

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO TRANSPORTE DE ÍONS  $\text{Li}^+$  EM HÍBRIDO  
ORGÂNICO-INORGÂNICO (SPHP) E NANOCOMPÓSITO (NHP) E SEU  
DESEMPENHO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS.**

Flávio Leandro de Souza

São Carlos  
(2006)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO TRANSPORTE DE ÍONS  $\text{Li}^+$  EM HÍBRIDO  
ORGÂNICO-INORGÂNICO (SPHP) E NANOCOMPÓSITO (NHP) E SEU  
DESEMPENHO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS.**

Flávio Leandro de Souza

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: CNPQ

Processo nº: 141059/2003-6

São Carlos  
(2006)

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S729et

Souza, Flávio Leandro de.

Estudo do transporte de íons Li<sup>+</sup> em híbrido orgânico-inorgânico (SPHP) e nanocompósito (NHP) e seu desempenho em dispositivos eletrocromicos / Flávio Leandro de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2006.  
122 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Físico-química. 2. polieletrólito catiônico. 3. Nanocompósitos. 4. Dispositivos eletrocromicos. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Fátima que em todos os momentos esteve ao meu lado sempre me apoiando e incentivando, a Simone pelo companheirismo, amor e inspiração, e por último a memória de um grande homem que me ensinou a lutar pela vitória e enfrentar as derrotas colhendo sempre o máximo de sabedoria, obrigado Pai.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003),  
Licenciado em Física pela UFSCar (2001).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO  
DE

FLAVIO LEANDRO DE SOUZA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 25 DE AGOSTO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

PROF.DR. EDSON ROBERTO LEITE

Orientador

DQ-UFSCar

PROF.DR. ADHEMAR COLLÁ RUVOLO FILHO

DQ-UFSCAR

PROF.DR. LUIS OTÁVIO DE SOUSA BULHÕES

DQ-UFSCAR

PROF.DR. REGINALDO MUCCILLO

IPEN- SÃO PAULO

PROF.DR. YOUNES MESSADDEQ

IQ-UNESP



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Edson R. Leite, pela orientação, paciência e constante incentivo desde os tempos de mestrado e por todo apoio e calorosa “discussão” deste trabalho. Obrigado por ser minha referencia nesta tese de doutorado.

Ao Prof. Élon longo pela oportunidade e confiança dispensada desde minha graduação (iniciação científica), quando iniciei meus primeiros passos na pesquisa sob sua orientação. Obrigado pela acolhida e incentivo.

Ao Prof. José Arana Varela pela participação ativa discutindo os resultados deste trabalho e participando com membro da banca examinadora no exame de qualificação deste projeto.

Ao Prof. Michel André Aegerter, pela grandiosa colaboração no desenvolvimento deste projeto, pela discussão e oportunidade de estágio em seu laboratório no Leibniz-Institut Neue fur Materialien (INM) em Saarbrücken/Alemanha.

Aos Prof. e grandes amigos Emerson R. Camargo, Márcia Escote pelas discussões e apoio durante todo esse projeto.

Ao Prof. Ernesto C. Pereira pelas discussões no laboratório contribuindo imensamente com seus ensinamentos e experiência durante todos esse anos de LIEC.

Aos amigos Markos de A. Moro, Michael Austedt, Douglas Sun, Amal, Ulrike Lang, do INM pela acolhida em Saarbrücken e contribuição durante o desenvolvimento do estágio.

Aos amigos Edílson Aguiar, Mayra Castro, Peter Oliveira e Thomas pelo apoio e amizade durante todo o período de estágio, assim como pelas discussões, viagens tornando o meu tempo ainda mais agradável.

Aos meus amigos e parceiros de laboratórios (LIEC) Giovani, Viviane, Mario, Ana Paula, Kirian, Rorivaldo, Alexandre, Rafael, Sérgio, Zampieri, Vlademir, Elaine, Dawy, Poty, Graziela, Adaci, Cristiano, Francini, Zizinho, Sr. José, Laécio, Mario (Lemão), André, Daniel, Luis Gustavo, Pastel e a todos que de uma forma ou de outra contribuíram que o ambiente de trabalho fosse apropriado e agradável para o trabalho.

As grandes amigas Tânia, Valéria Longo, Camila Xavier e Cristiane Vila, pela amizade e cumplicidade fora e dentro do ambiente de trabalho apoiando e incentivando em todos os momentos.

Ao meu grande amigo Eduardo Lee (Dudu) pelas discussões dentro e fora do trabalho traçando objetivos e sonhos os quais com muito empenho e incentivo um ao outro foram alcançados. Aos meus amigos KAKO e Luiz Vendramini pela ótima amizade durante todos esses anos.

Aos meus amigos da Radio Patrulha sempre presente na minha vida apoiando e tornando meus dias agradáveis obrigado Bidu, Zen, Renatinho, Alcalde, Gustavo, Marinho, Rosinha, Urbano, Gi, Milene, Juliana, Pessinha, Guilherme.

Ao Paulo e Ana Amélia amigos eternos presentes na minha vida em todos os momentos apoiando e incentivando. E também ao Rodrigo e Karin pela amizade sincera e todo apoio, e pelo tempo grandioso durante a graduação.

Aos meus irmãos de república que foram minha família aqui em São Carlos sem dúvidas peças importantes em todos os momentos, Fabinho (menininho), Frank (Lubrax ou Inércia), Jackson (Filhão), Camilo (will).

A minha família por sempre estar ao meu lado incentivando e apoiando nos momentos em que precisei também nas comemorações em especial aos primos Nádia, Kelen e Carlos, aos cunhados Luciana, Jefferson, Eliana, Dennis, aos sogros Sr. Laertes Sra. Cirene e as lindas sobrinhas, Elisa, Eloísa e Letícia.

Enfim a minha namorada Simone minha inspiração e força para realizar esse trabalho e tudo na minha vida. Enfim para minha mãe que sempre foi o motivo para tudo que tenho e realizo, acreditando, sendo meu porto seguro, obrigado.

Aos membros da banca pelas contribuições que serão dadas, e antecipadamente pelo aceite de participar com seus conhecimentos.

Ao Programa de PPGCEM pelo apoio em especial ao Geraldo. Aos técnicos Madalena e Sr. João pela força e Daniela e ao Ismael pessoas as quais fazem tudo funcionar no laboratório sempre dispostos ajudar, o meu muito obrigado.

As instituições de Fomento CNPQ, CAPES pelas bolsas concedidas.

## RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi descrever o transporte de íons lítio em novos polieletrólitos híbrido puro (SPHP) e com nanopartículas (NHP), avaliando o seu desempenho em dispositivos eletrocromicos tradicionais. A síntese química usada para preparar essa nova classe de materiais foi baseada num processo químico não hidrolítico, conhecido como método de complexos polimerizáveis “in situ” (IPC). O polieletrólito híbrido obtido dessa síntese apresentou  $T_g$  de  $-79^\circ\text{C}$  e sua condutividade iônica em função da temperatura ( $T > T_g$ ) revelou um comportamento do tipo Arrhenius. Este comportamento caracteriza um polímero desacoplado da movimentação da cadeia. Além disso, um comportamento tipo Arrhenius para a condutividade iônica ( $\sigma_{dc}$ ) e a frequência característica de saltos do portador carga ( $\omega_p$ ) foram observados. Os valores de energia de ativação aparente para  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  em função da temperatura foram aproximadamente iguais (0.2 eV), indicando que a condutividade dispersiva,  $\sigma(\omega)$ , origina da migração de íons. Este relevante aspecto físico aliado ao fato de que a contribuição da condutividade parece ser governado por uma “perda dielétrica quase que independente da frequência”,  $\epsilon'' = A$ , que corresponde a uma dependência quase linear com a frequência,  $\sigma' = \omega\epsilon''(\omega) = A\omega$ , na parte real da condutividade complexa. Além disso, observamos alta estabilidade, do SPHP e NHP, quando utilizados em dispositivos eletrocromicos tradicionais de grande área ativa ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ) usando eletrodos de  $\text{WO}_3$  (eletrocromico) e  $\text{CeO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  (como contra-eletrodo – estocagem de íon), ambos otimizados e produzidos pelo “Leibniz-Institut of New Materials” (Leibniz-INM, Alemanha). O dispositivo eletrocromico exibiu excelente reversibilidade de coloração-descoloração, alta eficiência de coloração ( $> 35 \text{ cm}^2 / \text{C}$ ) ao longo dos mais de 60000 ciclos de funcionamento, e taxa máxima de inserção/extração ( $O_{out} / Q_{in} = 1$ ). Esse comportamento e alta estabilidade torna este material um excelente candidato para aplicações em dispositivos eletrocromicos.



## STUDY OF LITHIUM-ION TRANSPORT IN HYBRID ORGANIC-INORGANIC E NANOCOMPOSITE AND PERFORMANCE IN ELECTROCHROMIC DEVICES

### ABSTRACT

The main goal of the present work is to describe the lithium ion transport mechanism in a hybrid (SPHP) and nanocomposite (NHP) polyelectrolyte based on complex conductivity analysis as a function of temperature. The chemical synthesis strategy used to produce a helical free-chain configuration of single-phase hybrid organic-inorganic polymer electrolytes was based on a simple non-hydrolytic sol-gel route. The SPHP resulting from this strategy showed a  $T_g$  of  $-79^\circ\text{C}$  and its temperature-dependent ionic conductivity (achieved at temperatures higher than  $T_g$ ) displayed an Arrhenius behavior. This remarkable behavior characterizes a segmental motion-decoupled polymer. An Arrhenius-type behavior for ionic conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) and hopping frequency of charge carrier ( $\omega_p$ ) were observed. The values of activation energy obtained for  $\sigma_{dc}$  and  $\omega_p$  as a function of the temperature was approximately the same ( $\sim 0.2$  eV), indicating that the dispersive conductivity,  $\sigma(\omega)$ , originates from the migration of ions. This relevant physical aspect is allied to the fact that the contribution to the dispersive conductivity appears to be governed by a nearly frequency independent dielectric loss,  $\epsilon'' = A$ , which correspond to an almost linear frequency dependent term of the form,  $\sigma' = \omega\epsilon''(\omega) = A\omega$ , in the real part of the complex conductivity. Furthermore, we observe a high stability, of SPHP and NHP when applied in a large EC device ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ) using  $\text{WO}_3$  (electrochromic) and  $\text{CeO}_2$  - $\text{TiO}_2$  (counter-electrode – ion storage) electrodes, both optimized and produced by Leibniz-Institut of New Materials (Leibniz-INM, Germany). The electrochromic device exhibited excellent color and bleach reversibility, high coloration efficiency ( $> 35 \text{ cm}^2 / \text{C}$ ) from the first cycle up to more than 60000 CA cycles, and a maximum constant rate of deintercalation / intercalation ( $O_{out} / Q_{in} = 1$ ). Its remarkable behavior and high stability render this material an excellent candidate for application in electrochromic devices.



## PUBLICAÇÕES

- SOUZA, F.L..; BUENO, P.R.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Sol-gel non-hydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices. In: SOLID STATE IONICS, 166 (2004) 83-88.
- SOUZA, F.L..; BUENO, P.R.; FARIA, R.C.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Sol-gel non-hydrolytic synthesis of Nanocomposite electrolyte for application in lithium-ion devices. In: MRS – Spring Meeting, San Francisco (USA) Proceedings 166 (2004) 83-88.
- SOUZA, F.L..; BUENO, P.R.; DE LAZARO, S.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Hybrid organic-inorganic polymer: A New approach for the Development of a Decoupled Polymer Electrolyte. In: CHEMISTRY OF MATERIALS, V.17, nº 18 (2005) 4561-4563.
- SOUZA, F.L..; AEGERTER, M.A.; LONGO, E.; LEITE, E.R. High Stability in Large Electrochromic Devices using single phase Hybrid polyelectrolyte. In: CHEMISTRY OF MATERIALS, submetido (2006).



## SÚMARIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Eletrólitos Sólidos Poliméricos híbridos.....	1
1.2 Dispositivos Eletrocromicos (EC).....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 O Processo Sol-gel e Híbridos .....	13
2.1.1 Sol-gel não hidrolítica (NHSG).....	16
2.2 Eletrólitos Sólidos Poliméricos .....	18
2.2.1 Efeito da Nanopartícula.....	24
2.3 Dispositivos Eletrocromicos.....	25
2.3.1 Desenvolvimento de Dispositivos EC pelo INM.....	31
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Características dos Reagentes.....	33
3.2 Síntese e Processamento.....	34
3.2.1 Processamento por NHGS .....	34
3.3 Preparação dos Dispositivos EC .....	38
3.3.1 Substratos .....	38
3.3.2 Camada de WO <sub>3</sub> (Tri-óxido de Tungstênio).....	38
3.3.3 Camada de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mo (Nb:Mo = 0,3).....	38
3.3.4 Camada de Cério-Titânio (CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) .....	39
3.3.5 Eletrólito .....	40

3.3.6 Montagem dos dispositivos eletrocromicos (EC).....	40
3.4 Caracterização térmica.....	41
3.5 Cromatografia de Permeação em gel (GPC) .....	42
3.6 Caracterização elétrica em corrente alternada .....	42
3.7 Caracterização Ótica .....	44
4 RESULTADOS E DISSCUSSÕES .....	47
4.1 Caracterização elétrica (corrente alternada).....	56
4.1.1 Estudo de Estabilidade sob diferentes potenciais .....	68
4.2 Dispositivos Eletrocromicos .....	70
4.2.1 Dispositivos EC com camadas sol-gel de $WO_3$ .....	70
4.2.2 Dispositivos EC com camadas sol-gel de $Nb_2O_5:Mo$ .....	93
5. CONCLUSÕES .....	103
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7 REFERÊNCIAS .....	109

**LISTA DE TABELAS**

	Pag.
Tabela 1.1 – Nomenclatura e estrutura de alguns materiais poliméricos.	3
Tabela 2.1 – Classificação geral de eletrólitos sólidos.	19
Tabela 2.2 – Alguns dispositivos EC obtidos pelo método Sol-Gel no INM até 2005: Materiais e configurações, tamanho do dispositivo, Descoloração (c/b) e tempo total do ciclo ( $T_{sw}$ ).	32
Tabela 3.1 – Algumas composições utilizadas para a preparação dos eletrólitos.	33
Tabela 4.1 – Nomenclatura, valores de $T_g$ e valores de condutividade nos sistemas estudados em nosso grupo até 2006.	54
Tabela 4.2 – Valores de energia de ativação de condução do íon e de migração do portador de carga para os sistemas SPHP e NHP.	66



## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 – (Esquerda) Dispositivos eletrocromicos: tipo janela (acima) e display (abaixo); (Direita) Esquema de um dispositivos Eletrocromico (EC), Sun et.al. [12].	7
Figura 2.1 – Formação do gel polimérico.	14
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental para preparação do eletrólito híbrido orgânico-inorgânico puro e nanocompósito	37
Figura 3.2 – Montagem do Dispositivo EC e injeção do polieletrólito (SPHP puro e com nanopartícula de SiO <sub>2</sub> ). Em todos os dispositivos estudados neste projeto foram preparados usando o mesmo procedimento e os SPHP sempre injetados como um gel altamente viscoso.	41
Figura 3.3 – Exemplo de um circuito RC ideal e seu respectivo diagrama de impedância.	43
Figura 4.1 – Espectro FT – Raman dos sistemas investigados com (a) etileno glicol, (b) ácido cítrico, (c) TEOS, (d) TEOS/ácido cítrico, e (e) TEOS/ácido cítrico/etileno glicol	49
Figura 4.2 – Modelo das estruturas dos polímeros originadas da reação entre complexo Si-CA com EG (a) provável estrutura para o híbrido monofásico SPHP (com e sem nanopartículas) e (b) com CA com EG provável fase adicional encontrada no híbrido TPHP (com e sem nanopartículas).	51
Figura 4.3 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos sistemas poliméricos SPHP (monofásico) e TPHP (com duas fases).	52
Figura 4.4 – Condutividade iônica para os sistemas SPHP e TPHP com e sem nanopartículas em função da concentração de lítio (em massa). A diferença observada entre as matrizes pura e contendo nanopartículas foram semelhantes devido ao aspecto ácido das superfícies das nanopartículas SiO <sub>2</sub> / SnO <sub>2</sub> .	57

- Figura 4.5 – Curvas de condutividade iônica em função da temperatura para os sistemas SPHP e TPHP (ambos com 10% em massa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). 59
- Figura 4.6 –  $\text{Log } \sigma_{ac}$  em função de  $\text{log } \omega$  (topo) SPHP com 10% em massa de  $\text{Li}^+$  (abaixo) NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . Ambas as curvas tem representado, por uma linha sólida, no canto esquerdo superior os ajustes dos dados experimentais com auxílio da equação 4.3. 61
- Figura 4.7 –  $\text{Log } \sigma_{dc}$  (•) e  $\text{log } \omega_p$  (o) como função do inverso da temperatura. (topo) SPHP com 10% em massa de Li (abaixo) NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . A linha representa o ajuste realizado sobre os dados experimentais com o auxílio da Equação 4.4 63
- Figura 4.8 –  $\text{Log } \sigma_{ac}$  em função de  $\text{log } \omega$  NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  em diferentes temperaturas. 65
- Figura 4.9 – Curvas de resistividade em função da variação de voltagem “bias” para os sistemas SPHP puro e com  $\text{SnO}_2$  (5% de Lítio e  $\text{SnO}_2$ ). 69
- Figura 4.10 – Espectro de Transmitância em função do comprimento de onda para diferente ciclos cronoamperométricos, no estado colorido (-2.0V, 60s) e estado descolorido (+1.25V, 60s) para configurações vidro/FTO/ $\text{WO}_3$ /SPHP ou NHP/ $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /FTO/vidro; topo: dispositivo ECI; abaixo dispositivo ECII. 71
- Figura 4.11 – Variação de Transmitância ( $\lambda = 550\text{nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-2.0V, 60s / +1.25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII. 72
- Figura 4.12 – Variação da densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550\text{nm}$  em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 60s / +1.25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII. 73
- Figura 4.13 – Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2.0V, 60s / +1.25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII. 74

- Figura 4.14 – Variação de Transmitância ( $\lambda = 550\text{nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-2.0V, 120s +1.25.0V, 120s), para os dispositivos ECIII (montando com SPHP liquido) e ECIV (montando com gel de SPHP). 76
- Figura 4.15 – Variação da densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550\text{nm}$  em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 120s / +1.25V, 120s), para os dispositivos ECIII e ECIV 76
- Figura 4.16 – Foto dos dispositivos ECI e ECII após 4000 ciclos (-2.0V, 120s / +1.25V, 120s) em estado completo de degradação. 77
- Figura 4.17 – Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número de ciclos de cronoamperométricos (-2.0V, 120s / +1.25V, 120s), para os dispositivos ECIII e ECIV. 78
- Figura 4.18 – (topo): Evolução da variação de transmitância,  $T/T_b$ , em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550\text{nm}$  durante o ciclo 1000 (-2.0V, 60s +1.25V, 60s); abaixo: Evolução da densidade de carga em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550\text{nm}$  durante o ciclo 1000 (-2.0V, 60s +1.25V, 60s) para os dispositivos ECI e ECII. 79
- Figura 4.19 – (topo): Evolução da variação de transmitância,  $T/T_b$ , em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550\text{nm}$  durante o ciclo 1000 (-2.0V, 120s +1.25V, 12s); (abaixo): Evolução da densidade de carga em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550\text{nm}$  durante o ciclo 1000 (-2.0V, 120s +1.25.0V, 120s) para os dispositivos ECIII e ECIV. 80
- Figura 4.20 – Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-1.5V, 120s / +1.5V, 120s), para os dispositivos ECV. 82
- Figura 4.21 – Variação de Transmitância ( $\lambda = 550\text{nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-1.5V, 120s +1.5.0V, 120s), para o dispositivo ECIV. 83
- Figura 4.22 – Variação da densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550\text{nm}$  em função do número de ciclos cronoamperométricos (-1.5V, 120s / +1.5V, 120s), para o dispositivo ECV. 83

- Figura 4.23 – Eficiência de coloração (C.E.) em função do número de ciclos cronoamperométricos para os dispositivos: (Topo): ECI e ECII (-2.0V, 60s+1.25.0V, 60s) e ECV (-1.5V, 120s / +1.5V, 120s); (abaixo): ECI (SPHP líquido) e ECIV (gel de SPHP) (-2.0V, 60s +1.25.0V, 60s). 85
- Figura 4.24 – Curvas de cronopotenciometria com densidade corrente constante  $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o dispositivo ECI após 60000 ciclos; topo: estado colorido (-2.5V, 60min); abaixo: estado descolorido (+2.5V, 60min). 87
- Figura 4.25 – Voltametria cíclica (CV) em relação ao contra-eletródo ( $\text{CeO}_2$ -  $\text{TiO}_2$ ) após 60000 ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 60s +1.25.0V, 60s) para o dispositivo ECI. 88
- Figura 4.26 – Razão de Densidade de carga extraída ( $Q_{\text{out}}$ ) por inserida ( $Q_{\text{in}}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos; topo: para os dispositivos ECI e ECII (-2.0V, 60s +1.25.0V, 60s) e para ECV (-1.5V, 120s /+1.5V, 120s); abaixo: ECIII e ECIV (-2.0V, 60s +1.25.0V, 60s). 90
- Figura 4.27 – Foto do dispositivo ECI (dimensões 5 x 10  $\text{cm}^2$ ) após 60000 ciclos (-2.0 V, 1 min / 1.25 V, 1 min) Topo: estado descolorido; abaixo estado colorido. 92
- Figura 4.28 – Espectro de Transmitância do dispositivo EC com configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Mo (Mo:Nb = 0.3)/SPHP/ $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /FTO/vidro no estado colorido (C) (-2.0V, 90s) e estado descolorido (D) (+2.0V, 90s) em função do número de ciclos 94
- Figura 4.29 – Transmitância normalizada,  $T/T_b$  ( $\lambda = 550\text{nm}$ ), em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Mo (Mo:Nb = 0.3). 94
- Figura 4.30 – Evolução da variação de transmitância,  $T_b$  e  $T_c$ , ( $\lambda = 550 \text{nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Mo (Mo:Nb = 0.3). 96
- Figura 4.31 – Variação da densidade ótica ( $\Delta\text{OD}$ ) ( $\lambda = 550 \text{nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :Mo (Mo:Nb = 0,3). 97

- Figura 4.32 – Eficiência de coloração, C.E. ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0,3). 97
- Figura 4.33 – Densidade de carga intercalada ( $Q_{\text{in}}$ ) ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0,3). 98
- Figura 4.34 – Curvas de cronopotenciometria com densidade corrente constante  $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0.3) após 20000 ciclos; topo: estado colorido (-2.0V, 60min); abaixo: estado descolorido (+2.0V, 60min). 100
- Figura 4.35 – Razão de Densidade de carga deintercalada ( $Q_{\text{out}}$ ) pela intercalada ( $Q_{\text{in}}$ ) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0,3) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2.0V, 90s / +2.0V, 90s). 101
- Figura 4.36 – Foto do dispositivo EC ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ) com a configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0.3)/SPHP/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro no estado colorido (Topo) e descolorido (Abaixo) após 2000 ciclos de coloração e descoloração galvanostática em 90s e potencial de  $\pm 2.0\text{V}$ . 102



## SÍMBOLOS E ABREVIações

AC	Ácido cítrico
CE	Eficiência de coloração
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EC	Eletrocromico
EG	Etileno glicol
FTO	Dióxido de estanho dopado com flúor
IPC	Complexos polimerizáveis in situ
IS	Estocagem de íons
ITO	Dióxido de estanho dopado com índio
NCL	(Nearly Constant loss), quase independente da frequência
NHP	Polieletrólito híbrido nanocompósito
NHSG	Sol-gel não hidrolítico
SPHP	Polieletrólito híbrido monofásico
TCE	Eletrodo condutor transparente
TCO	Óxidos condutores transparentes
TEOS	Tetra-etil-orto-silicato
TPHP	Polieletrólito híbrido bifásico
UV	Ultra-violeta

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS

O desenvolvimento de eletrólitos sólidos híbridos de íons lítio têm sido uma área importante dentro da ciência de materiais. O estudo de eletrólitos sólidos híbridos têm sido conduzido com diferentes propósitos, inclusive o de desenvolver novos materiais para serem aplicados em dispositivos de inserção, tais como, células recarregáveis de íons lítio e janelas electrocrômicas (ou janelas inteligentes).

O híbrido é uma mistura, sem uma razão pré determinada, de componentes inorgânicos e orgânicos, chamados de híbridos orgânico-inorgânicos. Esses híbridos despertam grande interesse, pois são extremamente versáteis em termos de composição, processamento, propriedades óticas e mecânicas.

O uso do processo sol-gel para produzir materiais híbridos para as mais diferentes aplicações tem atraído considerável interesse. Esse processo oferece características sutis como permitir a introdução de moléculas orgânicas dentro de uma rede inorgânica ou vice-versa.

A química do sol-gel baseia-se na polimerização dos precursores moleculares, tais como, alcoóxidos metálicos  $M(OR)_n$ . A hidrólise e a condensação destes alcoóxidos conduzem a formação de oxo-polímeros metálicos.

Os primeiros eletrólitos desenvolvidos, compatíveis com eletrodos de baterias de lítio, foram os eletrólitos líquidos não-aquosos. O eletrólito é a “fase” onde a carga é transportada pelo movimento de íons, sendo assim parte integrante de toda e qualquer célula eletroquímica.

Entretanto, um problema inerente à utilização tecnológica dos eletrólitos líquidos em baterias de lítio é o risco de oxidação das soluções eletrolíticas, devido a polarização dos eletrodos (ao uso de anodos positivos altamente oxidantes) em potenciais extremamente positivos (superiores a 4V). A oxidação das soluções eletrolíticas mesmo em baixas proporções afeta a ciclabilidade, a capacidade específica e a segurança das baterias recarregáveis de lítio.

Com o intuito de solucionar esses e outros problemas foi proposta a substituição dos eletrólitos líquidos comuns por eletrólitos sólidos que podem proporcionar diferentes formas de células, redução no custo de produção e uma menor reatividade com os eletrodos.

Os eletrólitos à base de complexos de poli(óxido de etileno) - PEO e sais metálicos ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , etc..) são os mais estudados devido seu potencial para a aplicação em baterias. A fase de interesse da matriz poliéter (PEO) está acima da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão ( $T_f \sim 60^\circ\text{C}$ ), em que as porções cristalinas são progressivamente dissolvida numa fase amorfa.

No entanto, esses materiais no estado sólido apresentam alta condutividade iônica quando existe movimentação e relaxação local da cadeia, por exemplo de PEO, o que permite a mobilidade dos íons. Estas características são fundamentais para que os polímeros apresentem condutividade iônica e isto só é possível quando o material tem sua estrutura exclusivamente amorfa.

