caso Polianilina, PANI, que apresenta estabilidade nos parâmetros ópticos e elétricos, desenvolveram-se protótipos de dispositivos orgânicos eletrocromicos. As técnicas utilizadas na caracterização desses materiais foram: espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida de espessura e medidas elétricas. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de dispositivos orgânicos eletrocromicos de transmissão (DETs) que apresentem o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, como eletrodo de trabalho e o Pentóxido de Vanádio, V_2O_5 , como contra-eletrodo. A arquitetura proposta neste trabalho utiliza o eletrólito de $LiClO_4/PC/PMMA$ para separar o contra-eletrodo de PANI/ V_2O_5 do eletrodo de PEDOT. A análise dos resultados obtidos com a caracterização óptica e elétrica revelaram que o DET apresentou mudança na absorção óptica, quando submetidos a diferença de potencial, e um decréscimo de três ordens de grandeza na resistividade elétrica. Estes resultados demonstraram a viabilidade para a confecção de dispositivos eletrocromicos que apresentam o PEDOT como eletrodo de superfície e o PANI/ V_2O_5 como contra-eletrodo de superfície.

Palavras-Chaves: Polianilina, Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), Pentóxido de Vanádio, dispositivos electrocrômicos de transmissão.

ABSTRACT

GUEDES, André Felipe da Silva. **Development of Organic Electrochromics Transmission Devices**. Porto Alegre. 2009. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The synthesis and application of new organic materials, nanostructured, for the development of technology based in organic devices have received much interest in the scientific community. In recent years entered in the market the first polymeric electronics products (organic semiconductor materials), among them there are the electrochromic devices, which are called smart windows, by controlling the passage of light or heat through a closed environment, like an ordinary window. The main functional aspects of electrochromic devices for use in architectural and automotive industry are to control the passage of light and temperature for thermal and visual comfort. These devices can be flexible and very thin, and do not contain heavy metals. The devices are formed by layers of organic material deposited in various architectures. In this work, the electrodeposition from organic materials in the case Polyaniline, which provides stability in the optical and electrical parameters, were used to develop prototypes of organic electrochromic devices. These materials were characterized by: absorption spectroscopy ultraviolet-visible (UV-Vis), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), measurement of thickness and electrical measurements. The objective of this work was the development of electrochromic transmission devices (ETD) that have the Poly (3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT, as the working electrode and vanadium pentoxide, V_2O_5 , as counter-electrode. The proposed architecture uses the electrolyte, $LiClO_4/PC/PMMA$, to separate the counter-electrode, PANI/ V_2O_5 , of the PEDOT electrode. The results obtained with optical and electrical characterization revealed that the ETD demonstrated a change in optical absorption when subjected to a voltage difference, and a decrease of three orders of magnitude in electrical resistivity. These results demonstrated the feasibility for the construction of electrochromic devices that have the PEDOT as an electrode surface and PANI/ V_2O_5 as counter-electrode surface.

Key-words: Polyaniline, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Vanadium Pentoxide, electrochromic transmission devices.

1. INTRODUÇÃO

Um novo capítulo na evolução dos materiais orgânicos semicondutores começou em 1977, quando Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba (Japão), Alan Mac Diarmid da Universidade da Pensilvânia e Alan J. Heeger da Universidade de Santa Bárbara (Estados Unidos) demonstraram a existência de propriedades condutoras para o poliacetileno dopado, intrinsecamente um isolante, o que lhes garantiu o Prêmio Nobel de Química, no ano de 2000 [1-2]. Assim, iniciaram-se os trabalhos de pesquisa para sintetizar e caracterizar constituintes dessa nova classe de materiais, continuando, até hoje, na busca de novos e melhores materiais orgânicos semicondutores.

Desde então, o campo de pesquisa dos materiais orgânicos semicondutores vem se expandindo continuamente, atraindo pesquisadores de vários ramos da Engenharia de Materiais, Química e da Física da Matéria Condensada, principalmente pelos desafios científicos e pelo potencial tecnológico dos novos processos de condutividade elétrica.