Uma grande parte dos materiais poliméricos desenvolvidos para aplicações como eletrólitos, tais como, PEO, PVC, PVDF, PMMA, PAN entre outros, apresentam estrutura parcialmente cristalina em temperatura ambiente. Deste modo a propriedade de interesse está acima da temperatura em que ocorre a fusão da fase cristalina para a fase amorfa. A Tabela 1 ilustra a estrutura e nomenclatura de alguns dos materiais poliméricos mais investigados.

Apesar desses materiais apresentarem boa condutividade iônica e solucionado alguns dos problemas inerentes aos sistemas líquidos, ainda há a necessidade de se reduzir a temperatura operacional que é acima de  $\sim 60^\circ\text{C}$  (apresentam estrutura parcialmente cristalina em temperatura ambiente) e promover melhoras nas propriedades mecânicas desses eletrólitos no estado sólido.

Neste sentido pós cerâmicos com tamanho de partículas menor que 5  $\mu\text{m}$  foram adicionados aos eletrólitos, e foram observados melhoras na condutividade iônica em temperatura ambiente e na resistência mecânica.

Assim, estudos vem sendo intensificados no intuito de selecionar quantidades e tamanhos de partículas de pós cerâmicos adequados, os quais se adicionados aos eletrólitos híbridos, promovem uma melhora nas propriedades, tanto mecânicas como de condutividade iônica.

Tabela 1.1 – Nomenclatura e estrutura de alguns materiais poliméricos.

Sistema	Estrutura
PEO – poli(óxido de etileno)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{--- C --- C --- O ---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
PMMA - poli(metacrilato de metila)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{--- C --- C ---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
PVDF – poli(fluoreto de vinilideno)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{--- C --- C ---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$
PAN – poli(acrilonitrila)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{--- C --- C ---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$
PVC – poli(cloreto de vinila)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{--- C --- C ---} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$

## *1.2 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS (EC)*

O interesse internacional nas pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar tem oscilado fortemente durante as últimas décadas. Como consequência da crise do petróleo em 1973, e alta no preço dos barris, a procura por fontes alternativas de energia intensificou-se e sofreu uma pequena queda em 1980. Atualmente, é notório o desenvolvimento de tecnologias envolvendo maximização da eficiência e aproveitamento da energia solar, com intuito de aliviar os impactos ambientais causados pelo aquecimento global, como o efeito estufa e o aumento na incidência de radiação-ultravioleta (UV) através dos buracos na camada de ozônio [1]. No entanto, essa renovada preocupação se deve também, ao grande interesse por outros mercados especializados tais como o automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, entre outros, os quais parecem promissores a curto prazo, podendo haver grande movimentação financeira [2].

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão de luz visível controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Estes materiais são chamados materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a uma mudança nas condições do meio [3].

Entretanto, do ponto de vista tecnológico, o efeito cromógeno mais promissor é chamado eletrocromismo [2]. Este termo está associado a uma mudança reversível de coloração induzida num material quando a este é aplicado um campo elétrico [2], de modo análogo aos cristais líquidos. Contudo, neste caso, a mudança na coloração é associada às reações de oxidação e redução, e não à orientação das moléculas, provocando as mudanças nas propriedades ópticas do material, tais como transmissão, absorção e reflexão. Este efeito pode ser observado em materiais sólidos ou líquidos, em filmes de

compostos orgânicos ou inorgânicos, sendo que o tipo de resposta ao campo elétrico aplicado depende diretamente das características do material [4].

Recentemente, têm-se desenvolvido dispositivos electrocrômicos bastante promissores baseados na deposição – dissolução reversível de metais. Estes dispositivos também chamados de janelas e visores inteligentes contém o material electrocrômico no eletrólito, e um filme fino de metal é formado sobre um substrato transparente por passagem de corrente elétrica.

Outras duas configurações, tais como estrutura de solução de fase e híbridas têm sido propostas. Nos dispositivos EC híbridos camada de contra-eletrodo é descartada e um material redox é dissolvido no eletrólito líquido ou gel. Esta configuração vidro/eletrodo/camada EC ( $\text{WO}_3$ )/eletrólito com sistema redox/eletrodo/vidro/camada espelhada é usada em espelhos electrocrômicos automotivos (indústria Donnelly - USA). A camada de  $\text{WO}_3$  é colorida e descolorida pela inserção e extração de cátions ( $\text{Li}^+$ ), respectivamente. A reação inversa (descoloração) sem aplicação de potencial é devido ao sistema redox no eletrólito (ferroceno) [2].

O interesse por dispositivos electrocrômicos deve-se ao fato de apresentarem um grande número de vantagens específicas, tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura. Por exemplo, uma propriedade comum dos materiais electrocrômicos que os diferem dos cristais líquidos é que uma vez que se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor permanece, o chamado efeito memória, tornando o dispositivo electrocrômico mais econômico em relação ao consumo de energia [2]. Estas características favoráveis podem, finalmente, superar as já conhecidas deficiências de janelas ou visores de cristais líquidos, colocando os dispositivos electrocrômicos em uma posição destacada na produção de painéis de grande ângulo visual [2]. A habilidade de alterar a passagem da energia radiante–luz visível tão bem como a radiação solar, do dispositivo electrocrômico, é obtida incorporando um material cromógeno, na maioria dos casos em forma de um filme fino tal como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , etc. Tais janelas

têm importantes aplicações em inovações e eficiência de energia na arquitetura onde podem ajustar a entrada de radiação luminosa e energia solar, através das vidraças de um edifício. Desta forma, os ambientes além de ficarem com uma luminosidade agradável, gastam menos energia elétrica para manter a temperatura adequada, pois estas janelas podem filtrar os raios do infravermelho próximo, responsáveis pelo aquecimento.

Essas novas tendências de diminuição de consumo de energia e o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos duráveis ganharam bastante atenção nos últimos anos [5]. A aplicação dos dispositivos eletrocromicos como janelas, chamadas inteligentes, pode diminuir consideravelmente os gastos de energia com aparelhos de ar condicionado e iluminação, entre outros [5,6,7,8]. Isso, já vem sendo testado em protótipos de janelas eletrocromicas em edifícios pela “Flageb” (alemã), por exemplo instaladas em 1999 na fachada de um banco alemão [9], como também aplicadas com grande sucesso em retrovisores de carros cuja principal função é o maior conforto do motorista durante a condução noturna. As janelas tiveram uma variação de transmitância de  $T_{vis} = 50 - 15\%$  [10] e levaram pouco minutos para colorir e descolorir.

A transmitância de um dispositivo EC pode ser expressa pela transmitância em um certo comprimento de onda, ou pela sua transmitância ( $T_{vis}$ ) determinada a partir do espectro de UV/VIS do dispositivo em ambos os estados por:

$$T_{vis} = \frac{\sum_{\lambda=380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} D_{\lambda} T(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} D_{\lambda} V(\lambda) \Delta\lambda} \quad (1.1),$$

onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda,  $T(\lambda)$  o espectro de transmitância da amostra,  $D_{\lambda}$  distribuição espectral de energia e  $V_{\lambda}$  eficiência luminosa dos olhos humanos (DIN EN 410) [11]. O cálculo dos valores de  $T_{vis}$  e a medida da transmitância, em  $\lambda = 550\text{ nm}$ , para o  $\text{WO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são iguais.

A Figura 1.1 (esquerda) ilustra o funcionamento de um dispositivo chamado janela electrocrômica onde o filme electrocrômico de  $\text{WO}_3$  é o eletrodo de trabalho, o filme de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  é o contra-eletrodo (ou eletrodo de estocagem de íons) e um eletrólito responsável pelo transporte de carga. O dispositivo é então uma cela electroquímica que muda de estado transparente para azul devido à aplicação de um pequeno potencial ou corrente elétrica. Durante a aplicação deste potencial ocorre a dupla inserção de íons lítio e elétrons que mudam o estado de oxidação do  $\text{WO}_3$  e conseqüentemente sua coloração. A aplicação do potencial contrário provoca a extração dos íons lítio e elétrons inseridos no filme de  $\text{WO}_3$  e conseqüentemente a descoloração da janela.

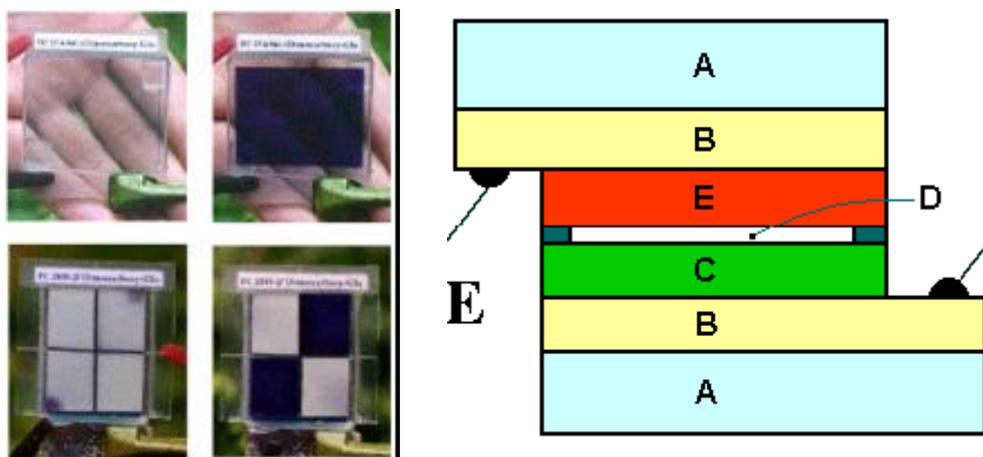


Figura 1.1 (Esquerda) Dispositivos electrocrômicos: tipo janela (acima) e display (abaixo); (Direita) Esquema de um dispositivos Electrocrômico (EC), Sun et.al.[12].

Na Figura 1.1 (direita) pode se observar a construção de um dispositivo electrocrômico clássico. O sistema consiste em 4 camadas funcionais, que estão colocadas entre dois substratos de vidro ou plástico recobertos com filme

transparente condutor (B). Uma das camadas de filme transparente condutor (B) é recoberta com um filme electrocrômico (E) e outra camada (B) com um filme responsável pela estocagem de íon (contra-eletrodo) que corresponde a letra C no esquema da Figura 1.1 (Direita). Ambas camadas do sistema estão separadas por um condutor iônico (D na Figura 1.1 (direita)) com condutividade eletrônica muito baixa. Para obtermos alto coeficiente de difusão e cinéticas rápidas, os íons devem ser pequenos, então próton ( $H^+$ ) ou íons Lítio ( $Li^+$ ) são preferidos. Os contatos elétricos são fixos às camadas de filmes transparentes condutores. O modo operacional é explicado aqui com uma das configurações usadas neste projeto (janela electrocrômica – EC), isto é, vidro/FTO/ $WO_3$ /eletrólito/ $CeO_2-TiO_2$ /FTO/vidro. Inicialmente o sistema é transparente. Aplicando uma voltagem com polarização negativa na direção da camada electrocrômica neste caso, o  $WO_3$ , ela é reduzida e simultaneamente os íons  $M^+$  ( $M^+$ :  $H^+$ ,  $Li^+$ ) são armazenados na camada de estocagem-íon (IS) através da difusão pelo eletrólito na camada de  $WO_3$  (E, na Figura 1.1 (direita)) formando composto  $M_xWO_3$  intercalado colorido (azul intenso). A coloração reversível e reação descoloração usualmente pode ser descrita da seguinte forma:



onde  $0 < x < 0,25$  e  $I^+$  pode ser, tipicamente  $H^+$ ,  $Li^+$  e  $Na^+$  [13] e  $MeO_n$  óxido metálico..

Na forma reduzida o  $WO_3$  tem coloração azul é portanto um material EC catódico. Após uma polarização reversa,  $M_xWO_3$  é oxidado e simultaneamente os íons  $M^+$  difundem no sentido contrário para o contra-eletrodo. O contra-eletrodo que foi oxidado durante o processo de coloração do filme electrocrômico, será reduzido e o dispositivo electrocrômico descolorido. O filme de contra-eletrodo pode ser uma camada de estocagem de íons (camada – IS) e não muda sua coloração durante o processo de inserção e extração de íons  $M^+$  (isto é. Óxido de cério – óxido de titânio,  $CeO_2-TiO_2$ ) ou complementar, uma

camada anódica, que na forma oxidada colore (por exemplo, óxido de níquel - NiO) de maneira que a coloração do dispositivo eletrocromático possa ser intensificada [13].

Os materiais EC precisam ser incorporados com componentes suportes, tais como contatos elétricos transparentes e eletrólitos condutores de íons, representados por B e D na Figura 1(Direita).

O eletrodo transparente condutivo (TCE) é um dos componentes críticos num dispositivo EC, deve ter habilidade de transportar cargas de maneira rápida e sua resistência deve ser de 1 a 100  $\Omega$ . A resistência é definida como :

$$R = \rho / t \quad (1.3),$$

onde  $\rho$  é a resistividade específica (ohm.cm) e  $t$  a espessura do filme.

Há três tipos de camadas transparentes condutoras: filmes finos metálicos, polímeros condutores e óxidos condutores transparentes (TCO). O TCO é o material mais comumente usado para produzir filmes transparentes condutores. Eles são essencialmente baseados em  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ , etc. Esses materiais são usualmente isolantes e têm ampla banda de energia proibida “gap” entre a banda de valência e a banda de condução ( $> 3$  eV), tendo uma excelente transparência na região do visível. No entanto, se tornam condutores se dopados apropriadamente como; Sn em  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Sb ou F para  $\text{SnO}_2$ , e Al e Ga para  $\text{ZnO}$ , etc. A introdução desses dopantes tem o intuito de criar degenerescência de elétrons na ampla banda de energia “gap”. O óxido de índio dopado com estanho (ITO) e dióxido de estanho dopado com flúor (FTO) são os TCO mais usados em dispositivos EC. As desvantagens dos filmes de ITO sobre substratos de vidro são o alto preço e o aumento da resistência durante o tratamento térmico em  $T > 300^\circ\text{C}$ . Assim, como as camadas eletrocromáticas e de estocagem de íons, produzidas por sol-gel necessitam de tratamento térmico, os substratos selecionados para realizar este projeto foram recobertos com dióxido estanho dopado com Flúor (FTO).

Os filmes de ITO são principalmente depositados por “sputtering” e as vezes usados em pequenos testes de camadas eletrocromicas ou dispositivos EC. Os substratos recobertos com FTO são baratos e facilmente encontrados em vários tamanhos como “K-glass” ( $R_{\Omega} = 17 \Omega \cdot \text{cm}$ , Pilkington, usado neste trabalho), TEC15 ( $15 \Omega \cdot \text{cm}$ ), TEC10 ( $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ), TEC8 ( $8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) da “Libbey Owens Ford” são os TCOs mais usados na produção de dispositivos de grandes áreas. Os filmes de FTO são normalmente fabricados por pirólise a spray sobre substratos de vidro a  $550^{\circ}\text{C}$ , de modo que sua resistência permaneça estável até essa temperatura, aspecto importante para os filmes sintetizados pelo método sol-gel que requerem tratamento térmico [14].

Outro componente crítico nos dispositivos EC é o eletrólito condutor iônico, representado por D na Figura 1(Direita). Os íons devem mover-se rápido da camada EC através do eletrólito para uma camada EC complementar ou a camada de estocagem de íons para dispositivos EC tipo baterias. Os eletrólitos podem ser líquidos, poliméricos, géis ou filmes finos. Eletrólitos poliméricos e géis conduzem a uma estrutura sanduíche laminada por meio de eletrólitos na forma de filmes finos possibilitando obter um dispositivo eletrocromico todo na forma de filmes finos. Neste caso, dispositivos eletrocromicos podem ser fabricados somente com um substrato de vidro ou plástico [15]. Eletrólitos líquidos não são úteis para aplicações em áreas grandes, por causa da selagem do vidro e o risco de vazamento. Então são preferidos polímeros, géis ou eletrólito sólidos para dispositivos EC com grandes áreas.

De acordo com Granqvist [16] e Vaivars [17] os eletrólitos para serem aplicados em dispositivos EC necessitam das seguintes propriedades:

- condutividade iônica entre  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  S/cm (dependendo da aplicação),
- condutividade eletrônica (menor que  $10^{-12}$  S/cm),
- longa durabilidade de ciclos na temperatura de operação,
- boa adesão com as camadas adjacentes (sem delaminação por vários anos, mesmo após os testes de ciclagem - inserção/extração de íons – e durabilidade maior que  $10^4$  ciclos),

- ótima transparência ótica para maior parte das aplicações em dispositivos EC (os displays podem ser uma exceção),
- compatibilidade química com as camadas funcionais,
- estabilidade eletroquímica,
- longa estabilidade sob radiação ultravioleta se as camadas funcionais não filtrarem o UV em certas aplicações tais como, em vidro automotivos ou dispositivos EC arquitetural.

A literatura sobre condutores iônicos é vasta e diversas revisões sobre condutores iônicos inorgânicos aptos para aplicações em dispositivos EC e outras aplicações podem ser encontrados [18,19,20]. A maior parte das pesquisas neste campo foram desenvolvidas em camadas condutoras de  $\text{Li}^+$  e  $\text{H}^+$ , sendo o primeiro tipo usado neste trabalho. Principalmente duas classes de materiais são utilizadas: o primeiro baseado na fabricação de material óxido inorgânico ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o outro na preparação de um híbrido orgânico-inorgânico que combina as melhores propriedades de condutividade do material tipo polímero com a melhor estabilidade mecânica do material inorgânico. Tal sistema foi utilizado neste projeto e esta descrito em mais detalhes na seção sobre eletrólitos.

Neste trabalho foi proposta uma rota simples de preparação do polieletrólito monofásico baseado no método de complexos polimerizáveis “in situ” (IPC), em temperatura ambiente sem tratamento específico dos reagentes. Estudou-se o dinâmica de transporte de íons lítio em polieletrólito híbrido monofásico com e sem adição de nanopartículas. Além disso, neste trabalho foi avaliado o desempenho desses materiais sintetizados pela rota IPC em dispositivos eletrocromicos tradicionais. Portanto, o objetivo principal foi sintetizar e caracterizar uma nova classe de polímeros condutores e avaliar a sua eficiência em aplicações tecnológicas, destacando-se o crescente interesse por esse tipo de material no mercado, principalmente no desenvolvimento de tecnologia em energia alternativa. O material obtido pela técnica de IPC é de grande interesse tecnológico pela fácil processabilidade, baixo custo e grande reprodutibilidade.



## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O PROCESSO SOL-GEL E HÍBRIDOS

Na mitologia grega um dos registros mais antigos é o da existência de híbridos como seres prodigiosos e fantásticos que povoaram a imaginação dos humanos. O grifo, por exemplo, aliava a força de um corpo de leão à perspicácia e capacidade de voar conferida pela cabeça e asas de uma águia, resultando num temeroso guardião do templo dos Deuses [21].

O processo sol-gel hidrolítico tem sido estudado nas últimas duas décadas como uma fácil rota para obter híbridos orgânico-inorgânico, e somente nos 10 últimos anos que o correspondente processo sol-gel não hidrolítico (NHSG) tem sido cogitado como uma proveitosa rota para obter óxidos inorgânicos. A rota NHSG tem tido uma evolução para síntese de óxido de silício, titânio e alumino e óxidos binários ou misturas. Até recentemente a utilização da rota química NHSG tem sido limitada para sintetizar híbrido orgânico-inorgânico.

O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o termo gel pode ser descrito como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [22].

Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a formação do gel ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares, Figura 2.1.

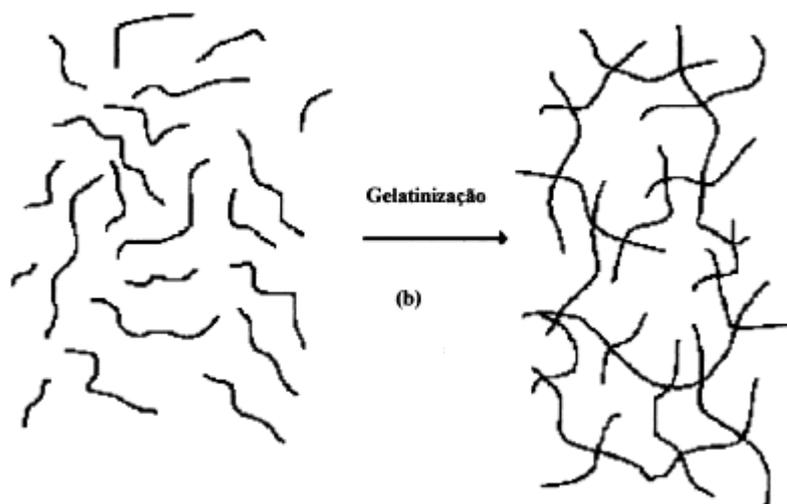
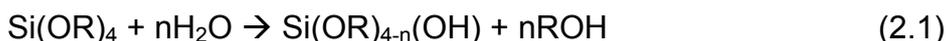


Figura 2.1 – Formação do gel polimérico.

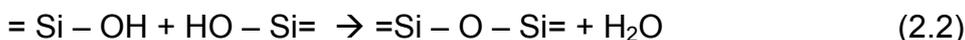
O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcoóxidos. A rota que envolve o uso de precursores tipo alcóxidos aparece como a mais versátil atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcoóxisilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, que formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada de transição sol-gel. Após secagem do gel, um xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [23,24,25]. Uma compreensão básica da cinética e das reações envolvidas no processo sol-gel é de primordial importância na preparação de materiais com características controladas.

A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas:

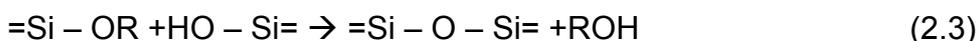
(1) a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol



(2) a condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente a formação do sol e, eventualmente ao gel [23-25],



ou



Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [23,24].

As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e distribuição) de um gel seco (xerogel) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel. A razão molar água:silano, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo de precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [23,24,25,26]. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanol

localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após a secagem formam uma matriz de baixo volume de poros. Sob as condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais, conduzem a formação de géis particulados, e após secagem, produzem materiais com alta porosidade [23-25]. A velocidade das reações de hidrólise é muito influenciada também pelo tamanho do grupo alcoóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcoóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise [25,26,27].

Existe uma certa dificuldade de se combinar compostos orgânicos e inorgânicos, pois os componentes orgânicos não são estáveis como os componentes inorgânicos em altas temperaturas. Para contornar este problema os pesquisadores têm usado o processo de sol-gel e obtido ótimos resultados. Este processo, que tem como característica o processamento em baixas temperaturas, oferece a possibilidade de obtenção de materiais híbridos, uma vez que nestas temperaturas os componentes orgânicos não sofrem decomposição [28].

### *2.1.1 SOL-GEL NÃO HIDROLÍTICO (NHSG)*

Apesar da rota sol-gel hidrolítica ser consideravelmente útil para síntese de híbridos, o desenvolvimento e/ou utilização de um método alternativo é importante no amplo contexto do escopo da ciência dos híbridos e produtos acessíveis e propriedades.

Dentre os processos químicos não hidrolíticos podemos destacar dois importantes métodos chamados de Pechini [29], ou complexo polimerizável “in situ” (IPC) [30]. Este processo está baseado na habilidade de ácidos policarboxílicos, particularmente o ácido cítrico (CA), para formar complexo quelados muito estáveis solúveis em água. Se o cátion tiver alta tendência a se hidrolisar, tal como  $Ti^{+4}$  e  $Nb^{+5}$ , pode ser quelado pelo CA em solução aquosa, prevenindo a hidrólise e precipitação do óxido metálico hidratado. O complexo

CA formado pode ser imobilizado como uma resina orgânica sólida através de uma reação de poliesterificação com etileno glicol (EG). Este o processo conduz a formação de um precursor polimérico com cátions de interesse distribuídos aleatoriamente numa rede sólida tridimensional, evitando precipitação ou segregação de fase durante a síntese do composto óxido metálico [31].

O método é amplamente usado para processar titanatos [32-38], niobatos [39-41] e outras espécies de policatiônicos ou óxidos metálicos de um único cátion [42,43].

Recentemente, o processo IPC tem sido usado para sintetizar eletrólito polimérico híbrido orgânico-inorgânico condutor de íons ( $\text{Li}^+$ ). Nishio et. al. [44] sintetizaram um híbrido condutor de íons lítio baseado em tetra-metil-ortossilicato e polietileno glicol, com boa condutividade iônica em temperatura ambiente ( $\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ). O único inconveniente foi o tempo de uma semana consumido para a completa preparação do híbrido, provavelmente devido aos reagentes adicionais escolhidos que precisam de tratamento prévio antes de serem utilizados.

Souza et.al. [45] utilizando o método sol-gel não hidrolítico (método complexo polimerizáveis in situ) sintetizaram uma nova classe de eletrólitos poliméricos híbridos e nanocompósitos (polieletrólitos híbridos com óxidos metálicos nanoparticulados), com excelentes propriedades. Os polieletrólitos híbridos bifásicos (TPHP-duas fase amorfas) apresentaram boa reprodutibilidade, sem qualquer tratamento dos reagentes utilizados e também um reduzido tempo consumido para preparação completa do material ( $\sim 24$  horas).

Para decidir qual das duas rotas usar para síntese de um híbrido em particular, é necessário considerar a natureza do híbrido para ser sintetizado e fatores relevantes tais como sensibilidade a água de qualquer componente, compatibilidade em diante entre os componentes. A escolha da rota pode ser óbvia em alguns casos, enquanto em outros, súbitas diferenças entre os produtos obtidos pelas rotas podem ditar o método selecionado. Uma

combinação das duas rotas, usadas seqüencialmente, podem também ser benéficas em termos de controle de estrutura do produto final.

Neste trabalho uma nova classe de polímeros condutores de íons  $\text{Li}^+$  foram sintetizados pelo método IPC, sem tratamento específico dos reagentes e/ou atmosfera controlada. Os polieletrólitos híbridos monofásicos de um único íon  $\text{Li}^+$  (SPHP) e polieletrólitos monofásicos nanocompósitos (NHP), foram preparados (IPC) com ácido cítrico, tetra-etil-ortosilicato e etileno glicol formando cadeias poliésteres.

## *2.2 ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS*

Os eletrólitos sólidos poliméricos têm sido o foco da comunidade científica há pelo menos 25 anos. O interesse fundamental nesses materiais é devido ao seu mecanismo de transporte de íons e suas várias aplicações, tais como, baterias recarregáveis e estocagem de dados, sensores, projetos fotocromicos e eletrocromicos [46-49]. Historicamente, sólidos iônicos foram cuidadosamente discutido, pela primeira vez, por Faraday et al. [50], que concentrou sais tais como sulfeto de prata e fluoreto de chumbo. Na metade do século foram desenvolvidos óxidos iônicos (“duros”) [51] e em 1970 houve a introdução dos polímeros iônicos [52,53]. Esses polímeros iônicos foram inicialmente estudados por Wright et al. [52] em 1973, enquanto o reconhecimento do potencial de tais sistemas para aplicações práticas e de seu desenvolvimento é creditado a Armand e co-autores [53]. Os eletrólitos poliméricos formam uma importante ponte entre os sistemas líquidos baseados em solventes convencionais e eletrólitos de sais fundidos e cerâmicos livres de solventes. Eles são a base para uma nova fonte de energia prática que estão livres de problemas associados com escape corrosivos, inflamáveis, ou líquidos tóxicos, satisfazendo à necessidade urgente de controle ambiental em áreas altamente populosas [49].

Tabela 2.1 – Classificação geral de eletrólitos sólidos [54].

	Cerâmica	Sais cristalinos	Polímeros	Vidros
Desordem, caminho do íon.	Estático	Estático	Estático, Dinâmico	Estático
Condutividade $\sigma$ (T)	Ativada (Arrhenius)	Transição de Faraday	Não linear (VTF)	Ativada (Arrhenius)
Exemplos	Na $\beta$ "-alumina	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	PEO9-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Uma das características mais notáveis dos polímeros iônicos dentro de uma categoria geral de materiais sólidos iônicos é que são materiais desordenados e flexíveis (macios). A Tabela 2.1 caracteriza qualitativamente quatro classes gerais de materiais sólidos iônicos. Os polímeros e vidros são materiais amorfos, não exibem ordem estrutural de longo alcance; ambos eletrólitos poliméricos e eletrólitos vítreos geralmente apresentam temperatura de transição vítrea [54]. Estudos estruturais mostram que eletrólitos de sais iônicos cristalinos e cerâmicos conduzem porque os caminhos para movimentação dos íons estão disponíveis, às vezes, mas não sempre, pela movimentação através de vacâncias. A condutividade,  $\sigma$ , (em função da temperatura) dos materiais cerâmicos e vítreos segue o simples comportamento tipo Arrhenius de acordo com a equação abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a / KT] \quad (2.4),$$

em que  $\sigma$  é a condutividade,  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação para condução,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura

absoluta. Por outro lado, os eletrólitos poliméricos têm seus resultados melhores ajustados pela expressão da forma;

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{B}{R(T - T_0)}\right], \quad (2.5),$$

com o fator pré-exponencial  $\sigma_0$ , B é a energia de ativação, R uma constante. Este comportamento é normalmente chamado de VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) [55,56,57] e foi descoberto no século 20 para difusão em vidros e materiais desordenados.  $T_0$  é normalmente chamada de temperatura de transição vítrea de equilíbrio, esta relacionada (cinética) à medida da temperatura de transição vítrea aproximadamente por:

$$T_0 \sim T_g - 50K. \quad (2.6)$$

Os eletrólitos poliméricos podem ser mais bem entendidos a partir da classificação sugerida por Scrosati e Vincent *et al.*[49] em recente publicação.

- Classe I. Complexos de macromoléculas-sais amorfos, tipicamente baseada em matrizes poliéteres.
- Classe II. Sistemas plastificantes, onde uma concentração reduzida de líquido polar com baixo peso molecular é adicionado ao eletrólito da Classe I,
- Classe III. Eletrólitos de géis, formado pela incorporação de uma solução de eletrólito não aquoso dentro de uma inativa estrutura de matriz polimérica.
- Classe IV. Polímeros/sais ou eletrólitos borrachosos (polieletrólitos), em que polímeros de alta massa molar são dissolvidos em sais de fundidos em baixa temperatura.
- Classe V. Compósitos baseados na adição de nanopartículas cerâmicas ou blocos de copolímeros (“duas fases”).

Particular atenção tem sido dada a dois tipos de eletrólitos poliméricos, os complexos sais/polímeros e os polieletrólitos [58,59,60]. Um típico complexo polímero/sal consiste de um polímero coordenado com sal dissolvido e ambos, cátions e ânions são móveis. Em contraste, polieletrólitos contendo grupos carregados, de cátions ou ânions, covalentemente ligados ao polímero e somente o “o ânion ou o cátion” esta móvel (chamados de polieletrólitos condutores de uma única espécie). Além disso, é bem conhecido que o transporte iônico nos eletrólitos sólidos poliméricos é muito baixo, próximo e abaixo de sua temperatura de transição vítrea  $T_g$ : acima de  $T_g$ , a movimentação de cadeia polimérica local é de fato rápida e semelhante a um líquido (como descrito anteriormente, regido pela equação de VTF). Esse comportamento revela que os eletrólitos poliméricos são fortemente acoplados, ou seja, que a mobilidade dos portadores de carga é dependente da velocidade de relaxação da cadeia polimérica local [54].

Então, basicamente há três explicações prováveis para o modelo físico desta condutividade iônica. Os mais citados são o modelo de VTF (Vogel-Tammam-Fulcher) [55-57] e WLF (Williams-Landel-Ferry) que propõem o transporte dos íons com considerável auxílio dos movimentos da cadeia polimérica da matriz onde o sal é dissolvido. Outro modelo, bastante comum, mas pouco explicado é o modelo do Arrhenius segundo o qual a movimentação dos íons não resulta do compartilhamento da movimentação do polímero (matriz), mas é devido aos “ saltos” de um sítio de solvatação para outro.

Angell et al. [61,62] têm generalizado esse conceito para dois tipos diferenciados de eletrólitos sólidos amorfos. Ele definiu a razão de desacoplamento  $R$  como,  $R = \tau_s / \tau_\sigma$  onde  $\tau_s$  é o tempo de relaxação estrutural e  $\tau_\sigma$  tempo de relaxação elétrico (definido como  $\epsilon_0 \epsilon_\infty / \sigma_{dc}$ , onde  $\epsilon_\infty$  é a constante

dielétrica ótica) ou tempo de relaxação da condutividade [60,63]. Para eletrólitos vítreos, os quais são usados abaixo de sua temperatura de transição vítrea  $T_g$ ,  $R$  pode ser da ordem de  $10^{13}$  (já que  $\tau_s$  pode ser da ordem de 200s em  $T_g$ ), visto que para eletrólito polimérico, acima de  $T_g$ ,  $R$  pode ser próximo ou menor que uma unidade (já que  $\tau_s$  pode ser da ordem de 100s em  $T_g$ ). Se  $R$  for igual a 1 isto deve indicar que a relaxação estrutural e movimentação iônica ocorrem sob a mesma escala de tempo, de modo que suas taxas são determinadas no mesmo passo. Angell et al. [64] têm notado para eletrólitos sólidos poliméricos o valor de  $R \sim 10^{-3}$ , o que implica (já que seu valor é substancialmente menor que 1) forte acoplamento residual íon-íon, resultando na redução da condução. Essa mudança substancial no valor de  $R$ , de  $10^{13}$  nos vidros para próximo de uma unidade em eletrólitos poliméricos flexíveis, deve em parte ser devido a baixa frequência e associado a grandes amplitudes com a movimentação do segmento polimérico na fase elastomérica acima de  $T_g$ . Em vidros condutores iônicos e cristais covalentes, somente pequenas cargas estão em geometrias locais, em geral, associado com a movimentação iônica dentro de vacâncias. Nos materiais poliméricos, em contra-partida, mudanças muito grandes na geometria local são levadas próxima da complexação do cátion. Para o cátion se mover os segmentos complexados devem primeiramente trocar os átomos coordenados e tais movimentos requerem mobilidade da cadeia polimérica.

Assim, nessas últimas décadas [65,66,67] as pesquisas em eletrólito polimérico têm sido amplamente focadas no aumento da flexibilidade da matriz polimérica com intuito de promover mobilidade iônica. Isto tem sido encontrado com certo sucesso, mas a desvantagem de ter o mecanismo de condução dominado pela interação polímero-íon é um baixo número de transporte de cátions que comprometem suas aplicações (vital para aplicações em baterias) [68,69]. É claro que a condutividade iônica não reduz drasticamente com  $T_g$ , mas varia essencialmente num modelo linear global no alcance de temperatura inclusive o  $T_g$ . Este comportamento é tipicamente de um sistema desacoplado, isto é, um íon se move independentemente do fluxo viscoso da matriz polimérica. O grau de desacoplamento em eletrólitos amorfos é usualmente

quantificado dentro da rede proposta por Angell et al. [60,70] (detalhado acima), baseado no trabalho de Moynihan e co-autores [71]. Recentemente, uma diferente classe de eletrólito polimérico tem sido sintetizada, em que a condutividade iônica não está acoplada ao movimento da cadeia local do polímero [72,73,74] (isto é, um material em que os íons se movem independentemente do fluxo viscoso [49], semelhante aos vidros amorfos). O método usado no desenvolvimento de polímero desacoplado da movimentação da cadeia polimérica local é a síntese de polímeros rígidos (tem maiores volumes livres internos, isto é, são menos densos do que eletrólitos tradicionais.), até o presente momento foram desenvolvidos apenas materiais líquidos cristalinos e estruturas poliésteres [48,49]. Imrie et al. [72] estudaram sistemas que denominaram de MeOC<sub>6</sub>G<sub>6</sub>, matrizes de óxido de etileno contendo grupos laterais de 4-metóxi-bi-fenil e dopados com sais de perclorato de lítio. O complexo MeOC<sub>6</sub>G<sub>6</sub>-LiClO<sub>4</sub> apresentou condutividade de 10<sup>-7</sup> a 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> entre 25 e 130 °C. A energia de ativação do material calculada nesta faixa de temperatura foi de 0,31 eV (valor consideravelmente menor do que encontrado para eletrólitos convencionais), esse valor é forte indicativo de um condutor de íons rápido (“fast ion”). A limitação desse material restringe-se a um estreito alcance de desacoplamento, e baixa condutividade em temperatura ambiente. Angell e co-autores [61,62] recentemente divulgaram resultados de um novo eletrólito polimérico baseado em óxido de polipropileno e óxido de polietileno com diferentes sais iônicos (Classe V – chamando-os de “eletrólitos borrachosos”). Esses materiais combinam as vantagens de eletrólitos sólidos vítreos, em que a movimentação dos cátions esta desacoplada da matriz, com uma simples fase amorfa dos eletrólitos poliméricos. O sal ou a mistura do sal deve ter baixa temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub>, de modo que material “borrachoso” seja preferivelmente formado quando o polímero estiver sendo dissolvido nos sais fundidos. Infelizmente, a maior parte dos sais que tem, ou contribuem para, um valor desejável de T<sub>g</sub> tendem a ser quimicamente muito reativos ou termicamente instáveis. Contudo, certos sais têm apresentado condutividade próxima a 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> em temperatura ambiente. O

desenvolvimento desse tipo de sistema polimérico é uma alternativa para aumentar a condutividade em eletrólitos poliméricos.

### *2.2.1 EFEITO DA NANOPARTÍCULA*

Outra alternativa para melhorar a condutividade iônica e propriedade mecânica de eletrólitos poliméricos é o uso de nanopartículas dispersas em complexos poliméricos-sais (nanocompósitos) que tem sido objeto de muito interesse devido ao grande aumento na condutividade (aproximadamente uma ordem de magnitude no ponto de fusão do PEO), maior número de transporte iônico e estabilidade eletroquímica. Foi sugerido que parte desse aumento na condutividade é devido ao decréscimo na cristalização do sistema tal como PEO-LiClO<sub>4</sub>. Os primeiros a estudarem a adição de nanopartículas em sistemas a base de PEO foram Scrosati e co-autores [75]. Scrosati et al. [75] sugeriram que o aumento na estabilidade mecânica e condutividade iônica do material foi devido à ação conjunta da grande área superficial, das partículas dispersas, e do caráter ácido de Lewis que atua prevenindo a reorganização da cadeia do PEO, assim o resultado esperado é o “congelamento”, em temperatura ambiente, de um alto grau de desordem. Pois para que ocorra o transporte iônico nos sistemas poliméricos é necessário que os mesmos sejam amorfos. O valor de condutividade para o sistema PEO-LiClO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> em temperatura ambiente foi apenas  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>, apesar do material apresentar ótima estabilidade eletroquímica e mecânica.

Best et al. [76] estudaram sistemas LiClO<sub>4</sub> e LiTf-3PEG, com a adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e observaram um aumento de 0,5 ordem de magnitude na condutividade para ambos em relação aos sistemas puros. Esses aumentos na condutividade não são relevantes. Best et al. [77] em outros trabalhos investigaram a influencia das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre a condutividade

iônica em polímeros amorfos. As mudanças na condutividade iônica nesses materiais não podem ser atribuídas a variações na fase cristalina, pois são amorfos; assim, foi sugerido que as partículas cerâmicas, em meio ácido, competem com os íons lítio na tentativa de dissociá-los dos ânions ou da cadeia polimérica. Ou seja, deixando o ânion em uma posição onde fique longe de participar na associação dos íons o que pode ajudar no aumento da condutividade catiônica devido à existência de mais espécies disponíveis para a condução. A condutividade iônica desses materiais apresentou melhora significativa, três ordens de magnitude, em temperaturas acima de 70°C. Outros pesquisadores [78,79,80,81] estão continuamente estudando a adição de nanopartículas em sistemas amorfos e à base de PEO, que são parcialmente cristalinos, conseguindo melhoras sensíveis na condutividade em temperatura ambiente, e excelentes resultados de interface eletrodo/eletrólito, estabilidade mecânica; porém, a limitação destes para aplicações em baterias, por exemplo, é a baixa condutividade iônica em temperatura ambiente (a condutividade iônica de um eletrólito para uma bateria deve estar próxima de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

### *2.3 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS (EC)*

Existe um enorme interesse comercial no desenvolvimento de dispositivos ópticos; no caso particular do eletrocromismo, até o presente tem sido registradas 1800 patentes referidas a componentes eletrocromicos, das quais 1500 pertencem a empresas japonesas [82]. Os primeiros produtos comercializados, já existentes no mercado, são espelhos retrovisores eletrocromicos para automóveis e no futuro próximo, serão também comercializados tetos solares de transmitância variável seguindo esta tecnologia. Restam ainda alguns problemas tecnológicos a serem resolvidos visando a aplicação em outros sistemas comerciais.

A indústria Donnelly nos Estados Unidos, considerada a líder mundial em espelhos para automóveis, é detentora de aproximadamente 30 patentes em tecnologia relacionada ao eletrocromismo, e atualmente conta com 5000 empregados distribuídos no mundo todo [83]. A lista de clientes desta indústria

inclui as maiores fabricas automotivas do mundo e produz retrovisores eletrocromicos de segurança que diminuem a reflexão da luz automaticamente quando uma luz de alta intensidade incide sobre os olhos do motorista [84]. Esta tecnologia tem sido patenteada com o nome de glarefree [85]. A indústria Nikon no Japão produz óculos eletrocromicos que servem tanto para ambientes claros como escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos. Em seu trabalho Mizuno e colaboradores [86] mostram o desenvolvimento de lentes eletrocromicas a partir das deficiências e limitações que apresentam, tanto lentes fotocromicas (não podem ser moduladas arbitrariamente e possuem tempo de resposta relativamente alto) quanto lentes que utilizam cristal-líquido (restrita extensão de transmitância visual, impossibilidade de uso de substratos esféricos, etc). Neste tipo de dispositivos eletrocromicos, recentemente Deb e colaboradores [87] desenvolveram um dispositivo de baixo potencial ( $< 1V$ ) o que viabiliza sua utilização como uma fonte de junção fotovoltaica semitransparente, permitindo obter uma mudança de transmitância de 40% em menos de 60s com uma diferença de potencial de 0,87 V. Este trabalho mostra claramente que é possível a utilização de dois dispositivos, eletrocromico e célula fotovoltaica, e com isso regular a mudança de transmitância com a intensidade da luz incidente.

No campo da arquitetura, há a possibilidade da aplicação destes sistemas em janelas eletrocromicas que regulam a luminosidade e o calor para ambientes fechados, diminuindo assim, o consumo de energia gasta pelas lâmpadas e ar condicionado. A Associação de Indústrias de Energia Solar dos Estados Unidos, declara que uma janela eletrocromica poderia chegar a causar uma diminuição de 50% no gasto de energia num prédio. Nos meses de verão, a janela eletrocromica pode bloquear a passagem dos raios ultravioleta e do calor do sol [88]. É de esperar que esta tecnologia seja inicialmente onerosa, com diminuição gradativa de custo seguindo o avanço dos processos tecnológicos. Cabe ressaltar que este tipo de dispositivos requer uma conexão elétrica que outros tipos de janelas controladoras de luz não precisam. Desta maneira, a instalação de uma janela eletrocromica é mais complicada que de uma janela convencional, sendo necessário a presença de um especialista para

sua colocação. Por outro lado, a durabilidade de alguns filmes eletrocromicos é ainda desconhecida; porém, atualmente, existe um sistema comercial disponível utilizado para separar interiores em salas comerciais [88,89]. Também a indústria Pilkington GmbH oferece janelas eletrocromicas de 2 m<sup>2</sup> [90]. Recentemente, Deb e colaboradores [91] propuseram uma metodologia para a aferição de durabilidade e tempo de vida para janelas eletrocromicas. A proposição da metodologia foi motivada pela procura de informação para diminuir o custo, incrementar a performance além de aumentar a durabilidade. A conclusão a que os pesquisadores mencionados chegaram foi que na pesquisa e desenvolvimento de janelas eletrocromicas é de importância fundamental entender quais são os fatores principais que limitam a durabilidade da janela.

As técnicas atuais utilizadas na fabricação de dispositivos eletrocromicos são muito onerosas além de requererem altas temperaturas, o que pressupõe a utilização de substratos de vidros. A companhia americana Pacific Northwest, está empenhada num ambicioso projeto para desenvolver um processo único e de baixo custo que permita fabricar dispositivos utilizando plásticos transparentes como substratos. Já existem protótipos funcionando, de aproximadamente 15x20 cm [92].

As tecnologias que utilizam o efeito eletrocromico estão disponíveis sob licença dos fabricantes, mas, não existem ainda janelas de grande área disponíveis comercialmente nos Estados Unidos. Só é possível adquirir, para uso residencial, janelas que utilizam a tecnologia de cristal líquido que não reduzem a transmissão da luz e sim a transparência da janela [88].

Uma revisão completa dos trabalhos sobre dispositivos EC de 1998 a 2001 foi reportada por Granqvist [93]. Porém, pouco tem sido divulgado sobre dispositivos EC preparados pelo método sol-gel. Heusing et al. [14] recentemente divulgaram uma revisão destes dispositivos EC baseados na técnica sol-gel. O primeiro relato sobre um dispositivo totalmente preparado pela técnica em questão foi dada por Livage et al. [94] em 1998, em que o dispositivo laminado consistiu de contra-eletrodo de SnO<sub>2</sub>, uma camada de

$\text{WO}_3$  e um gel de  $\text{TiO}_2$  condutor iônico. O problema foi o contra-eletródo de  $\text{SnO}_2$  que exibiu uma irreversibilidade na coloração.

A maior parte dos dispositivos EC reportados na literatura tem sido baseada em camadas eletrocromicas de  $\text{WO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  dopado, e um contra-eletródo feito com vários metais de transição. Um estudo comparativo de dispositivos EC todo desenvolvido pela técnica sol-gel feito com vários contra-eletródos foi recentemente divulgado por Krasovec et al. [11] que testou 24 diferentes camadas em dispositivos EC tais como  $\text{SnO}_2$  (Mo, Sb), óxido-LiCoO,  $\text{CeVO}_4$  e V/óxido de Ti com a seguinte configuração vidro/FTO/ $\text{WO}_3$ /ormolyte- $\text{Li}^+$ /contra-eletródo/FTO/vidro. O dispositivo com contra-eletródo de óxido de Sn/Mo (1:1) mostrou uma reduzida transmitância no estado colorido ( $T_{\text{vis}} = 3,5\%$ ), mas teve um baixo valor de transmitância no estado descolorido ( $T_{\text{vis}} = 63\%$ ). A combinação de um filme de  $\text{WO}_3$  com contra-eletródos óxidos de Ce/V, V/Ti/Ce ou Sn/Mo mostrou uma transmitância no estado colorido de  $25\% < T_{\text{vis}} < 30\%$ , já o maior valor de transmitância no estado descolorido foi de  $T_{\text{vis}} \sim 70\%$  utilizando o filme óxido de Ce/V. Os experimentos com diferentes contra-eletródos de óxidos - Ce/V e - Fe/V mostraram que os dispositivos EC com óxido - Ce/V (Ce/V = 1:1) tiveram a maior transmitância no estado descolorido, com transmitância no estado colorido permanecendo acima de 15%. A coloração profunda foi obtida com óxido - Fe/V (1:2) ( $T_{\text{vis}} = 4\%$ ), mas a transmitância do estado descolorido foi baixa ( $T_{\text{vis}} = 62\%$ ).

Svegl et al. [95] reportaram dispositivos EC (todo sol-gel) com filmes eletrocromicos de  $\text{WO}_3$  sobre eletródos de FTO, um ormolyte  $\text{Li}^+$  ( $\text{H}^+$ ), e de um contra-eletródo de  $\text{Li}_{0,99}\text{Co}_{1,01}\text{O}_2$  ou  $\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{1,06}\text{O}_2$  depositados sobre substrato de vidro com FTO. Após o processo galvanostático de coloração e descoloração, ambos os dispositivos mostraram coloração azul escura ( $T_{550} \sim 3\%$ ) no estado colorido. O dispositivo EC com  $\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{1,06}\text{O}_2$  teve maior transmitância no estado descolorido ( $T_{550} \sim 68\%$ ) do que com contra-eletródo de  $\text{Li}_{0,99}\text{Co}_{1,01}\text{O}_2$  ( $T_{550} \sim 46\%$ ). A eficiência eletrocromica do dispositivo EC foi  $\sim 25 \text{ cm}^2/\text{C}$  e  $\sim 40 \text{ cm}^2/\text{C}$  para os contra-eletródos  $\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{1,06}\text{O}_2$  e  $\text{Li}_{0,99}\text{Co}_{1,01}\text{O}_2$ , respectivamente. Os dispositivos mostraram boa estabilidade e reversibilidade depois de aproximadamente 1000 ciclos galvanostáticos. Uma desvantagem dos

dispositivos EC com filmes de  $\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{1.01}\text{O}_2$  é apresentarem uma cor levemente amarelada no estado descolorido. Ozer et.al. [96] reportou um dispositivos EC sol-gel com a configuração de vidro/FTO/ $\text{WO}_3/\alpha$  – PEO/ $\text{NiO}_x\text{-H}_y$ /FTO/vidro com um condutor iônico de lítio ( $\alpha$  – PEO/poli-óxido de etileno - oxi-metileno). O dispositivo teve uma resposta ótica rápida (50s) e uma variação de transmitância de 80 a 50 % em 550 nm mas uma ciclagem de curto tempo de vida. Orel et al. [97] reportaram sobre dispositivo EC híbrido com um novo eletrólito sol-gel redox  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . As propriedades EC e a estabilidade dos dispositivos EC híbridos foram testada até 1800 ciclos mostrando alta variação de transmitância de  $T_{\text{vis}} = 66 - 69\%$  (estado descolorido) a  $27 - 31\%$  (estado colorido) depois de 10s (coloração) e 5s (descoloração) durante o tempo inserção/extração. A estabilidade de ciclabilidade melhorou com o eletrólito redox tendo um co-solvente impregnado de alto ponto de ebulição.

O primeiro dispositivo EC (“todo sol-gel”) consistindo de uma camada de  $\text{WO}_3$ , um contra-eletrodo de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  e um eletrólito de gel- $\text{TiO}_2$  foi descrito por Macedo e Aegerter [98]. Teve uma transmitância ótica de 60 a 20 % durante o 1<sup>st</sup> ciclo e um tempo de reposta de poucos segundos. A transmitância do estado colorido não foi estável e aumentou para 35 % depois de 360 ciclos. Esses resultados foram comparáveis aos dispositivos EC obtido por outras técnicas, mas a delaminação do dispositivo foi observada ao longo dos ciclos, devido a degradação do condutor iônico de gel- $\text{TiO}_2$ .

O INM (Instituto de novos Materiais na Alemanha) também tem usado já há muitos anos o  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  como contra-eletrodo para o desenvolvimento de dispositivos EC. Um sistema EC “todo sol-gel”, patenteado por Schmidt et.al. [99], consistiu de uma camada de  $\text{WO}_3$  dopada com lítio, um contra-eletrodo  $(\text{CeO}_2)_x\text{-(TiO}_2)_{1-x}$  e um eletrólito nanocompósito orgânico-inorgânico. Os dispositivos EC foram descritos por Munro et al. [100], Heusing et al. [101,102], e Menning et al. [103], com a configuração na forma de vidro/ITO/ $\text{WO}_3$ /eletrólito nanocompósito/ $(\text{CeO}_2)_x\text{-(TiO}_2)_{1-x}$ /ITO/vidro, e dimensões de até 35 x 35  $\text{cm}^2$  mostrando uma variação de transmitância reversível de 75 a 22% ( - 2,5 V / + 2,0 V) em 633 nm, cinética de operação rápida e alta estabilidade cíclica.

Dispositivos e displays EC com dimensões de até 50 x 80 cm<sup>2</sup> e mesma configuração mas com os substratos de vidro recobertos com FTO foram também fabricados. Eles mostraram cinética de coloração e descoloração homogênea e alta ciclabilidade e estabilidade – UV [101,102]. Os dispositivos exibiram uma variação de transmitância reversível de 70 a 25% em  $\lambda = 550$  nm (+/- 2,5 V), e um tempo de operação de 3 minutos quando um eletrólito de 1mm de espessura foi usado.

Avellaneda et.al. [104] reportaram um dispositivo EC (todo sol-gel) com dimensões 2 x 3 cm<sup>2</sup> e configuração de vidro/FTO/WO<sub>3</sub>/ormolyte/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidro usando um eletrólito de polietileno glicol –óxido de silício descrito por Dahmouche et al. [105]. Os dispositivos foram montado em temperatura ambiente e tratados termicamente a 50°C por 2 horas para solidificação do eletrólito. Os melhores resultados foram obtidos com [O]/[Li] = 15 com uma transmitância de 48% no estado colorido e 78% no estado descolorido. Dispositivos EC usando óxido de nióbio e óxido de nióbio dopado não foram intensamente desenvolvidos como WO<sub>3</sub>, porque a eficiência de coloração do oxido de nióbio é menor do que o WO<sub>3</sub>. Avellaneda et al. [106], montou um dispositivo EC com a configuração vidro/ITO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/eletrólito/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/ITO/vidro. Os potenciais de operação + 1,5 V/- 2,0 V foram observado apenas uma pequena inserção de íons Li<sup>+</sup> e nenhuma coloração foi observada. Schmidt et al. [107] usando a mesma configuração com filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e espessura 125nm e um filme com 240 nm de espessura de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> como contra-eletrodo também obteve resultado semelhantes com pequena inserção de íon e nenhuma coloração.