Geralmente, ao considerar as propriedades de várias classes de materiais, é consenso assumir que os metais inorgânicos e os semicondutores estão mais adaptados para aplicações que requerem materiais com alta condutividade elétrica. Por outro lado, os polímeros são mais explorados em aplicações que demandam excelentes propriedades de um isolante. Entretanto, esta estreita visão quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica vem sendo mudada rapidamente com o surgimento de novos materiais orgânicos semicondutores. Esses materiais apresentam uma ampla variedade de propriedades elétricas e ópticas previamente observadas somente em sistemas inorgânicos. Embora esses materiais estejam ainda nos primeiros estágios de desenvolvimento, é de considerável importância a potencial utilidade desses materiais orgânicos semicondutores em dispositivos que requerem respostas eletro-ópticas especiais, tais como, janelas inteligentes de

edifícios comerciais que alteram a sua transmitância para reduzir a passagem de radiação ultravioleta, visível e infravermelha.

A coloração de um material eletrocromico varia de maneira reversível, por meio da aplicação de um campo elétrico. Os mais importantes exemplos de materiais eletrocromicos são: óxidos de metais de transição, azul da prússia, “viologens” (compostos a base de 4,4'-dipiridina), ftalocianinas, fulerenos, corantes e polímeros semicondutores [3]. O grande interesse no desenvolvimento de materiais eletrocromicos está na possibilidade de utilizá-los na construção de dispositivos ópticos com mudanças de cor perceptível aos olhos humanos [4-7].

Um dispositivo eletrocromico de transmissão é essencialmente uma célula eletroquímica em que o eletrodo de superfície, em geral vidros transparentes recobertos com material eletrocromico, é separado do contra-eletrodo de superfície por um eletrólito líquido, sólido ou gel [8]. Os eletrólitos líquidos, como por exemplo o LiClO_4 , são utilizados na fabricação dos dispositivos eletrocromicos, entretanto sua aplicação exige uma excelente vedação para evitar vazamento e evaporação. Esse fator inviabiliza uma durabilidade maior do dispositivo, porém, pesquisas recentes estão utilizando eletrólitos em solução sólida e gel [9].

A investigação dos efeitos da inserção do PEDOT em dispositivos eletrocromicos aumentou nos últimos anos. Tung e equipe verificaram que o PEDOT apresenta eletroatividade constante durante vários ciclos de oxiredução, tornando o efeito eletrocromico estável [9-10]. O PEDOT tem a vantagem de ser solúvel em solvente próprio, o que permite a obtenção de filmes finos, utilizando a técnica de deposição por rotação [11].

A baixa solubilidade da PANI limita as aplicações industriais e o estudo científico deste material orgânico. Existem diversos métodos para aumentar a solubilidade em solventes orgânicos comuns, tais como o emprego de ácidos orgânicos e inorgânicos, que permite a utilização da técnica de eletrodeposição para a obtenção de filmes finos de PANI. Além disso, o uso de ácidos inorgânicos à base de ácido clorídrico (HCl), para diluir a PANI, deve seguir os procedimentos de

eletrodeposição que permitam a sua reutilização sem descarte ao meio ambiente [12].

As técnicas de caracterização dos materiais eletrocromicos são realizadas por análises ópticas e elétricas. A fabricação dos dispositivos eletrocromicos, com melhor contraste óptico e maior tempo de vida, é encontrada na literatura, usando eletrodos eletrocromicos confeccionados com V_2O_5 e PEDOT [13-15].

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos de transmissão (DET), com enfoque no desenvolvimento e na seleção de materiais eletrocromicos que constituem os elementos do dispositivo eletrocromico, especificamente, o eletrodo eletrocromico e o contra-eletrodo eletrocromico complementar, como também na definição da arquitetura final do dispositivo. A principal inovação tecnológica deste trabalho é a concepção de dispositivos eletrocromicos com arquitetura de multicamadas inédita visando buscar a otimização dos parâmetros eletrocromicos.