Orel et al. [108,109,110] observou com sucesso uma variação de transmitância entre 60% e 33% com Sn:Sb (7%):Mo(10%) como contra-eletrodo utilizando potenciais de – 4,0 V / + 2,0 V durante 120s. Devido ao potencial negativo muito alto aplicado, a célula teve baixa estabilidade < 500 ciclos.

Schmitt et al. [111] desenvolveram dispositivos com camadas electrocrômicas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0,4Mo, com 180 nm de espessura, sinterizados a 500°C e como contra-eletrodo de estocagem de íons, filmes de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com

espessuras entre 240 nm (1 camada) e ~ 950 nm (4 camadas). A voltagem aplicada durante 120s foi de + 2,5 V / - 2,5 V. A maior quantidade de carga trocada foi 18 mC/cm<sup>2</sup> obtida com 3 camadas de filmes de estocagem de íons e uma variação máxima de transmitância de  $\Delta T_{\text{vis}} = 0,28$ . A melhor célula foi estável até 15000 ciclos.

### 2.3.1 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS EC PELO (INM).

O INM tem mais de 10 anos de tradição no desenvolvimento de camadas e dispositivos eletrocromicos utilizando o método sol-gel desde a patente obtida por Schmidt [107] em 1994 - Patente WO 95/28663; 18/04/1994. Os componentes desenvolvidos foram utilizados para produzir dispositivos eletrocromicos de até 50 x 80 cm<sup>2</sup> com a seguinte configuração: vidro/ FTO/ WO<sub>3</sub>/ eletrólito compósito inorgânico-orgânico/(CeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>/FTO/vidro. Esse dispositivo exibiu variação de transmitância reversível de 70% até 25% (voltagem de ± 2,5 V) no comprimento de onda de 550 nm e um tempo total de 3 minutos de intercalação/deintercalação utilizando um eletrólito compósito de 1mm de espessura. O tempo de vida do dispositivo foi de 10<sup>4</sup> ciclos de coloração/descoloração.

Óxidos de nióbio puros e dopados foram desenvolvidos por Schmitt et al. [111-115]. O sol de óxido de nióbio dopado com molibdênio foi usado para produzir filme eletrocromico que no estado colorido emitem no comprimento de onda no cinza. A razão de dopagem foi Mo:Nb : 0,2; com a variação dos filmes de  $\Delta T_{\text{vis}} = 0,6$  e eficiência de coloração de 21,5 cm<sup>2</sup>/C. O melhor resultado observado para o dispositivo EC utilizando os filmes eletrocromicos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo (com dimensões de 8 x 4 cm<sup>2</sup>) teve a seguinte configuração:

vidro/FTO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Mo (Nb:Mo = 0,2)/1 M LiClO<sub>4</sub> em PC/(CeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>/FTO/vidro. A maior quantidade de carga trocada foi 18 mC/cm<sup>2</sup>, mas a variação máxima de transmissão quando aplicada a voltagem de - 2,5 V durante 120s foi somente de  $\Delta T_{\text{vis}} = 0.28$ . A melhor célula foi estável somente durante 15000 ciclos [115]. Os resultados apresentados nesta tese serão comparados diretamente com o que foi desenvolvido pelo INM nesse período. A Tabela 2.2 ilustra o que vem tipicamente sendo desenvolvido pelo INM em relação aos dispositivos EC.

Tabela 2.2 Alguns dispositivos EC obtidos pelo método Sol-Gel no INM até 2005: Materiais e configurações, tamanho do dispositivo, variação de transmitância no estado colorido ( $T_c$ ) e no estado descolorido ( $T_b$ ) e variação de densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550$  nm, número de ciclos de coloração/descoloração (c/b) e tempo total do ciclo ( $t_{\text{sw}}$ ).

Dispositivo	Tamanho (cm <sup>2</sup> )	T <sub>b</sub> (%)	T <sub>c</sub> (%)	T (%)	ΔOD	Numero de ciclos CA	t <sub>sw</sub> (s)	C.E. (cm <sup>2</sup> /C)	Referência:
vidro/ WO <sub>3</sub> / eletrólito compósito seco inorgânico-orgânico / (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0,81</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> / vidro	5 x 10	71	36	35	0.3	10000*	120	32	103, 115
Vidro / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mo (Mo:Nb = 0.3)/ eletrólito compósito seco inorgânico-orgânico/ (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0,81</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> (200 nm)/ vidro	5 x 10	65	31	34	0.33	14000*	120	35	12
vidro/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mo (Mo:Nb = 0.3) / eletrólito compósito seco inorgânico-orgânico / (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0,81</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> (500 nm)/ vidro	5 x 10	66	25	41	0.42	7000*	120s	~20	12

\* Dispositivos EC destruídos



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 3.1 ilustra exemplos de composições utilizadas, neste trabalho, para se obter eletrólitos híbridos orgânico-inorgânico puros e nanocompósitos (com excesso de etileno glicol e ácido cítrico, chamado de TPHP) na proporção 3:1 (ácido cítrico - metal) e razão 60/40 (ácido cítrico /etileno glicol) sendo compostos de duas fases amorfas, e com proporção de 2:1 (ácido cítrico - metal) e razão 76,6/23,3 (ácido cítrico /etileno glicol) monofásicos (identificados como SPHP). Todas as composições exemplificadas na Tabela 3.1 são para amostras sintetizadas com 10 % de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em massa para o SPHP e TPHP puro, e para os sistemas com nanopartículas foram dispersos 10% em massa de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$ , chamados de polieletrólitos híbridos nanocompósitos (NHP).

Tabela 3.1: Algumas composições utilizadas para a preparação dos eletrólitos.

Sistema	AC(g)	TEOS(g)	$\text{LiCO}_3$ (g)	EG (g)	$\text{SiO}_2$ (g)	$\text{SnO}_2$
*TPHP <sub>10</sub>	2,06	1,021	0,170	0,6077	0	0
*TPHP <sub>10</sub> Si	2,06	1,021	0,170	0,6077	0,295	0
SPHP <sub>10</sub>	2,06	1,021	0,170	0,6077	0	0
SPHP <sub>10</sub> Si	2,06	1,021	0,170	0,6077	0,295	0
SPHP <sub>10</sub> Sn	2,06	1,021	0,170	0,6077	0	0,295

\* Amostras de polímeros excesso de AC e EG.

#### 3.1 – CARACTERÍSTICAS DOS REAGENTES

Os reagentes usados neste trabalho foram: Ácido cítrico anidro ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - Mallinckrodt), álcool etílico absoluto anidro ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  - Mallinckrodt), tetra(etil-orto-silicato - TEOS - Aldrich), carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - Alfa Aesar - 99,99% de pureza), etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  - Merck - 99%),  $\text{SiO}_2$  (CAB - O - SIL, reagente comercial). O tamanho médio das partículas de  $\text{SiO}_2$  é 6nm, e a área superficial específica é 294,3  $\text{m}^2/\text{g}$ . Como fonte de  $\text{SnO}_2$  foram usadas partículas nanocristalinas de tamanho médio 5 nm sintetizadas em temperatura ambiente

pela reação de hidrólise do  $\text{SnCl}_2$ , caracterizadas e descritas em detalhes por Leite et al.[116].

## 3.2 - SÍNTESE E PROCESSAMENTO

### 3.2.1 - PROCESSAMENTO POR NHSG

O polieletrólito híbrido orgânico-inorgânico SPHP e TPHP foram sintetizados pelo processo sol-gel não hidrolítico (NHSG-IPC) que recentemente tem sido descrito em detalhes pelo nosso grupo [45,117,118]. Essa síntese baseia-se na formação de um complexo de Si e ácido cítrico (AC) posteriormente polimerizado por meio de uma reação de poliesterificação com etileno glicol (EG). O material sólido resultante tornar-se-á um condutor iônico quando for dissolvido  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  na estrutura durante a síntese. A síntese foi realizada em meio ácido, dissolvendo-se  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (de acordo com a reação:  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{CO}_2(\text{g})\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ) resultando em  $\text{Li}^+$ . A natureza altamente ácida da cadeia assegura o alto grau de dissociação do íon  $\text{Li}^+$  que deve ser esperado como o portador móvel (único) na estrutura do polímero híbrido. Neste trabalho foi usada na síntese uma razão molar CA/Si (molar) de (SPHP) 2:1 e 3:1 (TPHP), e uma razão em massa do complexo Si-AC /EG de 77:23 e 60:40. Para síntese do complexo Si-AC, o tetra-etil-orto-silicato (TEOS) foi usado como fonte de Si. O fluxograma, Figura 3.1, ilustra em detalhes os passos que foram realizados para obtenção dos materiais aqui em nosso estudo.

Neste processo é importante a ordem de adição dos compostos. Para preparação do TPHP e SPHP (exemplos na Tabela 3.1), adicionou-se ácido cítrico monohidratado em 50mL de álcool etílico anidro, em um béquer sob agitação numa placa de aquecimento/agitação; após sua dissolução, foi adicionado TEOS e em seguida carbonato de lítio obtendo assim o citrato Si-lítio que é polimerizado através de uma reação de poliesterificação com etileno glicol, e então TPHP e SPHP são obtidos. O TPHP e SPHP nanocompósitos são obtidos dispersando pós-cerâmicos ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$ , em escalas nanométricas), após a polimerização do citrato silício-lítio com etileno glicol. Na etapa seguinte a solução é aquecida a  $50^\circ\text{C}$  sob agitação para evaporação do

excesso de álcool e 1 hora depois tem-se o gel formado. Este gel é colocado em uma estufa a 50°C e após 24 horas TPHP, SPHP puro e nanocompósito são obtidos. A Figura 3.1 ilustra o procedimento experimental para obtenção e caracterização dos híbridos. Por fim, os materiais obtidos foram armazenados em estufa à 50°C por 24 horas, com o intuito de eliminar qualquer vestígio de solvente. Após esse período o material é caracterizado e posteriormente armazenado em dessecadores sob vácuo. Para as caracterizações, todas as amostras tinham a forma cilíndrica nas dimensões aproximadamente 10,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura.

A partir da estrutura molecular proposta (discutida posteriormente na seção de resultados) para o polieletrólito híbrido orgânico-inorgânico, foram efetuados cálculos com intuito de se determinar uma possível razão estequiométrica do material de acordo com as equações descritas abaixo:

$$E_{qcit} = \frac{m_{m_{cit}}}{f_{m_{cit}}} \quad (3.1)$$

em que  $E_{qcit}$  equivalente mol,  $m_{m_{cit}}$  é a massa molar da molécula (citrato – ácido cítrico – sílica) e  $f_{m_{cit}}$  é a funcionalidade da molécula, citrato, (neste caso é 2).

A massa de etileno glicol foi calculada a partir da expressão:

$$\frac{m_{m_{cit}}}{E_{qcit}} = \frac{m_{eg}}{E_{qeg}} \quad (3.2)$$

em que  $E_{qcit}$  é o equivalente em mol do citrato,  $m_{m_{cit}}$  é a massa desejada de citrato (em gramas),  $E_{qeg}$  é o equivalente em mol do etileno glicol (obtido pelo mesmo princípio da equação 3.1) e  $m_{eg}$  a massa do etileno glicol (em gramas).

Assim,

$$M_T = m_{cit} + m_{eg} \quad (3.3)$$

onde  $M_T$  é a massa total do material,  $m_{cit}$  é a massa do citrato e  $m_{eg}$  massa do etileno glicol obtida pela equação 3.2.

A partir desses resultados a porcentagem em massa proposta de ácido cítrico – etileno glicol foi de 77% e 23%. Finalmente, foi possível sintetizar materiais sem excesso de AC e EG, identificados como SPHP, totalmente amorfo como o TPHP.

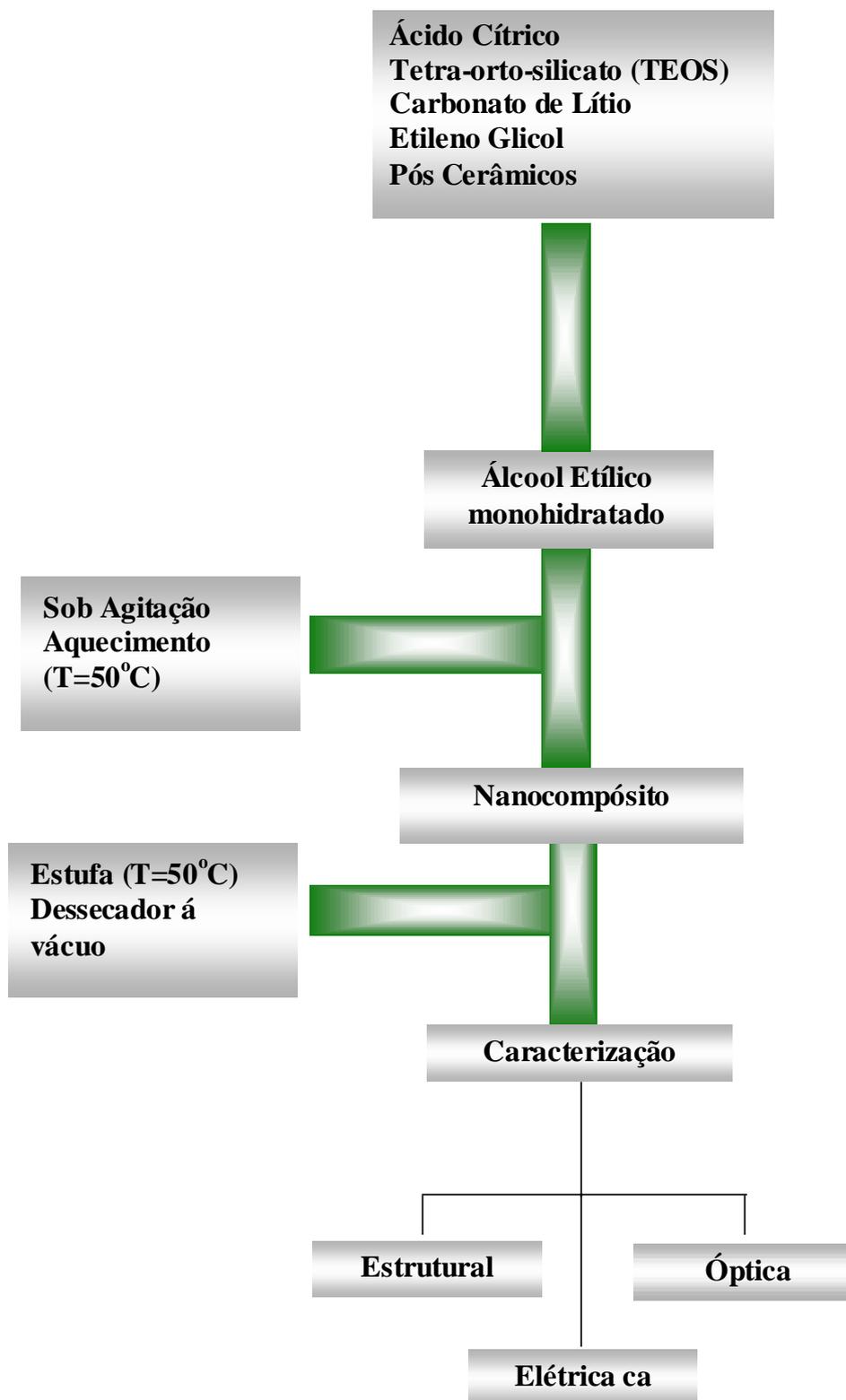


Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental para preparação do eletrólito híbrido orgânico-inorgânico puro e nanocompósito.

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS EC

#### 3.3.1 SUBSTRATO

Todos os substratos de vidros (possuem uma camada com FTO, Pilkington, 17  $\Omega$ .cm) foram limpos em uma máquina de lavar Miele Professional IR 6001 usando um programa para limpeza intensiva de vidros. Então os substratos foram transferidos para um forno e aquecidos até 450°C por 30 minutos para remover a água adsorvida, várias moléculas de hidrocarbonetos e materiais orgânicos.

#### 3.3.2 CAMADA DE $WO_3$ (TRI-ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO)

As camadas estáveis de  $WO_3$  foram preparadas de acordo com o padrão desenvolvido pelo INM (Leibniz-Instituto de Novos Materiais -Alemanha) [12]. Empregando uma síntese modificada, baseada na reação de pó metálico de tungstênio com um excesso de peróxido de hidrogênio em solução de etanol e ácido acético glacial, resultando no ácido peroxotungstênico. A reação é conduzida em resfriamento controlado para manter a temperatura em 0°C. O sol amarelo claro formado é então seco e o pó é disperso até 25% (em massa) em etanol. O sol produzido desta maneira pode ficar estocado por várias semanas a 6°C sem qualquer degradação das propriedades originais.

Os filmes foram depositados à temperatura de 21°C (com umidade de 45%) sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de FTO. O filme de  $WO_3$  depositado pela técnica de dip-coating com taxa de extração de 4 mm/s. Os filmes obtidos foram termicamente tratados a 175°C, 2°C/min, por 3 horas.

#### 3.3.3 CAMADA DE $Nb_2O_5:Mo$ ( $Nb:Mo = 0.3$ )

O sol de  $Nb_2O_5:Mo$  foi preparado de acordo com o procedimento desenvolvido pelo INM. Os reagentes foram pesados em uma câmara seca sob atmosfera de nitrogênio. Foram dissolvidos 4,56g de  $H_3[P(Mo_3O_{10})].xH_2O$  em 125mL de etanol, dentro da câmara seca. Depois a solução foi removida da

câmara seca, e foram adicionados 27,04g de  $\text{NbCl}_5$  (0,4 mol/L Nb) em 125mL de etanol anidro, com pressão controlada, e 30g de ácido acético (99-100%) (2mL/L). A solução de molibdênio foi então adicionada na solução de cloroetóxido de nióbio sob agitação (durante 5 minutos). A mistura foi colocada em banho de gelo e sujeita a tratamento ultrasônico (550 W, 20 KHz) durante 4 minutos. A solução foi mantida à temperatura constante de 20°C em recipiente de vidro fechado por dois dias antes de iniciar a deposição das camadas por dip-coating. As camadas depositadas por dip-coating em substratos de FTO foram pré-tratadas de acordo com o seguinte procedimento:

- Condições da 1ª camada: mergulhando o substrato na solução por 30 segundos, com taxa de extração de 4 mm/s e aquecendo a 100°C por 30 minutos.
- Condições da 2ª camada: mergulhando o substrato na solução por 30 segundos, com taxa de extração de 2 mm/s e aquecendo a 100°C por 30 minutos.

Depois de depositadas as duas camadas, os mesmos foram colocados diretamente em um forno pré-aquecido a 500°C por 30 minutos, então resfriados até 30°C. A dupla camada é transparente e homogênea e com espessura próxima de 120nm.

### 3.3.4 CAMADA DE ÓXIDO DE CÉRIO-TITÂNIO ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )

Os filmes de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  foram preparados pelo de método sol-gel e técnica dip-coating de acordo com a patente registrada pelo INM. O sol de  $(\text{CeO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  com  $x=0,45$ , foi preparado dissolvendo 24,43g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,45 mol/L Ce) em 125mL de etanol, e também dissolvido 19,54g de iso-propóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ) (0,55 mol/L Ti) em 125mL de etanol e na seqüência adicionada à solução de nitrato de cério sob fluxo de nitrogênio em câmara fechada. Essa solução foi deixada envelhecendo a 30°C por vários dias sob agitação mecânica em vidro fechado e vedado prevenindo a rápida precipitação do alcoóxido devido a hidrólise.

Os filmes foram depositados em substratos pré-tratados pela técnica de dip-coating com velocidade de extração 4 mm/s à temperatura de 21°C com umidade controlada de 45% . As camadas foram depois tratadas termicamente a 550°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 2,5 K/min e depois resfriado até 25°C.

### 3.3.5 ELETRÓLITO

Os eletrólitos sólidos usados para a montagem dos dispositivos EC foram preparados, pelo processo IPC, envolvendo uma rede vítrea polimérica orgânica-inorgânica, descritos em detalhes na seção 3.2. Nesta etapa apenas os SPHP (monofásicos e nanocompósitos-SiO<sub>2</sub>) foram preparados no estado líquido, em gel e sólido para que pudéssemos comparar o desempenho e a eficiência dos materiais desenvolvidos neste projeto em aplicações óticas.

### 3.3.6 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS (EC)

Os dispositivos eletrocrômicos foram montados colocando-se uma fita adesiva (como um espaçador) de silicone, com 1 mm de espessura, nos vértices de uma das camadas funcionais e então unidas as duas camadas (eletrodo e contra-eletrodo). Em seguida os polieletrólitos (SPHP e NHP descritos em detalhes na seção anterior 3.2) são injetados, como gel viscoso, entre os eletrodos usando uma seringa com agulha, como ilustrado na Figura 3.2. Posteriormente, o dispositivo eletrocrômico é colocado em uma estufa a 80°C por 12 horas para a solidificação do SPHP ou NHP. Após etapa de montagem e injeção do polieletrólito (SPHP ou NHP), os ECD's foram vedados para impedir a interferência dos fatores externos (umidade) no funcionamento do dispositivo. Enfim, foram submetidos às caracterizações eletroquímicas e óticas.

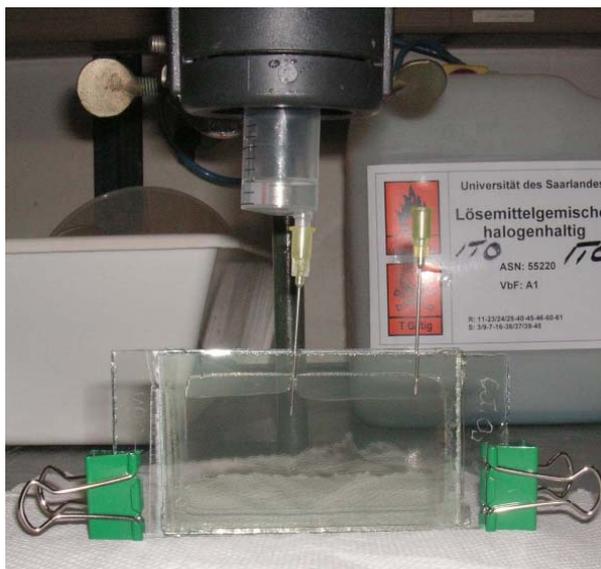


Figura 3.2 Montagem do Dispositivo EC e injeção do polieletrólito (SPHP puro e NHP com nanopartícula de  $\text{SiO}_2$ ). Em todos os dispositivos estudados neste projeto foram preparados usando o mesmo procedimento e os SPHP sempre injetados como um gel.

### 3.4 - CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Para a caracterização térmica dos polieletrólitos foi utilizada a técnica de DSC, tipo fluxo de calor, (modelo NETZSCH DSC 204 PHOENIX – NETZSCH cc 200L). A quantidade de massa analisada em todos os casos foi em torno de 8 mg. O cadinho utilizado nesta técnica foi o de alumínio com a tampa furada, pois facilita a remoção dos componentes orgânicos existentes. O experimento foi realizado num intervalo de  $-130$  à  $100^\circ\text{C}$  com taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de  $30 \text{ mL}/\text{min}$ ).

A partir dessas medidas foi calculado com o auxílio de um software (Netzsch - Proteus Thermal Analysis version 4.12, 12-09-2001) a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e observada a possível existência de picos de cristalização, ligações cruzadas.

### 3.5 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Com intuito de conhecer o peso molecular médio dos polieletrólitos SPHP e NHP sintetizados neste trabalho e verificar alguma interação das nanopartículas adicionadas com a matriz do híbrido, foi utilizada a técnica de GPC. A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada utilizando um espectrômetro Shimadzu 77251 equipado com uma coluna gel-TSK (6  $\mu\text{m}$ : 30 cm,  $\varnothing = 7,8$  mm). O tempo de retenção foi calibrado com relação ao padrão de polietilenoglicol monodisperso usando água milli-Q como solvente.

### 3.6 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE ALTERNADA

Para a caracterização elétrica, as amostras foram colocadas entre dois eletrodos de platina, como um “sanduíche”. As medidas elétricas obtidas pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de resposta em frequência (HP 4194A), à temperatura ambiente. O intervalo de frequência utilizado foi de 100 Hz a 15 MHz e a voltagem aplicada foi de 1,0 V.

Foram realizadas medidas de impedância em função da temperatura com um forno construído especialmente para esse tipo de medida, afim de analisar a influência da temperatura na condutividade do sistema de 25 a 60°C com intervalos de 5°C e além de testar a reprodutibilidade e o desempenho do SPHP puro e do NHP, compará-los diretamente com os resultados obtidos em trabalhos anteriores para os sistemas TPHP (duas fases amorfas).

As respostas obtidas foram analisadas em termos de diagramas de impedância, a Figura 3.3 ilustra um circuito RC ideal e seu respectivo diagrama de impedância.

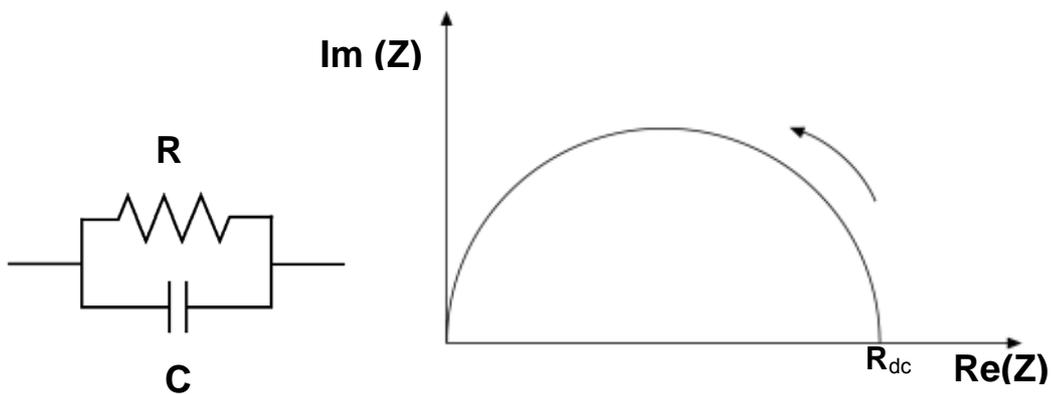


Figura 3.3 Exemplo de um circuito RC ideal e seu respectivo diagrama de impedância.

A condutividade iônica do material foi calculada a partir das seguintes equações:

$$\rho = R_{dc} K \quad (3.4)$$

em que  $\rho$  é a resistividade do material,  $R_{dc}$  é a resistência dc obtida no ponto em que o semicírculo intercepta o eixo real ( $Z'$ ), como representado na Figura Z, no diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico K,

$$K = A / L \quad (3.5)$$

em que A é a área da amostra e L a espessura.

A resistividade do material tem como unidade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). A condutividade de interesse neste trabalho portanto é obtida pelo inverso da resistividade, de acordo com a equação:

:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (3.6)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade do material,  $\rho$  é a resistividade obtida na equação (3.5).

Os resultados de impedância em função da temperatura foram utilizados para calcular a energia de ativação dos eletrólitos híbridos puros e nanocompósitos. A equação 3.7 foi utilizada para calcular a energia de ativação:

$$\sigma(T) = \sigma^{\circ} \exp(E_a / K_B T) \quad (3.7)$$

onde  $\sigma(T)$  é a condutividade do material em função da temperatura,  $\sigma^{\circ}$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_a$  é a energia de ativação,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em escala absoluta. Plotando-se um gráfico de  $\log[\sigma(t)]$  em função do inverso da temperatura absoluta, obtêm-se uma reta, cujo coeficiente angular é a energia de ativação dividida pela constante de Boltzmann.

### 3.7 - CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

As medidas de transmitância acopladas a um galvanostato, responsável pelo fornecimento do potencial de coloração e descoloração (adequado para realização dos ciclos de inserção/extração) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro CARY 5E UV/VIS/NIR. A transmitância do dispositivo EC foi medida no alcance de 200 nm a 3000 nm. A densidade ótica ( $\Delta OD$ ) dos sistemas foi calculada pela equação 3.8 a partir dos resultados obtidos de transmitância no estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) no comprimento de onda de 550nm, a expressão abaixo foi também usada para o cálculo da eficiência.

$$\Delta OD = \log(T_b/T_c) \quad (3.8),$$

A eficiência de coloração (CE) foi determinada pela inclinação da linha obtida na curva de variação de densidade ótica (equação 3.8) em função da carga inserida por unidade de área, ( $Q_{in}$ );

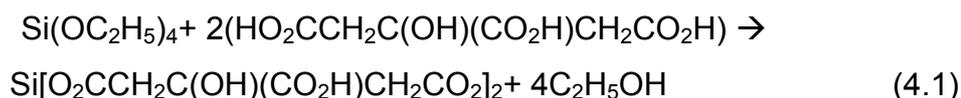
$$CE = \Delta OD / Q_{in} = \log(T_b/T_c) / Q_{in} \quad (3.9),$$

onde  $T_b$  é a transmitância do estado descolorido e  $T_c$  a transmitância no estado colorido.



#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O eletrólito polimérico preparado neste trabalho foi baseado na formação do complexo de Si e ácido cítrico (AC) que foi subsequente polimerizado por meio de uma reação de poliesterificação com etileno glicol (EG). No entanto, um excesso de EG e AC foi usado e o resultado foi um material com duas diferentes valores de Tg. O material sólido resultante torna-se um condutor iônico quando foi dissolvido Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durante a síntese. O Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é adicionado à síntese em meio ácido, de acordo com a reação: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> → 2Li<sup>+</sup> + CO<sub>2</sub>(g)↑ + 3H<sub>2</sub>O, resultando em Li<sup>+</sup>. A natureza altamente ácida da cadeia assegura o alto grau de dissociação do íon Li<sup>+</sup> que deve ser esperado como o único portador móvel na estrutura do polímero híbrido. De fato, o contra-íon é formado pelos grupos carboxílicos que estão presentes na cadeia do polímero e o resultado é um material polieletrólito (de acordo com a definição de polieletrólito apresentado no Capítulo I ). O material então obtido a partir desta síntese, descrito em detalhes em estudos anteriores por Souza et.al. [45], compunha-se de duas fases com um comportamento tipo Arrhenius acima de Tg, sugerindo um sistema polimérico desacoplado da movimentação da cadeia. Tais resultados nos encorajaram a sintetizar um polímero híbrido orgânico-inorgânico monofásico, que resultou em um novo material desacoplado da movimentação de cadeia com condutividade iônica superior. De acordo com estudos anteriores em nosso laboratório [117], é esperado uma complexação em etanol de tetra-etil-orto-silicato (TEOS - Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) e ácido cítrico (AC - (HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>C(OH)(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)), de acordo com a seguinte reação:



O processo de complexação envolve os grupos carboxílicos terminais de AC. Pelos resultados de  $^{13}\text{C}$  NMR foi verificado que grupo carboxílico central não é usado durante a formação do complexo Si-AC [117]. Leite et. al. [117] reportou em seus estudos que a complexação de Si (com a formação de Si – O – C) ocorre preferencialmente com grupos carboxílicos terminais de ácido cítrico (AC). Um processo de complexação semelhante é descrito entre Ti – Ba e AC por Kakihana et. al. [37,42] que reforçam as evidências da complexação entre Si e AC durante a formação da cadeia poliéster.

O complexo de Si – AC e o processo de polimerização foram acompanhados por espectroscopia FT – Raman. Figura 4.1 ilustra o espectro do etileno glicol (EG) (a), ácido cítrico (b), TEOS (c), TEOS + AC (razão molar 1:2) reagindo à 80°C por várias horas (d), e TEOS + AC + EG (em razão molar de 1:2:4) reagindo à 80°C por várias horas (e). Ambos, a formação do complexo AC – Si e a polimerização devem envolver os grupos carboxílicos do ácido cítrico. Por essa razão toda a análise experimental de FT – Raman será concentrada no espectro relativo a estes grupos (comprimento de onda entre 1800 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

O espectro do ácido cítrico (AC) (Figura 4.1b) apresenta dois picos intensos em 1736 e 1692 e um pico fraco e largo em 1634  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos aos grupos carboxílicos (- COOH) [119]. Os dois picos fortes e agudos (1736 – 1692  $\text{cm}^{-1}$ ) podem ser atribuídos ao modo de estiramento central do carbonila (C = O) e ao modo de estiramento terminal carbonila (C = O), respectivamente. O pico fraco e agudo em 1634  $\text{cm}^{-1}$  é característico da vibração de estiramento do grupo carboxílico relativo a forte ligação intramolecular do hidrogênio [119]. No entanto, o pico fraco não é adequado para avaliar a reação entre Si e os grupos carboxílicos, mas pode ser usado para identificar modificações na ligação intramolecular do hidrogênio depois da formação do complexo. Modificações nos picos terminais e centrais (esquema 1 na Figura 4.1) podem indicar a formação do complexo Si – AC e do gel polimérico. O ponto importante neste espectro é a ausência de bandas características de etileno glicol e TEOS.

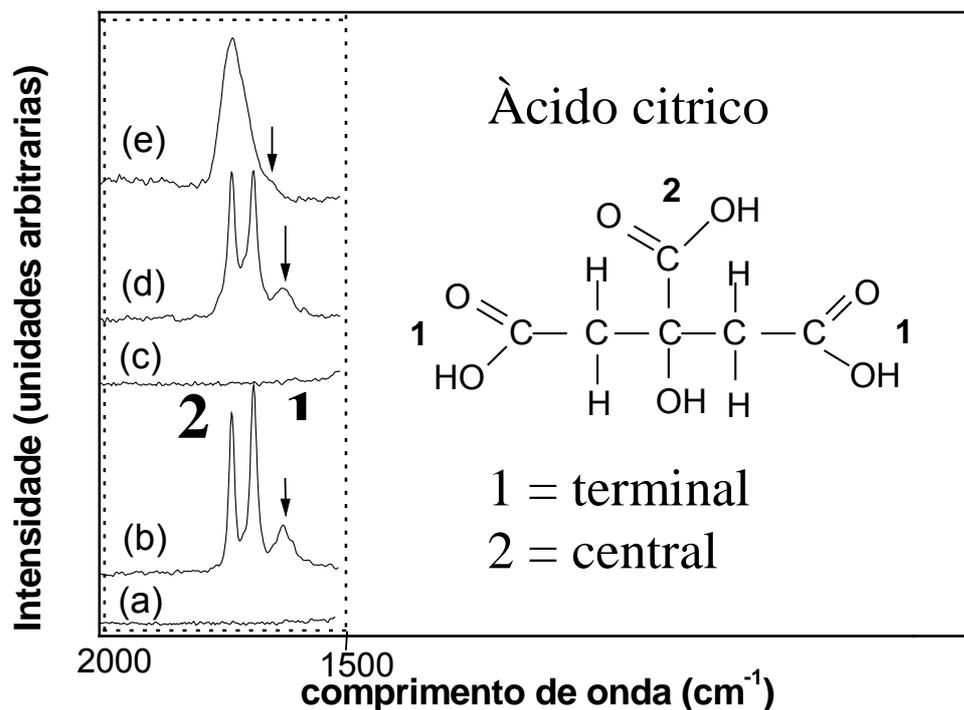


Figura 4.1 – Espectro FT – Raman dos sistemas investigados com (a) etileno glicol, (b) ácido cítrico, (c) TEOS, (d) TEOS/ácido cítrico, e (e) TEOS/ácido cítrico/etileno glicol.

Depois da reação entre TEOS e AC, é observado modificações nos picos próximos a 1692 e 1634  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.1d). É notado que o pico em 1692  $\text{cm}^{-1}$  torna-se menos intenso referente ao pico 1732  $\text{cm}^{-1}$  e que o pico em 1634  $\text{cm}^{-1}$  apresenta-se mais largo. O decréscimo na intensidade do pico carbonila (C = O) relativo ao modo de estiramento terminal é um forte indicativo da formação de ligação entre Si e O. Não significa que a substituição dos grupos terminais e centrais (-COOH) no Raman em relação ao ácido cítrico, seja observado após a reação entre TEOS e AC. Este resultado sugere que a formação da ligação Si – O – C não promove o enfraquecimento da forte ligação entre os átomos C e O e do grupo C = O. Outros indicativos de modificações na formação do complexo Si – AC, é relativo ao pico de interação entre grupos carboxílicos. A modificação na ligação intramolecular do hidrogênio depois da formação do complexo Si – AC é natural.

Os resultados obtidos pela análise de FT – Raman das amostras de TEOS + AC + EG podem ser observadas na Figura 4.1e. Pode-se notar que os três picos intensos associados com grupos carboxílico (C = O) do complexo AC – Si e AC foram transformados em um pico amplo centrado em  $1732\text{ cm}^{-1}$  e um ombro localizado em  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Esses resultados confirmam a reação entre o complexo Si – AC e etileno glicol. A formação de um único pico amplo observado após a reação de polimerização, deve ser um indicativo da formação de um polímero. O ombro centrado em  $1660\text{ cm}^{-1}$  pode ser associado com ligações intramoleculares de hidrogênio entre os grupos carboxílicos. As modificações do espectro Raman observado para este pico, sugere a modificação na interação intramolecular depois da reação de polimerização.

Deste modo, o grupo carboxílico pode ser usado na reação subsequente com EG, em que resulta numa rede polimérica através de uma reação de poliestrificação. A Figura 4.2 ilustra as estruturas dos polímeros originadas da reação do complexo Si-AC com EG (Figura 4.2a) AC com EG (Figura 1b). Essas estruturas foram determinadas por cálculos quânticos semi-empíricos usando o método AM-1 [120] e por espectroscopia de NMR [117]. Baseado na estrutura do complexo Si-AC e na estequiometria (calculada a partir da molécula da Figura 4.2, com auxílio das equações 3.1-3.3 descritas detalhes no Capítulo II).

Assim, utilizando os mesmos procedimentos descritos anteriormente (Capítulo II – Experimental e por Souza et al. [118] o polieletrólito híbrido orgânico-inorgânico monofásico foi sintetizado por um processo sol-gel não hidrolítico. Os polímeros híbridos monofásicos (denotado como SPHP) e os polímeros com excesso de AC e EG (denotados como TPHP), foram obtidos. A Figura 4.3 ilustra as curvas de DSC dos polímeros sintetizados. Pôde ser observado que o SPHP mostra somente uma transição típica de Tg, próximos a  $-67^{\circ}\text{C}$ , confirmando a síntese de polímeros amorfos monofásicos. Por outro lado, o polímero TPHP apresentou dois valores de Tg, suportando a presença de duas fases vítreas.

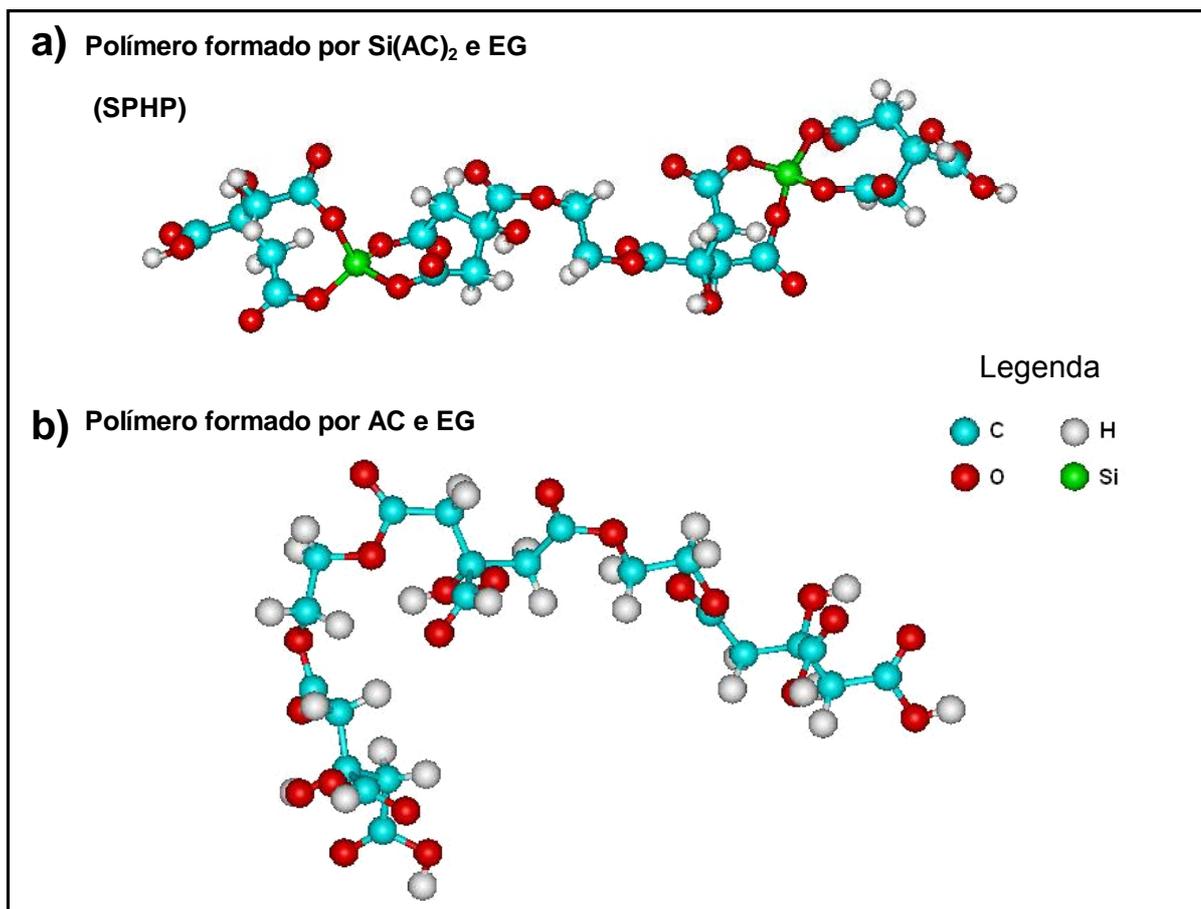


Figura 4.2 Modelo das estruturas dos polímeros originadas da reação entre complexo Si-AC com EG (a) provável estrutura para o híbrido monofásico SPHP (com e sem nanopartículas) e (b) com AC com EG provável fase adicional encontrada no híbrido TPHP (com e sem nanopartículas).

O primeiro Tg ( $-58^{\circ}\text{C}$ ) que pode ser atribuído ao polímero híbrido e o segundo Tg ( $3^{\circ}\text{C}$ ) deve ser relacionado ao poliéster formado devido a reação de AC e EG, resultando num polímero orgânico. É importante mostrar a ausência de uma transição de cristalização ou fusão, forte indicativo de que ambos os polímeros são amorfos no alcance de temperatura entre  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ . A ausência de cristalinidade foi também observada em ambas as amostras em temperatura ambiente por análise de difração de raios-X, confirmando as análises de DSC.

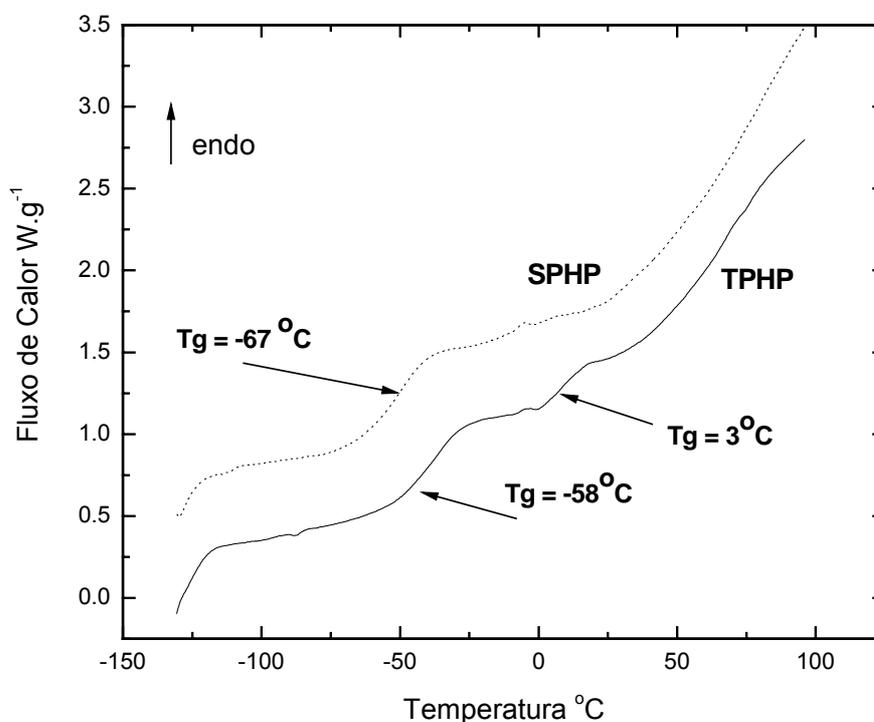


Figura 4.3 Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos sistemas poliméricos SPHP (monofásico) e TPHP (com duas fases).

Os sistemas SPHP (monofásicos) e TPHP (bifásicos) apresentam valores de condutividade iônica em temperatura ambiente de  $1,4 \times 10^{-5}$  e  $7,6 \times 10^{-6}$  S/cm, respectivamente. De acordo com esses resultados, pode-se observar que a presença da segunda fase modifica a condutividade iônica do material TPHP, resultando num material com menor condutividade de  $\text{Li}^+$  comparado ao sistema SPHP. A condutividade obtida para o material monofásico (SPHP) foi maior do que usualmente reportado para polieletrólitos híbridos ou orgânicos [45]. Tais resultados são muito interessantes e são compatíveis com nossas expectativas iniciais. Entretanto, a parte mais notável dos resultados está relacionada ao comportamento Arrhenius observado para a temperatura absoluta da condutividade iônica em temperaturas maiores que  $T_g$ , discutido em maiores detalhes na seção seguinte.

Neste projeto e em trabalhos anteriores vários estudos foram realizados com intuito de alcançar reprodutibilidade, estabilidade, otimização da quantidade de sal iônico ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e nanopartículas ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ ). Esses estudos foram sempre realizados de maneira comparativa entre os polieletrólitos sintetizados com excesso de ácido cítrico (AC)/ etileno glicol (EG) que possuem duas fases amorfas e os polieletrólitos de uma única fase amorfa obtidas a partir do cálculo estequiométrico feito com o modelo de matriz mais provável para esse sistema, ilustrada na Figura 4.2(a). Na Tabela 4.1 podemos observar alguns dos resultados mais importantes obtidos neste projeto e em trabalhos anteriores. Os valores de  $T_g$  em função da concentração de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  não mudam significativamente quando a quantidade de sal iônico é dobrada, ou seja, os sistemas SPHP com 5 e 10% de Li aparentemente apresentam os mesmo valores, assim como para os sistemas TPHP. Já a relação entre os sistemas SPHP e TPHP é de mais de  $10^\circ\text{C}$  em ambas as concentrações, sendo que o sistema SPHP tem valores maiores se compararmos o valor de  $T_g$  para a mesma fase amorfa. De imediato, esse resultado nos induz a pensar que a melhora observada nas propriedades do SPHP está relacionada ao valor de  $T_g$ , o qual pode contribuir mais efetivamente na mobilidade da matriz polimérica híbrido, em princípio o responsável pela mobilidade do íon ( $\text{Li}^+$ ) em polímeros condutores.

Entretanto, mais adiante serão discutidos em detalhes os sistemas desenvolvidos neste projeto e em trabalhos anteriores, que apresentaram uma certa peculiaridade no mecanismo de transporte de íons, onde a mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  são totalmente independentes da relaxação ou mobilidade da matriz hospedeira, como observado nos sistemas mais tradicionalmente estudados.

Tabela 4.1: Nomenclatura, valores de  $T_g$  e valores de condutividade ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) nos sistemas estudados em nosso grupo até 2006.

Sistemas	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup> em OBS	
		$T = 25^\circ\text{C}$	
TPHP + 5%Li	-53	$3,9 \times 10^{-6}$	AC/EG excesso
TPHP + 10%Li	-48	$1,36 \times 10^{-5}$	AC/EG excesso
SPHP + 5%Li	-49	$7,0 \times 10^{-6}$	-----
SPHP + 10%Li	-51	$1,36 \times 10^{-5}$	-----
TPHP + 5%Li + 10% $\text{SiO}_2$	-46	$3,9 \times 10^{-6}$	AC/EG excesso
TPHP + 10%Li + 10% $\text{SiO}_2$	-41	$7,4 \times 10^{-6}$	AC/EG excesso
SPHP + 5%Li + 10% $\text{SiO}_2$	-40	$1,0 \times 10^{-5}$	-----
SPHP + 10%Li + 10% $\text{SiO}_2$	-37	$6,7 \times 10^{-5}$	-----
SPHP + 5%Li + 5% $\text{SnO}_2$	-35	$5,0 \times 10^{-4}$	-----
SPHP + 10%Li + 10% $\text{SnO}_2$	-30	$6,0 \times 10^{-6}$	-----

TPHP e SPHP (polieletrólito híbrido duas fases e polieletrólito híbrido única fase)

Uma das hipóteses que nos faz acreditar na possibilidade do mecanismo de transporte de íons ser totalmente desvinculado da matriz são os sistemas SPHP e TPHP sintetizados com adição de uma quantidade constante de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SnO}_2$ . Na Tabela 4.1, podemos ver claramente a redução no valor de  $T_g$  (em direção ao zero) e os resultados de condutividade vão no sentido contrário ao esperado para os sistemas poliméricos tradicionais, ou seja, uma redução na mobilidade da cadeia polimérica afeta diretamente os valores de condutividade de forma prejudicial (diminuição de  $\sigma$ ). Porém, como

podemos observar para os sistemas tanto SPHP como TPHP os valores de  $\sigma$  aumentam sensivelmente (mesmo com uma redução de mais de 20°C no Tg) em alguns casos tal como para o sistema SPHP+ 5% SnO<sub>2</sub> ou permanecem praticamente constantes quando as nanopartículas são adicionadas. Contrariando então, os princípios de transporte de íons em polímeros dados por VTF em que a uma dependência direta com a relaxação da cadeia e o movimento dos íons, ou seja, quanto mais negativo é o valor de Tg mais móvel é a matriz, portanto maiores valores de  $\sigma$  são esperados. Mais detalhes sobre o efeito das nanopartículas nos sistemas SPHP e TPHP serão discutidos na próxima seção dedicada a caracterização elétrica.

Outra questão extremamente importante e investigada neste projeto em relação a síntese do SPHP foi se o material resultante era realmente um polímero ou apenas um gel condutor. Usando então a técnica de Cromatografia de permeação em gel – GPC (tendo como padrão PEG – polietileno glicol) analisamos o SPHP e o SPHP + 10% SnO<sub>2</sub> com intuito de saber se as nanopartículas exerciam algum tipo de influência na matriz híbrida, além de modificarem as propriedades elétricas e térmicas.

Os valores de peso molecular médio obtido para o SPHP ( $2,3 \times 10^4$ ) NHP, com 10% em massa de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, ( $3,2 \times 10^4$ ) caracteriza a formação de polímero a partir da síntese proposta. Entretanto, a diferença no valor do peso molecular médio observado entre os híbridos é devido à presença do SnO<sub>2</sub>, indicando a incorporação das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> nas cadeias de polímero.

Assim, o resultado de GPC confirma a expectativa sobre a obtenção de um material polimérico sintetizado pela rota IPC. Além disso, podemos elucidar que as nanopartículas mesmo adicionadas após a reação de polimerização interagem significativamente com a matriz a ponto de modificar o peso molecular, o que está em pleno acordo com os valores de Tg que aumentam sensivelmente (valores menos negativos).

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA (CORRENTE ALTERNADA)

Em estudos anteriores as quantidades de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  foram otimizados para os sistemas TPHP (excesso de AC e EG). Para todos os sistemas foi observado que para quantidades de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  superiores a 10% em massa não há mudanças substanciais nos valores de condutividade iônica. No entanto, acima de 15% em massa de carbonato de lítio o material inicia um processo de redução na condutividade, além de observarmos que o material perde um pouco de sua transparência. Finalmente com 20% em massa sua condutividade cai bruscamente. Em relação a adição de nanopartículas chegou-se também a um valor limite de eficiência de 10% em massa para os sistemas TPHP. Em maiores concentrações, tanto a condutividade do material e a sua transparência caem abruptamente, os sistemas ficam totalmente opacos (brancos). Assim, os resultados discutidos neste trabalho são constantemente comparados aos resultados já divulgados e na maior parte das vezes optamos por ilustrar apenas as análises referentes aos sistemas em que obtemos os melhores resultados (10% em massa de  $\text{Li}^+$  e/ou 10% nanopartículas).