Este trabalho está dividido em sete capítulos. No Capítulo 2 e 3 são apresentados os objetivos e a revisão bibliográfica, que aborda o modelo de bandas eletrônicas, o dispositivo eletrocromico básico de transmissão e os processos eletrocromicos. O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização dos Eletrodos Eletrocromicos de Superfície (Eletrodos ES), Contra-eletrodos Eletrocromicos Complementares de Superfície (Contra-Eletrodos ECS) e eletrólitos. No Capítulo 5 será evidenciando a contribuição de cada técnica de caracterização no resultado obtido. Finalmente, no Capítulo 6 apresentam-se as conclusões do trabalho e no capítulo 7 segue-se as sugestões para futuros trabalhos.

2. CONCLUSÕES

Os espectros de absorção UV-Vis na região espectral de 200-1100 nm dos dispositivos eletrocromicos padrões e propostos apresentam uma resposta eletrocromica bem distinta. Enquanto o dispositivo eletrocromico padrão apresenta desvio de absorção óptica na região entre 300-500 nm, o dispositivo eletrocromico proposto apresenta um desvio de absorção óptica na região entre 500-1000 nm. Sabendo-se que a região espectral do infravermelho, 700-1000 nm, é a responsável pelo aquecimento por irradiação, observa-se que o dispositivo eletrocromico proposto pode ser aplicado como janela de vidro para controle térmico e visual em edifícios e automóveis.

A confecção de dispositivos eletrocromicos, utilizando como eletrodo de superfície o ITO/PEDOT/PC em substituição ao PANI/HCl, proporcionou a alteração do comportamento espectral UV-Vis observado. Uma vez que o PEDOT não possui anéis benzênicos que podem sofrer absorção na região de 300-500 nm e que o solvente PC não ocasiona deslocamento de bandas, pode-se inferir a absorção óptica na região do infravermelho à arquitetura inovadora proposta.

A confecção de dispositivos eletrocromicos, utilizando como contra-eletrodo de superfície o ITO/PANI/HCl/V₂O₅ em substituição ao ITO/V₂O₅, proporcionou um pequeno desvio da absorção óptica na região espectral do ultravioleta, devido à presença de anéis benzênicos que sofrem absorção na região espectral de 200-400 nm.

O eletrólito foi selecionado conforme o seu espectro de absorção. Verificou-se que o eletrólito LiClO₄/PC/PMMA apresenta um comportamento espectral UV-Vis com absorção maior do que os eletrólitos KCl/PC/PMMA e AgNO₃/PC/PMMA, quando não aplicada tensão. Verifica-se a diminuição gradativa do espectro de absorção, quando aplicada uma tensão de 5,0 V no eletrólito de LiClO₄/PC/PMMA. Na tensão de 5,0 V o efeito eletrocromico observado deve-se à combinação da arquitetura inovadora proposta, que compõe-se de materiais confeccionados,

especificamente, para o eletrodo de superfície, contra-eletrodo de superfície e eletrólito de superfície.

A técnica de deposição eletroquímica e a de deposição por rotação empregada na confecção dos dispositivos electrocrômicos permitiram a obtenção de camadas de filmes poliméricos condutores finos e homogêneos (recobrimento uniforme), com camada condutora equivalente à espessura obtida com o medidor de espessura. Os filmes de PANI, V_2O_5 e PEDOT, depositados e aferidos com o medidor de espessura, apresentam espessura de 0,2 μm . Utilizando-se os dados experimentais obtidos com as medidas elétricas e realizando o ajuste linear do gráfico da resistividade elétrica ρ versus a resistência de folha R_s , obteve-se respectivamente para a PANI, V_2O_5 e PEDOT, espessuras de $(0,24 \pm 0,05)$ μm , $(0,22 \pm 0,04)$ μm e $(0,20 \pm 0,02)$ μm . Com estes resultados pode-se concluir que a espessura da camada condutora equivale à espessura medida de 0,2 μm .

Para o eletrólito de superfície a espessura recomendada na literatura é da ordem de 1,00 μm . Com base na análise dos resultados experimentais das medidas elétricas obtidas para o eletrólito de superfície e realizando o ajuste linear do gráfico da resistividade elétrica ρ versus a resistência de folha R_s , obteve-se espessura de $(0,99 \pm 0,08)$ μm . Comparando este resultado com o recomendado pela literatura, pode-se concluir que a espessura da camada condutora equivale à espessura de 1,0 μm .

Os resultados dos espectros de absorção UV-Vis com os da microscopia óptica demonstram que os dispositivos electrocrômicos padrões e propostos apresentam efeito electrocrômico diferentes. O dispositivo padrão apresenta coloração amarelo claro a 0,0 V e com 5,0 V apresenta coloração marrom escuro, típica do desvio de absorção óptica observado na região espectral de 300-500 nm. O dispositivo proposto apresenta coloração cinza claro a 0,0 V e com 5,0 V apresenta coloração cinza escuro, típica do desvio de absorção óptica observado na região espectral de 500-1000 nm.

Comparando-se os resultados obtidos da espectroscopia UV-Vis com os das medidas elétricas dos filmes poliméricos condutores confeccionados para o contra-eletrodo de superfície, verifica-se que a deposição do V_2O_5 sobre a PANI provoca um decréscimo de três ordens de grandeza na magnitude da resistividade elétrica do contra-eletrodo de superfície, originalmente confeccionado somente com a PANI. No caso do eletrodo de superfície a substituição do ITO/PANI/HCl pelo

ITO/PEDOT/PC ocasiona um aumento na resistividade elétrica de $(5,10 \pm 0,5) \Omega \cdot \text{cm}$ para $(0,09 \pm 0,05) \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Pode-se observar que os valores obtidos são da ordem de grandeza dos materiais orgânicos semicondutores ($10^4 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). Esse resultado, juntamente com o observado na microscopia óptica, justifica a confecção do dispositivo eletrocromico proposto com a arquitetura proposta, por apresentar memória óptica maior e reversibilidade melhor.

A análise das imagens por microscopia eletrônica de varredura do contra-eletrodo de superfície e do eletrodo de superfície, do dispositivo eletrocromico padrão e proposto na tensão de 0,0 V, apresenta formas planas homogêneas e sem alterações ao longo de toda a superfície. Após a aplicação de tensões crescentes de 1,0 a 5,0 volts no contra-eletrodo de superfície, não se observam alterações significativas nas superfícies das amostras. As imagens do eletrodo de superfície do dispositivo eletrocromico padrão, após a aplicação de tensões crescentes de 1,0 a 5,0 volts, apresentam em seu relevo cavidades, que podem ser atribuídas ao processo de eletromigração que se instala com a passagem de corrente elétrica pelo dispositivo. As imagens do eletrodo de superfície do dispositivo eletrocromico proposto, após a aplicação de tensões crescentes de 1,0 a 5,0 volts, apresentam em seu relevo veios, provavelmente devido ao acúmulo de material deslocado pelo processo de eletromigração que se instala com a passagem da corrente elétrica pelo dispositivo. As alterações observadas nos eletrodos de superfície tornam-se mais expressivas, à medida que o tempo de passagem da corrente elétrica aumenta.

Portanto, o dispositivo eletrocromico com a arquitetura proposta apresentou o melhor resultado óptico e elétrico, demonstrando a viabilidade para a confecção de dispositivos eletrocromicos que apresentem o ITO/PEDOT como eletrodo de superfície e o ITO/PANI/V₂O₅ como contra-eletrodo de superfície.