A Figura 4.4 ilustra a condutividade iônica dos polieletrólitos híbridos (TPHP e SPHP) com e sem nanopartículas (quantidade fixa de nanopartículas 10% em massa) em função da concentração de  $\text{Li}^+$ . Os sistemas estudados exibem comportamento semelhante em que a condutividade iônica aumenta linearmente com a adição de maiores quantidade do sal de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Comparativamente, os sistemas SPHP e TPHP sem nanopartículas praticamente apresentam os mesmos valores de  $\sigma$  na ordem de  $10^{-5} \text{ ohm.cm}^{-1}$ . No caso dos sistemas com nanopartículas há uma sensível melhora no valor de  $\sigma$  (6 vezes maior) para o SPHP + 10% Li + 10%  $\text{SiO}_2$  e para o sistema contendo nanopartículas de dióxido de estanho o aumento é de uma ordem de grandeza (SPHP + 5% Li + 10%  $\text{SnO}_2$ ).

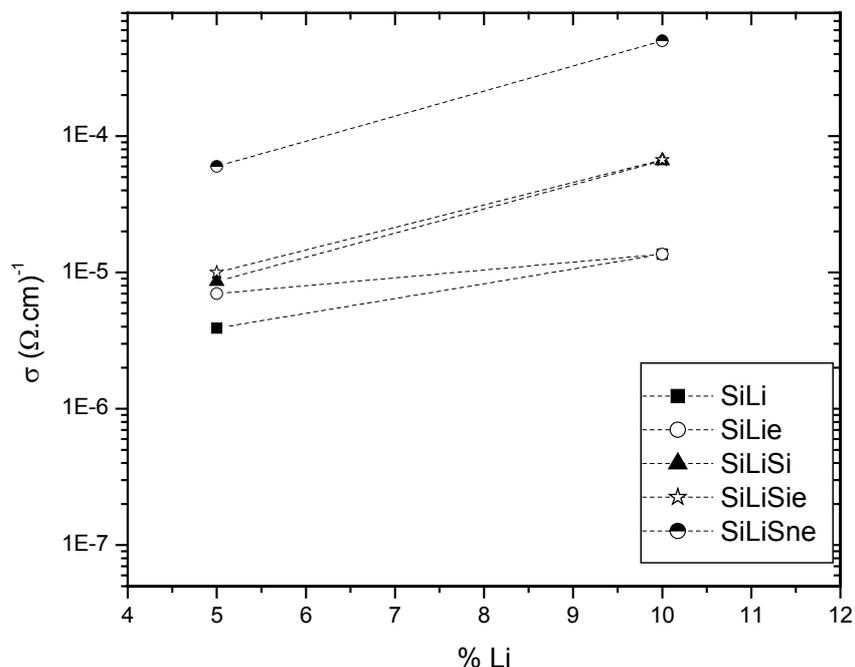


Figura 4.4 Condutividade iônica para os sistemas SPHP e TPHP com e sem nanopartículas em função da concentração de massa de Lítio. A diferença observada entre as matrizes pura e contendo nanopartículas foi semelhante devido ao aspecto ácido das superfícies das nanopartículas  $\text{SiO}_2 / \text{SnO}_2$ .

O efeito das nanopartículas será discutido em mais detalhes posteriormente. Além do melhor valor de  $\sigma$  para o sistema com  $\text{SnO}_2$ , também observamos a melhora nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica e maior transparência. Portanto, os polieletrólitos sintetizados com uma única fase apresentam características promissoras para aplicações em dispositivos eletroquímicos pela sua melhor estabilidade mecânica, transparência e melhor condutividade. Uma característica marcante é a facilidade de manuseio, ao contrário do que observamos para os sistemas com excesso de AC e EG em que os polímeros pareciam “úmidos” ou menos solidificados, os SPHP tem aspecto de plásticos transparentes e flexíveis tanto com ou sem nanopartículas.

Os valores de condutividade iônica em temperatura ambiente para o SPHP e TPHP são aproximadamente  $1,4 \times 10^{-5}$  e  $7,6 \times 10^{-6}$   $\text{ohm.cm}^{-1}$ ,

respectivamente. A presença da segunda fase modifica a condutividade iônica do material TPHP, resultando num material com menor condutividade de  $\text{Li}^+$  comparado ao sistema SPHP. O material monofásico (SPHP), tem maior condutividade do que usualmente reportado para polieletrólitos híbridos ou orgânicos [118]. Tais resultados são muito interessantes e confirmam nossas expectativas iniciais. Entretanto, a parte mais notável destes resultados está relacionado ao comportamento Arrhenius observado para a temperatura de “dependência” da condutividade iônica em temperaturas maiores que  $T_g$ . O comportamento Arrhenius foi observado em ambos os polímeros, como ilustrado na Figura 4.5. Os valores da energia de ativação 0,21 eV e 0,61 eV foram obtidos para SPHP e TPHP, respectivamente. É importante enfatizar que os valores obtidos são típicos de polímeros desacoplados da movimentação de cadeia. O menor valor de energia de ativação para o material SPHP sugere um mecanismo de transporte “fast ion conductor” e é consideravelmente menor quando comparado a eletrólitos poliméricos convencionais, ou polímeros desacoplados do movimento da cadeia. Imrie e co-autores reportaram a energia de ativação de 0,36 eV para polieletrólitos líquido cristalino desacoplado [72].

Esta notável propriedade não é completamente entendida. Portanto, uma explicação pode ser proposta considerando a habilidade de átomos de Si tornar rígida a cadeia do polímero, por meio da qual inibe a formação de uma conformação helicoidal e reduz a coordenação do íon  $\text{Li}^+$  pelos grupos carboxílicos. Como consequência, uma estrutura aberta de poliéster-Si é obtida em que íons Lítio estão livres para se mover. Esta explicação é suportada pela estrutura conformacional obtida pelos cálculos teóricos e ilustrados na Figura 4.2a. Além disso, as curvas de cromatografia (GPC) e os índices de polidispersidade obtidos próximos da unidade sugerem que as cadeias poliméricas híbridas sejam uniformes, o que sustenta as hipóteses destacadas neste contexto. Portanto, torna-se claramente necessário estudos mais incisivos do mecanismo de transporte de íons nessa nova estrutura de polieletrólito híbrido, tal como aqueles apresentados aqui.

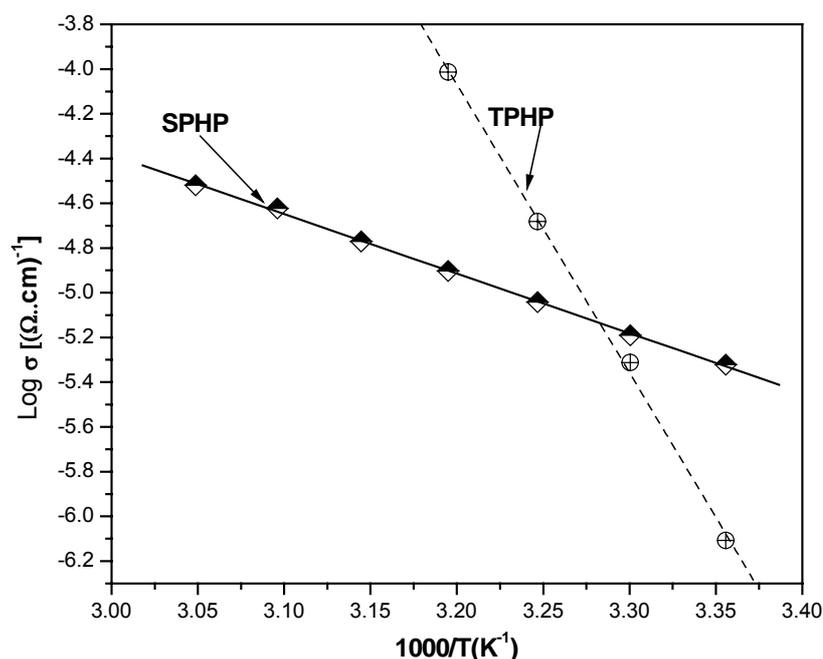


Figura 4.5 Os valores de condutividade iônica em função da temperatura para os sistemas SPHP e TPHP (ambos com 10% em massa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Evidentemente, aqui estão muitas oportunidades para o desenvolvimento de novas sínteses, capazes de otimizar o transporte de íons e melhorar a estabilidade mecânica do eletrólito. Por exemplo, pode ser possível sintetizar polímeros rígidos livres de conformação helicoidal com tamanhos e composições que são mais apropriados para o transporte de íon. Uma alternativa para iniciarmos os estudos e o entendimento do transporte de íons em uma estrutura com tantas peculiaridades como a desenvolvida neste projeto, seria o uso de ferramentas experimentais para entender a dinâmica dos íons tais como, a origem e propriedade de movimentação de íons de longo-alcance e relaxação elétrica. Por exemplo, a análise da dependência da frequência da condutividade pode ser usualmente descrita pela expressão de Jonscher [121,122]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_o \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^n \right] = \sigma_o + A\omega^n, \quad (4.2),$$

onde  $\sigma_o$  é a condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ),  $\omega_p$  é frequência de relaxação característica e  $n$  um expoente fracional. Com o auxílio da Expressão 4.2 podemos verificar alguns aspectos da dinâmica dos íons na estrutura do SPHP, na tentativa de entender e mesmo confirmar a hipótese de um mecanismo peculiar de “saltos” para um sistema polimérico estudado acima de  $T_g$ .

A Figura 4.6 ilustra a curva de  $\log \sigma_{ac}$  em função de  $\log \omega$  para os SPHP (topo) e NHP (abaixo) à temperatura ambiente. A parte da curva que indica alta frequência corresponde ao fenômeno de relaxação do “volume” sendo que essa região está relacionada a  $\sigma_{dc}$ . Os dados experimentais na região de alta frequência foram analisados usando um procedimento de ajuste linear com o auxílio da Equação 4.3. Este ajuste está representado por uma reta na Figura 1(a) e (b). Deste procedimento de ajuste, os parâmetros dos materiais,  $A$ ,  $\sigma_{dc}$  e  $n$  foram obtidos. Estes parâmetros foram usados para calcular a frequência de “saltos” do portador de carga ( $\omega_p$ ) de acordo com o seguinte equação [123-125]:

$$\omega_p = \left( \frac{\sigma_{dc}}{A} \right)^{1/n} \quad (4.3),$$

Para SPHP, os valores de  $A$  e  $n$  são  $10^{-12}$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{rad}^{-n}$ ) e 0,99, enquanto para o NHP os valores foram respectivamente de  $10^{-12}$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{rad}^{-n}$ ) e 0,94. Nenhuma alteração significativa foi observada nos valores dos parâmetros  $A$  e  $n$  independente do tipo de polieletrólito investigado (puro e contendo nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ) [126,127]. Para típicos condutores iônicos, o expoente  $n$  é normalmente menor do que unidade ( $0 < n < 1$ ) [121,122]. Experimentalmente, é esperado que o parâmetro  $A$  não seja termicamente ativado e revele uma dependência de temperatura mais moderada, se comparado aos parâmetros  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$ . Em acordo com a literatura, nenhuma variação significativa com a temperatura foi observada para os parâmetros  $A$

=  $\sigma_{dc}/\omega_p^n$  e  $n$ , calculados para os materiais desenvolvidos neste projeto [123,124,125].

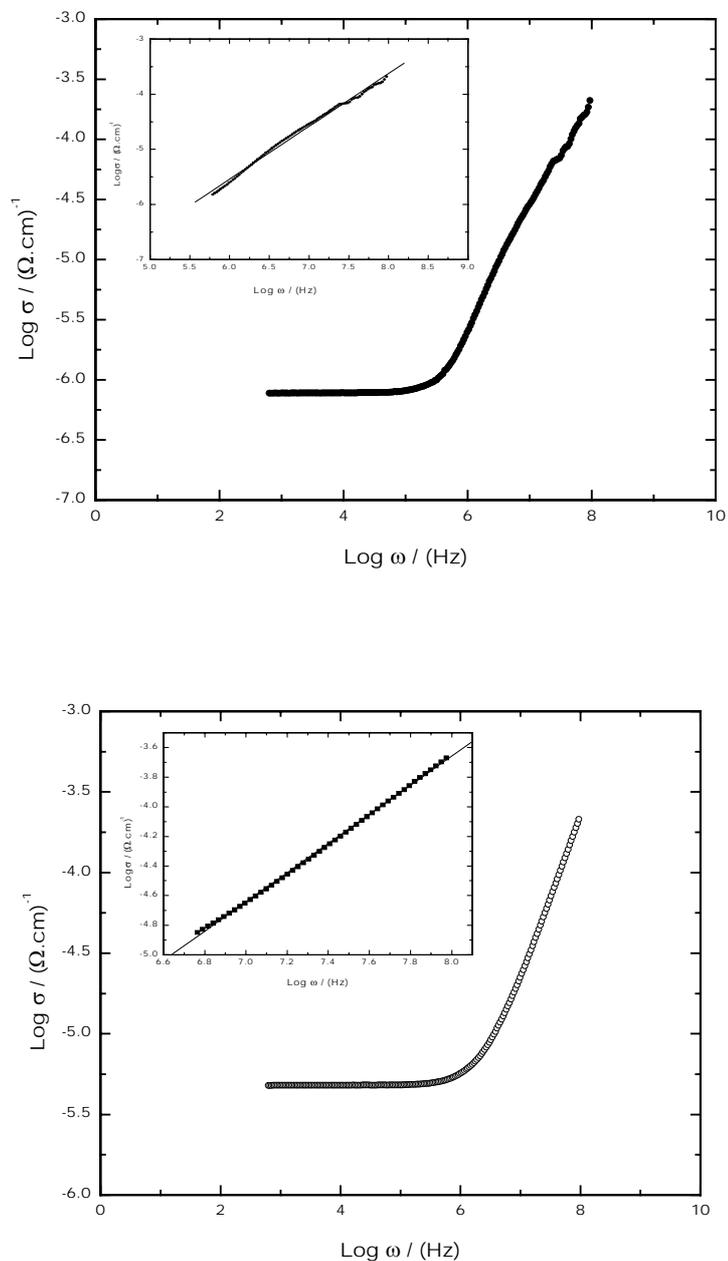


Figura 4.6  $\text{Log } \sigma_{ac}$  em função de  $\text{log } \omega$ , (topo) SPHP com 10% em massa de Li (abaixo) NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . Ambas as curvas tem representado, por uma linha sólida, no canto esquerdo superior os ajustes dos dados experimentais com auxílio da equação 4.3.

Aliados aos valores obtidos de  $n$  muito próximos da unidade,  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  ambos tendo comportamento tipo-Arrhenius em função da variação temperatura (Ilustrado na Figura 4.7), podemos apontar uma implicação física importante no resultado experimental. É importante enfatizar que em todas as amostras estudadas neste projeto foi observado essa dependência tipo Arrhenius de  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  com a temperatura (como pode ser claramente observado na Figura 4.7), esse comportamento pode ser usado para calcular a energia de ativação do íon “hopping” de acordo com a seguinte equação

$$\sigma_{dc}, \omega_p = C_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.4),$$

onde  $C_o$  é o fator pré-exponencial,  $E$  está relacionado a energia de ativação térmica para a condução do íon  $E_{\sigma_{dc}}$  ou a energia de ativação para migração do portador de carga ( $E_{\omega_p}$ ) [125,126] e  $k$  é a constante de Boltzmann.

A Equação 4.4 foi usada pra ajustar os resultados experimentais de  $\sigma_{dc}$  em função de  $T$  e  $\omega_p$  em função de  $T$  ilustrado na Figura 4.7. Os valores de  $E_{\sigma_{dc}}$  e  $E_{\omega_p}$  obtidos desses cálculos estão representados na Tabela 4.2. A partir dos valores estimados de  $E_{\sigma_{dc}}$  e  $E_{\omega_p}$ , podemos obter informações importantes sobre a energia de ativação de condução em função da temperatura de  $\sigma_{dc}$  tal como a possibilidade de saber se há ou não a contribuição de mais um termo na equação relativo á geração de carga [127].

No entanto, os valores de energia de ativação obtidos para  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  foram aproximadamente os mesmos, indicando que a condutividade dispersiva,  $\sigma(\omega)$ , origina da migração de íons. Isto é uma evidência de que a possibilidade da existência de um termo de carga “gerada” ( $E_c = 0$ ) contribuir na energia de ativação (total) para condução do íon pode ser descartada. Portanto, há uma outra contribuição presente na condutividade dispersiva que não tem recebido muita atenção [128,129]. Esta contribuição consiste de uma perda dielétrica quase independente da frequência  $\varepsilon''(\omega) \approx A$ , que corresponde a um termo de dependência quase linear da frequência tal que,  $\sigma(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega) \approx A\omega$  na parte real

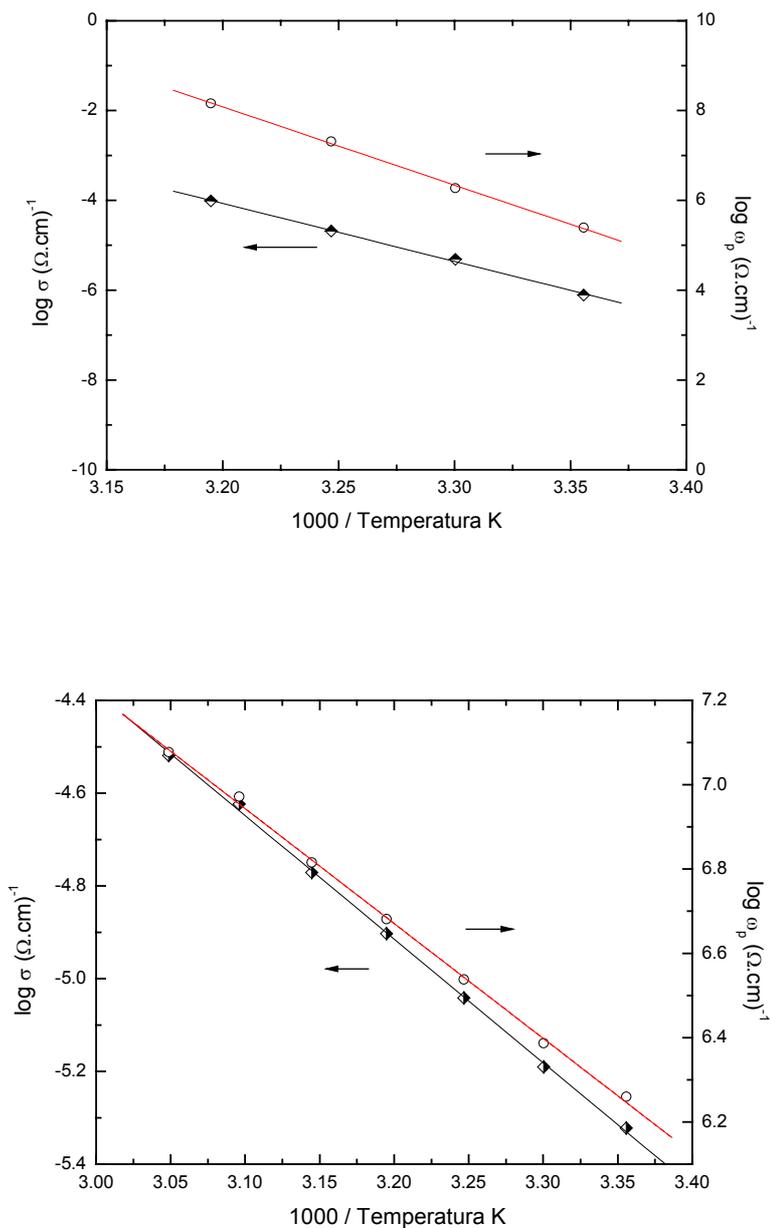


Figura 4.7 Log  $\sigma_{dc}$  (•) e  $\log \omega_p$  (o) como função do inverso da temperatura. (topo) SPHP com 10% em massa de Li (abaixo) NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. A linha representa o ajuste realizado sobre os dados experimentais com o auxílio da equação 4.4.

do complexo de condutividade. Assim, no alcance de temperatura estudado pode-se observar que  $A\omega$  domina a resposta de frequência e não há dependência com a Lei de Forças, resultando em um comportamento conhecido como “Nearly Constant Loss” (NCL), isto é um termo adicional na equação 4.2.

A Figura 4.7 ilustra o  $\log \sigma_{ac}$  em função de  $\log \omega$  em diferentes temperaturas para o sistema NHP, mas para todos os sistemas aqui estudados os comportamentos foram sempre semelhantes. Observamos que a parte da curva que indica alta frequência corresponde ao fenômeno de relaxação do “volume” sendo que essa região está relacionada à  $\sigma_{dc}$  (a condutividade global do sistema). Nesta região, temos o regime NCL caracterizado pela condutividade ac com a dependência quase linear da frequência e uma fraca dependência com a temperatura [130-133]. Esse comportamento é muito peculiar e só é observado em materiais vítreos, nada ainda foi divulgado sobre materiais poliméricos acima de  $T_g$ , o que justifica e confirma a hipótese do material ter um mecanismo de transporte de íons por “saltos” e desacoplado da cadeia polimérica.

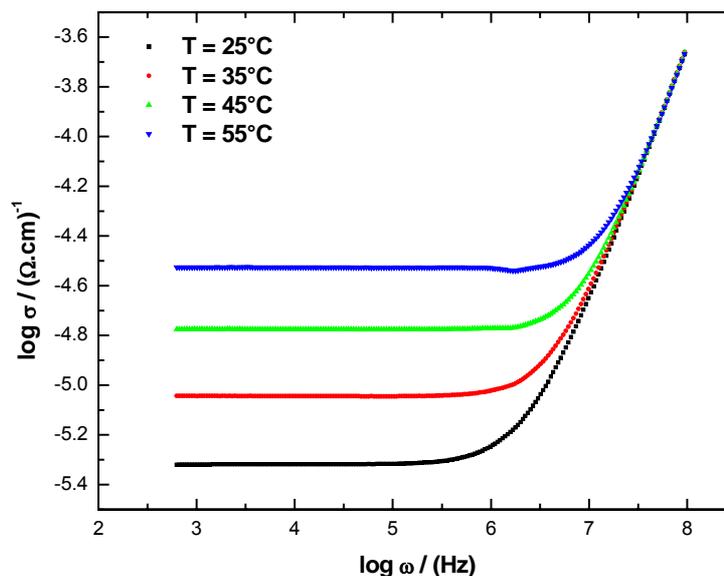


Figura 4.8 Log  $\sigma_{ac}$  em função de log  $\omega$  NHP com 10% em massa de Li e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  em diferentes temperaturas.

Na Tabela 4.2, podemos ressaltar que os valores de energia de ativação dos NHP (com  $\text{SiO}_2$ ) são menores do que para os SPHP (puros). Geralmente, o baixo valor da energia de ativação de condução, bem como a energia de ativação de migração observadas nos nanocompósitos (NHP – baseado em polieletrólito híbrido orgânico-inorgânico) sugerem um mecanismo de transporte de íons “rápidos” e é consideravelmente menor do que comparado aos valores encontrados em eletrólitos poliméricos convencionais. Imrie e co-autores estudando polieletrólitos líquidos cristalinos desacoplados obtiveram uma energia de ativação de 0,36 eV [72].

Tabela 4.2 – Valores de energia de ativação de condução do íon e de migração do portador de carga para os sistemas SPHP e NHP.

Sistema	Energia de Ativação para condução do íon (eV)	Energia de Ativação para migração do portador de carga (eV)
HP	0,6	0,7
NHP	0,22	0,23

O comportamento tipo Arrhenius observado nos SPHP e NHP em temperaturas acima de  $T_g$  são conhecidos por caracterizar um mecanismo de condução desacoplado em polímeros, ou seja, a mobilidade dos íons independe do movimento da matriz. Este comportamento é tipicamente observado em materiais vítreos em que praticamente todo o mecanismo de condução é governado por um comportamento tipo Arrhenius, portanto os íons se movem independentemente da movimentação ou não da matriz [54,127]. Outra importante característica que podemos enfatizar sobre esse comportamento tipo Arrhenius é que, para todos os sistemas estudados neste projeto, os polieletrólitos híbridos puros e com nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ , foi observado um único mecanismo de transporte na faixa de temperatura entre 25 e 60°C. Isto era esperado uma vez que os contra-íons do sistema são fornecidos pela cadeia polimérica híbrida orgânica-inorgânica e o  $\text{Li}^+$  é esperado ser a única espécie móvel através da estrutura do polímero [45].

Quando as nanopartículas são dispersas na matriz, uma redução na energia de ativação (Figura 4.7 NHP com 10%  $\text{SiO}_2$ ) e um aumento na condutividade (NHP com 10%  $\text{SnO}_2$ , Tabela 4.1) ocorrem. Entretanto, os efeitos das partículas cerâmicas foram sempre controversos na literatura em relação a real eficiência nas propriedades elétricas, apenas os relatos de melhoras sensíveis nas propriedades mecânicas e de estabilidade eletroquímicas eram confirmados. Então, alguns autores estudando eletrólitos

baseados em PEO associavam o efeito das nanopartículas às propriedades elétricas, quando eram observadas, a redução nas porções cristalinas existentes. Com o surgimento dessa nova classe de eletrólito em que as espécies móveis são independentes da mobilidade da cadeia, chamados de polieletrólitos, o efeito das nanopartículas não mais podia ser associado à redução de porções cristalinas ou aumento na mobilidade da cadeia. Assim, Bruce et al. [134] estudando sistemas parcialmente desacoplados foram os primeiros a sugerirem como as partículas atuavam neste tipo de eletrólito. As partículas coordenavam com a cadeia polimérica de tal forma que um cilindro ou um túnel se alinhava ao longo do sistema criando um caminho preferencial para as espécies móveis. Esse efeito pode claramente justificar a redução dos obstáculos, bem como a formação de pareamento entre os íons (ânions e cátions, cátions-cadeia), conduzindo à redução na energia que o íon deve superar para se movimentar (energia de ativação), aumento no número de portadores móveis e, finalmente, o aumento nos valores de condutividade iônica.

Assim, esta melhora na condutividade não pode ser associada a mudanças na cristalinidade ou redução das “ilhas” cristalinas observadas em eletrólitos tradicionais, como os baseado em PEO, já que o polieletrólito híbrido obtido neste trabalho é completamente amorfo. O material sendo completamente amorfo devemos também excluir qualquer alteração relacionada à maior mobilidade da cadeia polimérica devido a aumento no valor de  $T_g$  (sentido negativo) causada pela redução da porção cristalina, já que para os sistemas estudados aqui, principalmente com adição de nanopartículas, foi observado um aumento significativo em  $T_g$  reduzindo bruscamente a movimentação da cadeia polimérica. Esse é outro fato relevante que nos conduz a acreditar que o mecanismo de transporte do polieletrólito híbrido desenvolvido neste projeto tem comportamento peculiar acima de  $T_g$ . Afinal, a maior parte dos sistemas estudados na literatura relacionados a eletrólitos à base de polímeros (éteres principalmente) tem seu mecanismo de condução de íons governados estritamente pelo movimento acoplado entre a cadeia e a

espécie móvel. Isto é quanto mais negativo o valor de  $T_g$ , mais mobilidade terá a cadeia e assim mais altos serão os valores de condutividade.

Entretanto, nos sistemas estudados aqui, observamos que independente do aumento no valor de  $T_g$ , redução na mobilidade da cadeia, ocorre o aumento da condutividade, confirmando a hipótese de polieletrólito híbrido desacoplado, isto é, a espécie se move sem que seja necessário a existência de mobilidade por parte da matriz polimérica.

Assim, uma explicação plausível para este aumento na condutividade iônica após a adição de nanopartículas deve ser a interação com a cadeia polimérica (neste caso o nosso suposto contra-íon). De fato, é razoável assumir que os sítios ácidos sobre a superfície das partículas cerâmicas podem competir com os cátions ácidos de lítio para formar complexos com o grupo carboxílico básico da cadeia polimérica. Portanto, as nanopartículas cerâmicas devem estar reduzindo a densidade eletrônica da cadeia polimérica, deste modo, promovendo um caminho preferencial para o transporte de íons ao longo da cadeia nos contornos das partículas cerâmicas. Sob essas condições, um aumento consistente no número de transferência de cátions e na condutividade iônica é esperado [75].

#### *4.1.1 ESTUDO DE ESTABILIDADE SOB DIFERENTES POTENCIAIS*

Outro resultado interessante obtido usando a técnica de espectroscopia de impedância para as amostras SPHP com 5 % de Li (pura e com 5 % de  $\text{SnO}_2$ ) foi observar o comportamento em função da variação de potencial “bias”. O foco do experimento foi analisar os efeitos de degradação nas amostras com o aumento do potencial aplicado. Na Figura 4.9, podemos observar que ambos os sistemas com e sem nanopartículas exibem excelente estabilidade em diferentes potenciais acima de 6 volts. O resultado se torna ainda mais interessante lembrando que os dispositivos tais como baterias recarregáveis de íons  $\text{Li}^+$  e janelas eletrocromáticas necessitam de potenciais entre 3 – 5 volts para o funcionamento. O SPHP sem nanopartículas tem um comportamento

mais suave comparado ao SPHP com nanopartículas em relação à degradação sob diferentes potenciais.

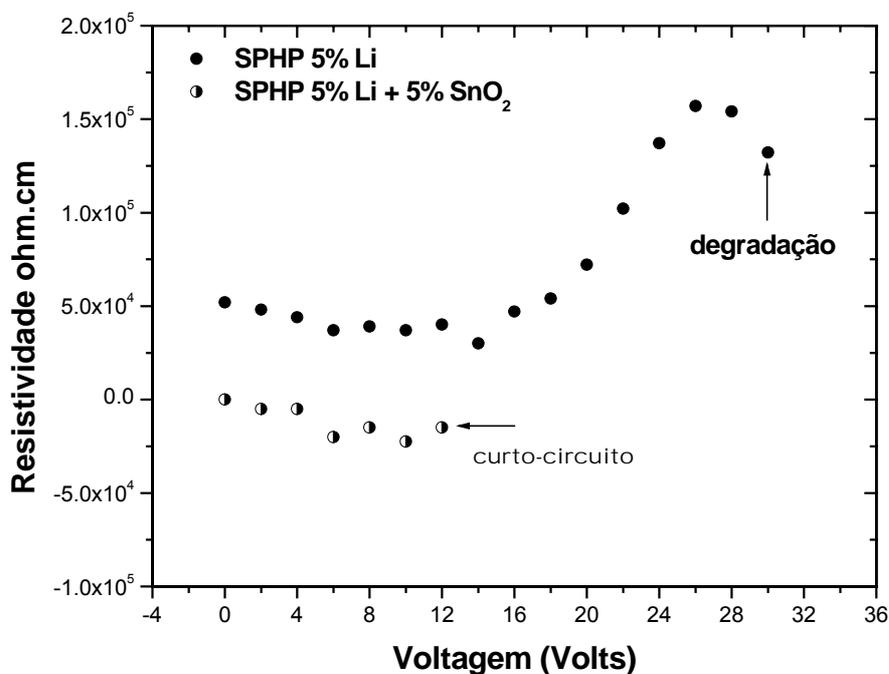


Figura 4.9 Os valores de resistividade em função da voltagem “bias” para os sistemas SPHP puro e com SnO<sub>2</sub> (5% de Lítio e SnO<sub>2</sub>) [135].

O SPHP puro apresenta um comportamento estável de até 12 volts, iniciando um processo lento de degradação e finalmente após 32 volts ocorre a degradação do material (curto circuito no sistema). Já para o SPHP com nanopartículas as respostas sob diferentes potenciais são estáveis até 12 volts e então ocorre curto-circuito no sistema [135]. Porém, deve-se ressaltar que apesar da perda brusca de resposta, no sistema SPHP com nanopartículas, não observamos sinais de degradação da amostra como no material puro, uma possível causa do curto-circuito no sistema pode ser devido a menor espessura. No entanto, os resultados alcançados tornam os sistemas obtidos pela rota IPC ainda mais promissores para aplicações em dispositivos eletroquímicos. Aliados a excelentes propriedades elétricas de condutividade, transparência, fácil síntese e baixo custo, além de seu estado físico sólido, mas

altamente flexível este material tem grande potencial a ser aplicado em dispositivos óticos, tais como dispositivos eletrocromicos. O desempenho e a estabilidade dos polieletrólitos SPHP e NHP foram avaliados em dispositivos eletrocromicos tradicionais e com diferentes configurações, esses resultados estão descritos detalhadamente na seção seguinte.

## *4.2 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS*

### *4.2.1 DISPOSITIVOS EC COM CAMADAS SOL-GEL DE WO<sub>3</sub>*

Os resultados descritos e discutidos nesta seção são uma etapa crucial para checar o comportamento e desempenho do polieletrólito com e sem nanopartículas (SiO<sub>2</sub>), em dispositivos EC tipo baterias. Os dispositivos foram estudados com dimensões de 5 x 10 cm<sup>2</sup> e configurações de vidro/FTO/WO<sub>3</sub>/SPHP ou NHP/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidro e que serão denominados de ECI e ECII, respectivamente. Os componentes desses dispositivos montados e caracterizados, exceto os SPHP e NHP, foram todos desenvolvidos e otimizados pelo Leibniz - INM (Saarbrücken - Alemanha) [12].

A Figura 4.10 ilustra o espectro de transmitância dos dispositivos ECI e ECII em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para diferentes ciclos. O potencial utilizado nos ciclos cronoamperométricos (CA) foi de - 2,0 V, 1min, / + 1,25 V,

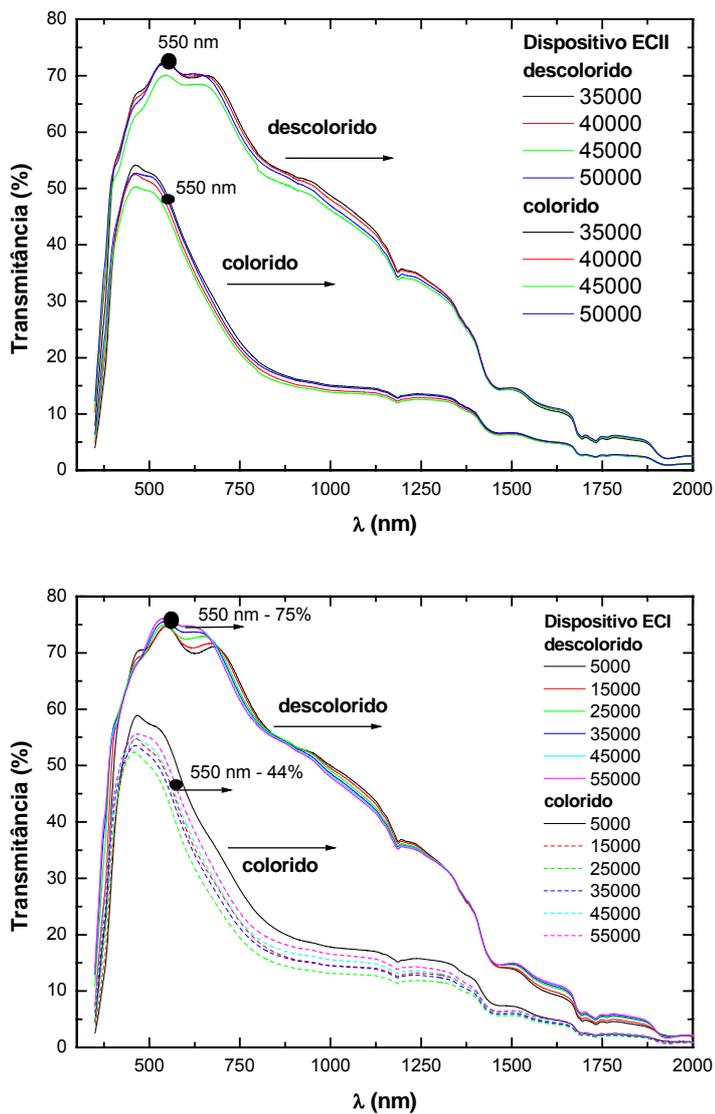


Figura 4.10 Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para diferente ciclos cronoamperométricos, no estado colorido (-2,0V, 60s) e estado descolorido (+1,25V, 60s) para configurações vidro/FTO/ $\text{WO}_3$ /SPHP ou NHP/ $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /FTO/vidro; topo: dispositivo ECI; abaixo dispositivo ECII.

1min (estado colorido e descolorido). A transmitância do estado descolorido ( $T_b = 74\%$ ) permanece praticamente constante durante os 60000 ciclos, para ambos os dispositivos. Por outro lado, observamos um lento aumento na transmitância no estado colorido até 30000 ciclos, que posteriormente permanece constante. Inicialmente, a variação de transmitância  $\Delta T$  é pequena ( $\sim 10\%$ ), aumentando continuamente em torno de 30% e 25% (ECI e ECII), reduzindo ligeiramente. Finalmente, os dispositivos continuam trabalhando em taxa constante do ciclo 40000 a 60000, sem qualquer sinal de degradação aparente ou delaminação do eletrólito.

A evolução da transmitância em função do número de ciclos cronoamperométricos calculados para ambos os estados descolorido ( $T_b$ ) e colorido ( $T_c$ ) (equação 1.1) e a variação de densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550$  nm (equação 3.8), são claramente observadas nas Figuras 4.11 e 4.12. Apesar do valor de  $\Delta T$  ser maior para o dispositivo ECI o decréscimo,

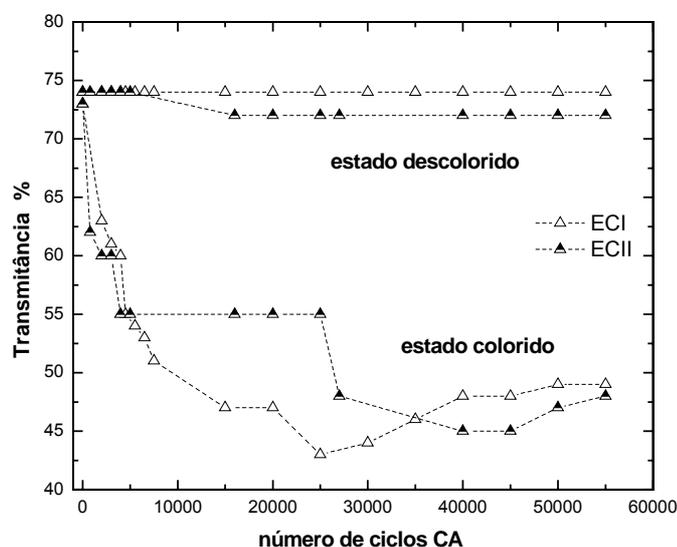


Figura 4.11 Variação de transmitância ( $\lambda = 550$  nm) em função do número de ciclos cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII.

após o ciclo 30000, na curva  $T_c$  para o dispositivo ECII é sensivelmente mais lento e menor. Aspecto semelhante é observado na curva de  $\Delta OD$  em função do número de ciclos, Figura 4.12, o dispositivo ECII aparentemente reduz ligeiramente mais lento. Inicialmente,  $\Delta OD$  é pequeno (entre 0 - 15) para os 10000 primeiros ciclos e aumenta continuamente para 24 e 17 (ECI e ECII) no ciclo 25000. Após o ciclo 25000 o dispositivo ECI inicia um ligeira redução ( $\sim 0,19$ ), enquanto o ECII aumenta para 0,20 e finalmente ambos permanecem praticamente constantes nos ciclos seguintes ( $> 60000$ ). Essa ligeira queda em  $T_c$  e  $\Delta OD$  provavelmente é devido a redução na quantidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) para ECI, após o ciclo 25000 onde  $T_c$  é máximo para ambos. Já para o dispositivo ECII observa-se um ligeiro aumento na quantidade  $Q_{in}$ , como ilustrado na Figura 4.13.

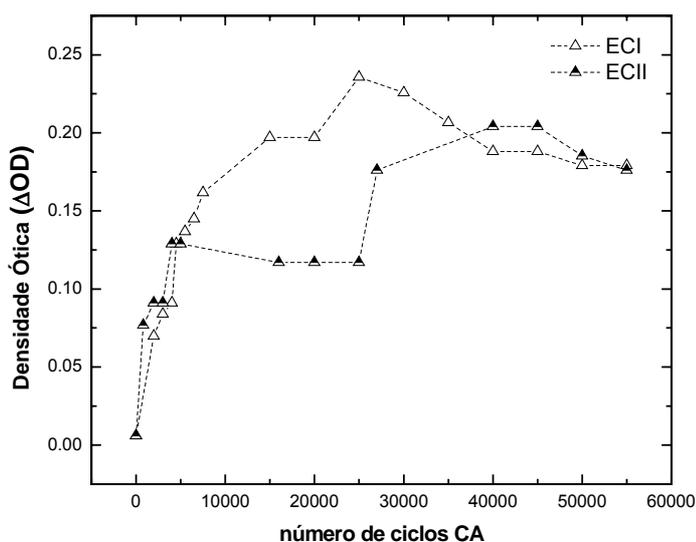


Figura 4.12 Variação da densidade óptica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550$  nm em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII.

Os valores de  $Q_{in}$  para ECI e ECII são de aproximadamente 5 e 4  $mC/cm^2$ , esses resultados são muito semelhantes aos que vêm sendo obtidos pelo INM[112,115] nos últimos anos, independente do eletrólito utilizado os dispositivos apresentam as mesmas oscilações de parâmetros, ou seja, aumentam e diminuem seu desempenho a partir de determinado número de

ciclos (25000 ciclos), ver Tabela 2.2. Sun et al. [12] recentemente, estudando dispositivo de mesma configuração e dimensão com eletrólito híbrido compósito, e potenciais (-2,0V, 120s / + 2,0V, 120s), obteve valores de  $Q_{in} \sim 4.1 \text{ mC/cm}^2$  para o 1º ciclo,  $8 \text{ mC/cm}^2$  do ciclo 2000 ao 25000, e então reduzindo rapidamente para  $4.4 \text{ mC/cm}^2$  (até o ciclo 42000). Os valores de carga intercalada são compatíveis com a capacidade máxima de estocagem de íons da camada de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  medidas com eletrólitos líquidos, mas muito menor do que para as camadas de  $\text{WO}_3$  ( $\sim 18 \text{ mC/cm}^2$ ).

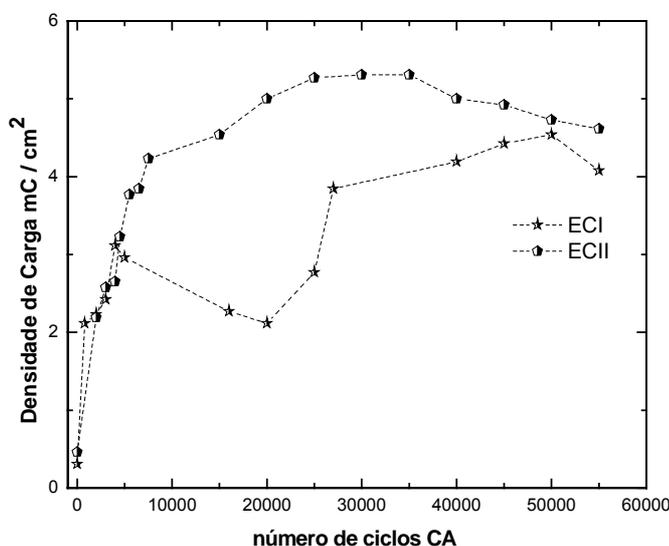


Figura 4.13 Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s), para os dispositivos ECI e ECII.

O baixo valor de densidade de carga intercalada pode ser um dos motivos pelos quais não observamos coloração mais intensa dos dispositivos, ou seja, variações de transmitância maiores. No entanto, o potencial utilizado para avaliar o desempenho dos componentes SPHP e NHP, nos respectivos dispositivos ECI e ECII, foi de -2.0V, 60s / + 1.25V, 60s. Apesar do menor (metade do tempo utilizado por Sun et al.[12]) tempo de inserção/extração utilizado (provavelmente um dos motivos pelos quais os valores de  $Q_{in}$  foram baixos), os valores de  $Q_{in}$  são muito semelhantes aos obtidos pelo INM [103,115].

Uma das hipóteses para explicar os baixos valores de  $Q_{in}$  seria o efeito cinético de intercalação/deintercalação de carga. Os polieletrólitos foram utilizados nos dispositivos EC com aproximadamente 1mm de espessura que pode ser causa de alta resistividade, baixa mobilidade de íons  $Li^+$  e o tamanho do dispositivo testado ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ).

Isso nos motivou a construir dispositivos com a mesma configuração variando apenas o estado físico dos polieletrólitos sem nanopartículas (SPHP), ou seja, em gel e líquido aumentando também o tempo de trabalho de 60 para 120s. Deste modo avaliamos o efeito do tempo de inserção/extração e o efeito cinético, nos eletrólitos líquidos e gel onde a carga tem maior mobilidade do que nos eletrólitos sólidos. Os dispositivos foram identificados por ECIII com polieletrólito em gel e ECIV com polieletrólito líquido, testados nas seguintes condições: -2,0 V, 120s / +1,25 V, 120s.

A evolução da transmitância em função do número de ciclos ( $T_b$ ), ( $T_c$ ) (equação 1.1) e ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550 \text{ nm}$  (equação 3.8), pode ser observada nas Figuras 4.14 e 4.15. Durante o processo de injeção dos polieletrólitos nos dispositivos ECIII e ECIV, observou-se a presença de pequenas bolhas espalhadas por toda área. Os dispositivos permaneceram funcionando aparentemente estável até o ciclo 1000, posteriormente iniciou-se uma redução contínua em  $T_b$ ,  $T_c$  e  $\Delta OD$  e no ciclo 4000 as amostras estavam completamente degradadas, claramente observadas na Figura 4.16. No entanto,  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_b - T_c$ ) e  $\Delta OD$  aumentam continuamente atingindo os valores máximos de 42 e 33% e 0,4 – 0,28 no ciclo 1000, para ECIII e ECIV, respectivamente. O dispositivo ECIII apresentou maior coloração (azul) do que o ECIV, como esperado e já intensamente reportado na literatura para dispositivos que utilizam polieletrólitos líquidos.

Porém, após o ciclo 300 junto com o aumento de  $\Delta T$ ,  $\Delta OD$  e  $Q_{in}$  inicia um processo de degradação das propriedades do sistema, ou seja, com o aumento de bolhas nos dispositivos pode ocorrer a geração de Hidrogênio livre que cooperam ativamente nos processos de degradação. Portanto, como reportado intensamente na literatura, não é recomendado o uso de eletrólitos líquidos, apesar dos resultados obtidos serem relativamente melhores, o tempo

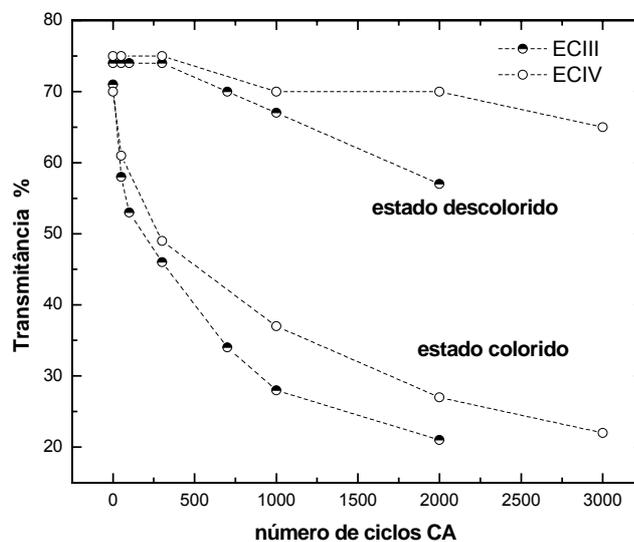


Figura 4.14 Variação de transmitância ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) em função do número de ciclos de cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-2,0V, 120s / +1,25.0V, 120s), para os dispositivos ECIII (montando com SPHP líquido) e ECIV (montando com gel de SPHP).

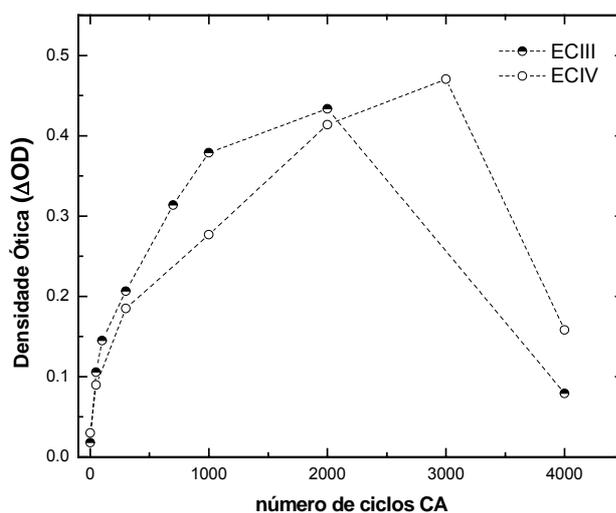


Figura 4.15 Variação da densidade óptica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550 \text{ nm}$  em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 120s / +1,25V, 120s), para os dispositivos ECIII e ECIV.

de vida é significativamente reduzido (devido aos sérios problemas de interface entre os componentes, altamente reativos) além é claro dos problemas ambientais.



Figura 4.16 Foto dos dispositivos ECI (topo) e ECII (abaixo) após 4000 ciclos (-2,0V, 120s / +1,25V, 120s) em estado completo de degradação.

De acordo, com os resultados observados nos primeiros 1000 ciclos a cinética de inserção/extração é mais rápida para os dispositivos ECIII e ECIV do que para os ECI e II, assim como a quantidade de  $Q_{in}$ . Observa-se um aumento abrupto das propriedades desses dispositivos nos 300 primeiros ciclos, em seguida há uma redução de 5% em  $T_b$  que se mantém estável até o ciclo 1000. Então inicia-se a degradação dos dispositivos, também abrupta, e no ciclo 4000 ambos cessam o funcionamento, Figura 4.16. Assim como sugerido, um tempo maior de inserção/extração gera uma quantidade maior de  $Q_{in}$  (Figura 4.17), conseqüentemente uma coloração (neste caso, azul) mais profunda.

Uma outra forma de se observar os resultados de transmitância e densidade de carga inserida e extraída é pela evolução da transmitância normalizada  $T/T_b$  em função do tempo (min). As medidas foram realizadas no ciclo 1000 para todos os dispositivos (ECI, II, III e IV) nas mesmas condições dos ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 60s / + 1,25V, 60s), ilustrados na Figura 4.18 e 4.19.

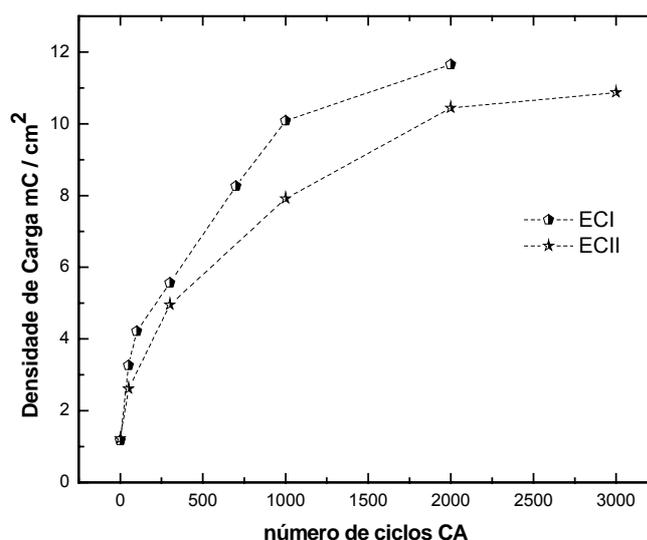


Figura 4.17 Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2,0V, 120s / +1,25V, 120s), para os dispositivos ECIII e ECIV.

No caso, dos dispositivos ECI e ECII (Figura 4.18, abaixo), a transmitância do estado colorido após 1000 ciclos é maior para ECII e a cinética de extração é mais rápida. E como já observado nos resultados anteriores (Figura 4.14) os maiores valores de transmitância no estado colorido se deve ao número de carga inserida relativamente maior de ECII em relação a ECI, estes resultados estão claramente ilustrados na Figura 4.18 (topo). E comparando os resultados com os dispositivos ECII e ECIV observamos claramente a importância do tempo de inserção de carga nas propriedades em dispositivos deste gênero. Na Figura 4.19 (abaixo), observamos também após 1000 ciclos o desempenho superior do dispositivo ECIII (montado com SPHP no estado líquido) em relação aos outros

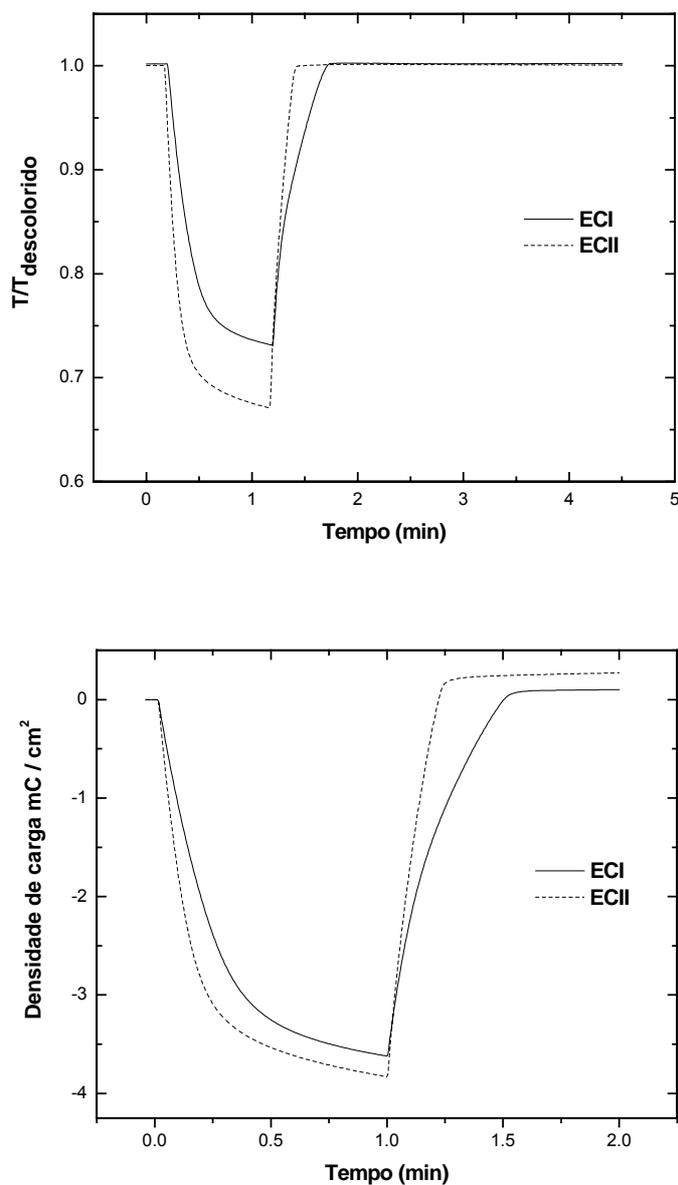


Figura 4.18 (topo): Evolução da variação de transmitância,  $T/T_b$ , em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550$  nm durante o ciclo 1000 (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s); (abaixo): Evolução da densidade de carga em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550$  nm durante o ciclo 1000 (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s) para os dispositivos ECI e ECII.

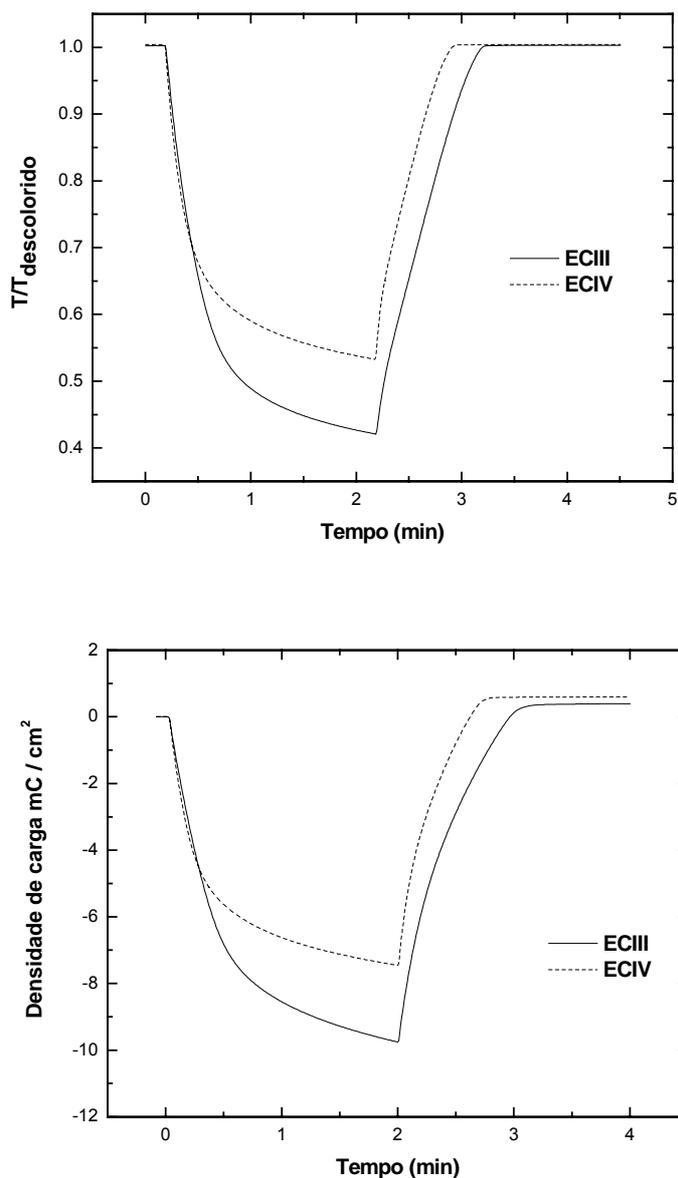


Figura 4.19 (topo): Evolução da variação de transmitância,  $T/T_b$ , em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550$  nm durante o ciclo 1000 (-2,0V, 120s / +1,25V, 120s); (abaixo): Evolução da densidade de carga em função do tempo (min) medidos em  $\lambda = 550$  nm durante o ciclo 1000 (-2,0V, 120s / +1,25V, 120s) para os dispositivos ECIII e ECIV.

dispositivos. E a hipótese de que o tempo é um dos fatores cruciais nos valores de  $Q_{in}$  está ilustrado na Figura 4.19 (topo). O valor de densidade de carga para o dispositivo ECIII foi praticamente o dobro do obtido para os dispositivos com SPHP no estado sólido. O ECIV que foi montado com gel de SPHP foi obtido um valor sensivelmente menor mas ainda maior do que para os ECI e ECII.

A partir desses resultados outra alternativa foi testar a mesma configuração (SPHP sólido) com um maior tempo de inserção/extração para avaliar o fator tempo nos valores de  $T_c$  e  $Q_{in}$  em dispositivos EC sólidos. O ECV foi avaliado nas seguintes condições: +1,5V, 120s/-1,5V, 120s. Observamos que o material apresenta realmente uma quantidade de carga intercalada maior do que para os dispositivos ECI e ECII, também montados com polieletrólito sólido, Figura 4.20. Os valores de  $T_c$  e  $\Delta OD$  (40% e 0.25) aumentam nos 15000 primeiros ciclos, posteriormente iniciou uma redução nos parâmetros e no ciclo 26000 o dispositivo cessa o funcionamento, Figura 4.21 e 4.22. O dispositivo ECV depois dos 26000 ciclos está totalmente degradado (polieletrólito e eletrodos), sugerindo problemas de interface entre os componentes. Apesar dos valores de  $T_c$  e  $\Delta OD$  serem maiores, comparados aos dispositivos ECI e ECII, a variação de transmitância não foi tão superior, pois concomitantemente ao aumento no valor de  $T_c$  houve uma redução em  $T_b$  o que não foi observado nos dispositivos ECI e ECII (Figura 4.11 e 4.21).

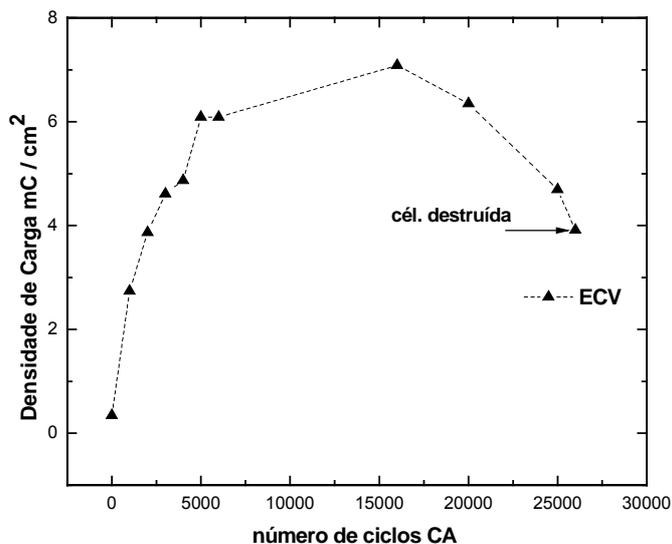


Figura 4.20 Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-1,5V, 120s / +1,5V, 120s), para os dispositivos ECV.

Outro resultado igualmente importante, é a eficiência de coloração (C.E.) também determinada usando os resultados de ciclos cronoamperométricos e calculados, de acordo com a equação 3.9, para todos os dispositivos (Figura 4.23).

Para os dispositivos montados com o polieletrólito sólido observamos um aumento contínuo nos primeiros 25000 ciclos, e em seguida permanecem praticamente constantes (C.E.  $\approx 40 \text{ cm}^2/\text{C}$  para ECI, ECII e C.E.  $\approx 35 \text{ cm}^2/\text{C}$  para ECV), Figura 4.23 (Topo). No caso, dos dispositivos ECIII e ECIV observamos um comportamento semelhante aos resultados anteriores, um aumento abrupto nos primeiros 1000 ciclos (C.E.  $\approx 40 \text{ cm}^2/\text{C}$ ), Figura 4.23 (abaixo), e em seguida uma queda drástica e a degradação completa dos sistemas. Os valores de C.E. para ECI e ECII são maiores comparados tanto aos dispositivos estudados neste projeto (considerando os ciclos onde não ocorre qualquer alteração das propriedades) e nos recentes trabalhos reportados pelo grupo INM [103,115]. Estes resultados indicam que não ocorre

mudança no mecanismo de troca de carga e que as variações em  $\Delta T$  e  $\Delta OD$  são essencialmente cinéticas.

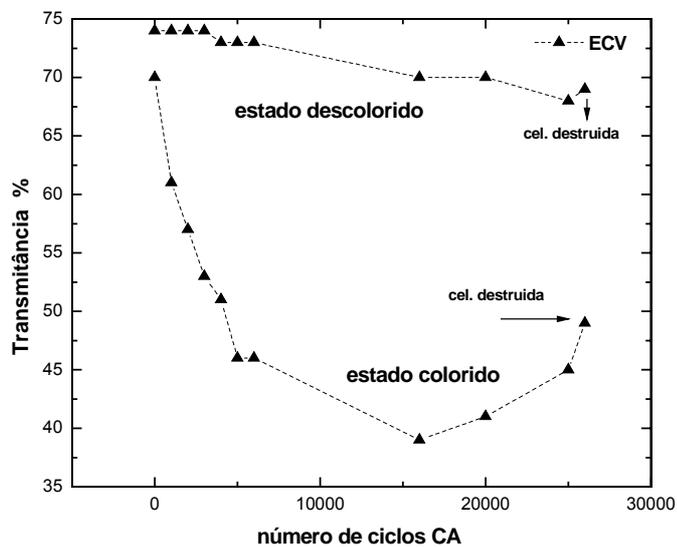


Figura 4.21 Variação de transmitância ( $\lambda = 550$  nm) em função do número de ciclos cronoamperométricos, estado colorido ( $T_c$ ) e estado descolorido ( $T_b$ ) (-1,5V, 120s / +1,5.0V, 120s), para o dispositivo ECV.

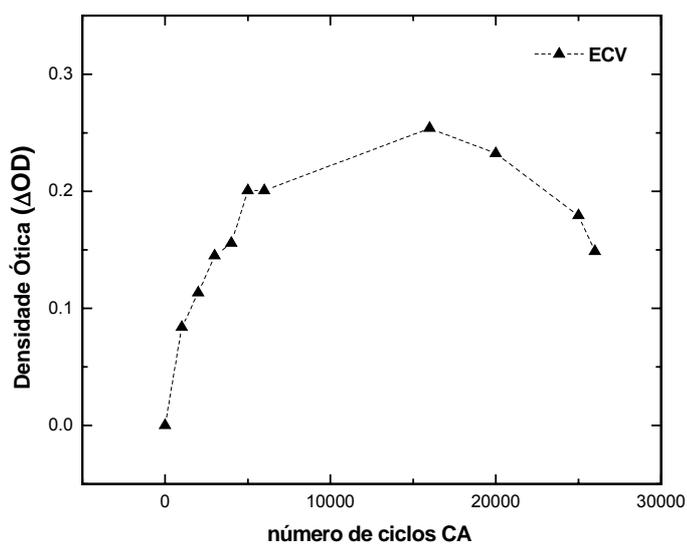


Figura 4.22 Variação da densidade ótica ( $\Delta OD$ ) em  $\lambda = 550$  nm em função do número de ciclos cronoamperométricos (-1,5V, 120s / +1,5V, 120s), para o dispositivo ECV.

Já para os dispositivos ECIII, ECIV, a causa foi a degradação dos eletrólitos e para ECV foi o conjunto eletrólito/eletrodo.

De acordo com esses resultados, comparando os dispositivos montados com o polieletrólito no estado líquido e sólido, supomos que os valores de  $T_c$  estão intimamente ligados a fatores cinéticos que são mais lento em sólidos, tal como o tempo utilizado para inserção de um número maior de carga foi insuficiente. Com o intuito de confirmar essa hipótese, após os 60000 ciclos os dispositivos ECI e ECII foram submetidos a medidas de cronopotenciometria acoplada ao espectrofotômetro para acompanhar a variação de transmitância e densidade de carga dos sistemas. Os testes foram realizados com potenciais de segurança ( $\pm 2,5$  V, 60 min e densidade de corrente de  $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) para evitar a destruição dos dispositivos.

Baseado na Figura 4.24 podemos ver claramente a evolução da transmitância e da densidade de carga no estado colorido, observamos um aumento contínuo nos valores até atingirem valores máximos de  $T_c = 20\%$  e densidade de carga de  $\sim 12 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . O mesmo podemos observar para o estado descolorido, a extração total de cargas recuperando completamente o valor exibido durante os mais de 60000 ciclos de funcionamento ( $T_b \sim 74\%$  e densidade carga  $\sim 12 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ). Os valores de densidade ótica ( $\Delta\text{OD} \sim 0.56$ ), eficiência de coloração (C.E.  $\sim 47 \text{ cm}^2/\text{C}$ ) e variação de transmitância ( $\Delta T \sim 54\%$ ) foram muito expressivos e superiores aos observados para o mesmo sistema montados com diferentes eletrólitos (exceto  $\Delta T$ ), ver Tabela 2.2. Ainda observando os resultados da Figura 4.24 podemos ressaltar que os potenciais utilizados para avaliar os dispositivos em todos os experimentos foram suficientes ( $-2,0\text{V}$ , 60s /  $+1,25\text{V}$ , 60s) para obtermos valores excelentes de todos os parâmetros. No entanto, podemos assegurar que o fator limitante para não obtermos maiores valores de variação de transmitância e mesmo  $Q_{in}$  foi estritamente cinético (tempo de inserção de carga). Essas medidas foram realizadas para todos os dispositivos montados com eletrólitos sólidos e comportamento observado foi semelhante, por isso optamos por ilustrar apenas os resultados de ECI.

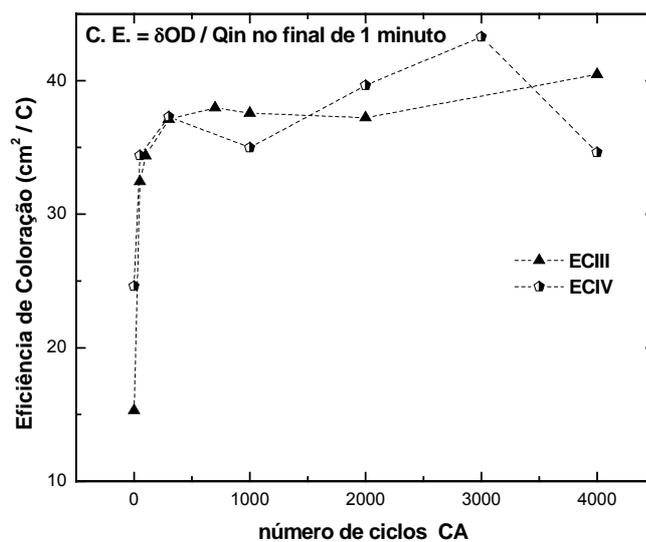
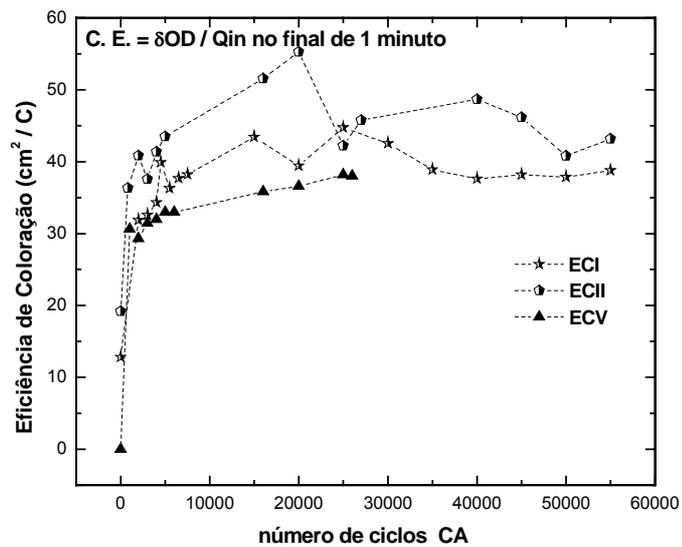


Figura 4.23 Eficiência de coloração (C.E.) em função do número de ciclos cronoamperométricos para os dispositivos: (Topo): ECI e ECII (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s) e ECV(-1,5V, 120s / +1,5V, 120s); (abaixo): ECIII (SPHP liquido) e ECIV (gel de SPHP) (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s).

Já no caso dos dispositivos montados com o polieletrólito líquido e gel (ECIII e IV), a única diferença observada foi a cinética mais rápida de inserção/extração, como anteriormente mencionado nos resultados.

Outro resultado interessante foi obtido pela técnica de voltametria cíclica (CV) realizada em todas as amostras estudadas neste projeto, o comportamento observado foi semelhante para todas as amostras sem modificações significativas, por essa razão utilizamos o dispositivo ECI para a análise.

As curvas de voltametria cíclica foram medidas durante todo o funcionamento dos dispositivos nas mesmas condições utilizadas para todas as caracterizações. A densidade de corrente aumenta continuamente nos primeiros 30000 ciclos, onde observamos o valor máximo  $\sim 0,16 \text{ mA/cm}^2$ , Figura 4.25. Então, ocorre uma ligeira redução na densidade de corrente, que está de acordo com os resultados apresentados até o momento, após os 25000 primeiros ciclos são alcançados valores máximos e depois uma ligeira redução nas propriedades. Os valores de densidade de corrente são relativamente baixo, mas em pleno acordo com os resultados obtidos pelo INM (Sun et.al. [12]) com diferentes eletrólitos sólidos  $\sim 0,15 \text{ mA/cm}^2$ .

A forma das curvas CV também se altera depois dos 30000 e os picos catódicos e anódicos (relativos aos processos de inserção/extração de carga) se tornam mais evidentes nos ciclos subseqüentes ( $> 60000$  ciclos). O dispositivo ECII tem comportamento estritamente semelhante durante todo o funcionamento, exceto que a densidade de corrente praticamente permanece constante durante todo o funcionamento ( $> 60000$  ciclos). Outra evidência em relação aos picos catódicos e anódicos é a presença de uma única espécie responsável pelos processos de oxidação e redução.

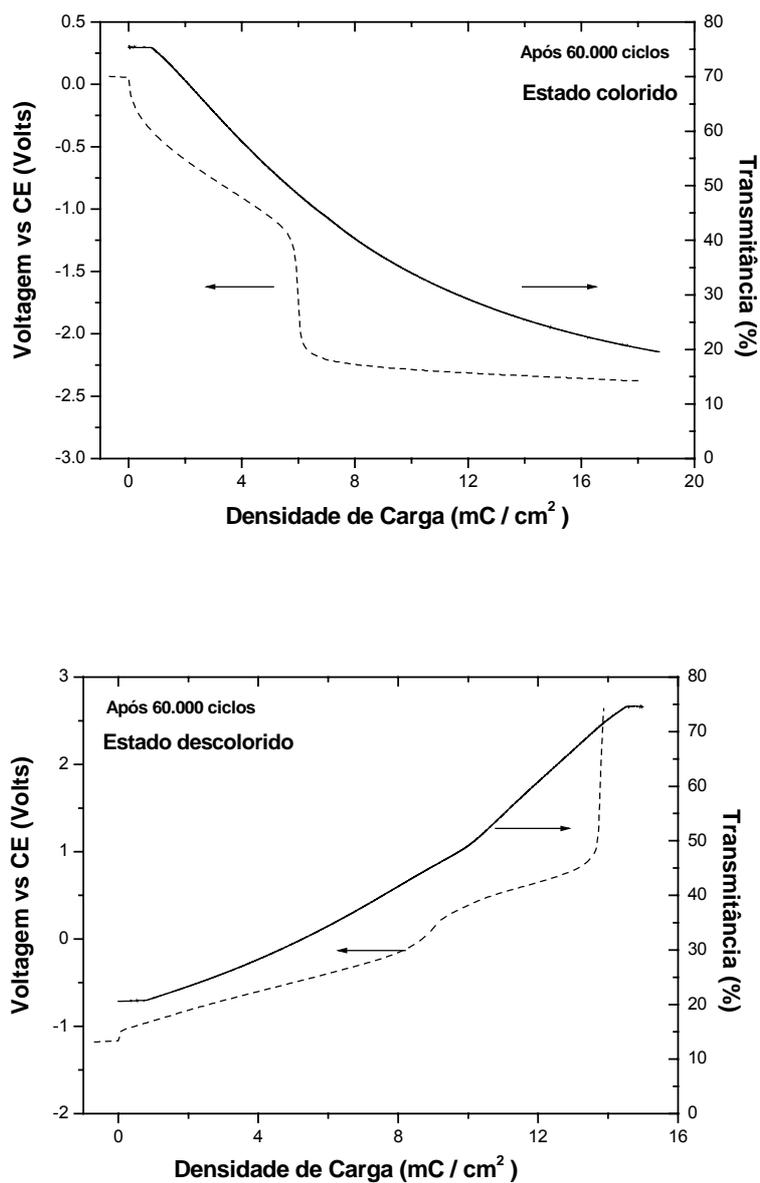


Figura 4.24 Curvas de cronopotenciometria com densidade de corrente constante  $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o dispositivo ECI após 60000 ciclos; topo: estado colorido (-2,5V, 60min); abaixo: estado descolorido (+2,5V, 60min).

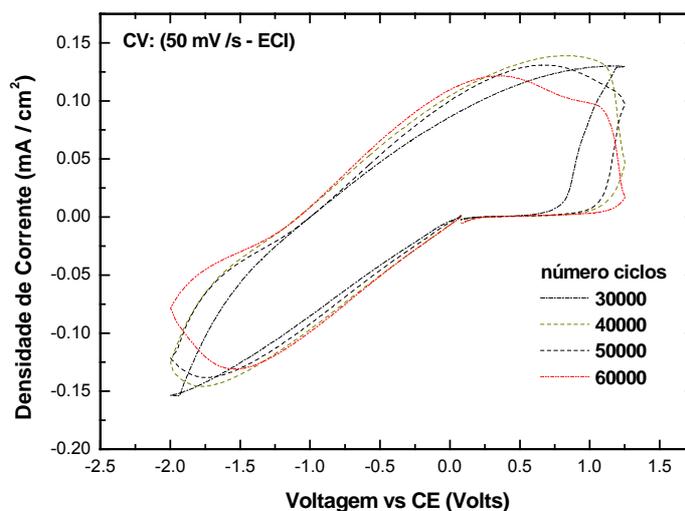


Figura 4.25 Voltametria cíclica (CV) em relação ao contra-eletródo ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) após 60000 ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 60s +1,25V, 60s) para o dispositivo ECI.

Outro componente crítico e igualmente importante nos dispositivos EC e que poderia ser responsável também por não obtermos resultados ainda mais expressivos seria o polieletrólito. Afinal, além de não observarmos mais profunda coloração (efeito estritamente cinético como comprovado nos estudos acima em que obtivemos  $T_c = 20\%$ , valor máximo para esse sistema) ocorreu uma ligeira queda durante os processos de inserção/extração. No entanto, como já observado nos resultados anteriores tanto de transmitância em função do número de ciclos, como de cronopotenciometria e voltametria cíclica, o processo de coloração e descoloração é totalmente reversível, o que destacam a eficiência e o potencial dos polieletrólitos estudados neste projeto (SPHP e NHP) e neste tipo de aplicação. Além disso, os valores constantes da razão entre a carga inserida/extraída ( $Q_{\text{out}}/Q_{\text{in}} \sim 1$ ) em função do número de ciclos permaneceram praticamente constante e máxima para todos os sistemas estudados (Figura 4.26).

Os resultados indicam que a principal função (que é o transporte de carga) que deve ser desempenhada por este tipo de componente em sistemas eletroquímicos foi realizada com excelência. De acordo com os resultados

ilustrados na Figura 4.26, toda a carga inserida nos eletrodos eletrocromicos, independente do tempo de trabalho e potencial utilizados, foi extraída durante todo o funcionamento dos dispositivos. Esse comportamento foi observado mesmo quando os valores de carga  $Q_{in}$  em determinado número de ciclos sofreram uma certa redução, mas os resultados apresentados acima excluem a possibilidade de os eletrólitos serem responsáveis pela retenção das cargas. Conseqüentemente, os eletrodos eletrocromicos também não retém cargas, uma vez que os resultados já discutidos anteriormente indicam a completa extração das cargas e recuperação total do estado descolorido, Figuras 4.10 e 4.11. Assim, por exclusão, a única possibilidade plausível seria a retenção de cargas pelo eletrodo (contra-eletrodo –  $CeO_2-TiO_2$ ) responsável pela estocagem de íons (neste trabalho íons  $Li^+$ ), causando após 25000 ciclos no caso dos ECI e ECII a redução sensível em  $Q_{in}$  e em  $T_c$ .

Em conclusão, os dispositivos EC com as configurações vidro/FTO/ $WO_3$ /SPHP ou NHP/ $CeO_2-TiO_2$ /FTO/vidro foram testados com muito sucesso. O tempo de vida dos dispositivos ECI e ECII foram prolongados por mais de 60000 ciclos com alta estabilidade de eficiência de coloração, razão máxima e eficiente cinética (inserção/extração  $\sim 1$ ), sem sinais de delaminação dos SPHP e NHP.

Os valores de  $T_c$ ,  $Q_{in}$  apesar de não terem sido ideais, podemos ressaltar a estabilidade (durabilidade em número de ciclos), eficiência de coloração e razão máxima e constante de inserção/extração  $\sim 1$ . Esses foram os primeiros testes realizados em aplicações dos SPHP e NHP e podemos observar que os resultados indicaram ser muito promissores e poderiam ter sido melhores estivéssemos usado tempos mais longos de ciclagem, principalmente na inserção de carga, como ilustrado nos testes de cronoamperometria.

Uma outra alternativa seria aumentar a (quantidade em massa de lítio) concentração de sal de lítio e/ou reduzir a espessura do polieletrólito, que poderiam aumentar o número de portadores móveis e/ou a velocidade de intercalação/deintercalação.

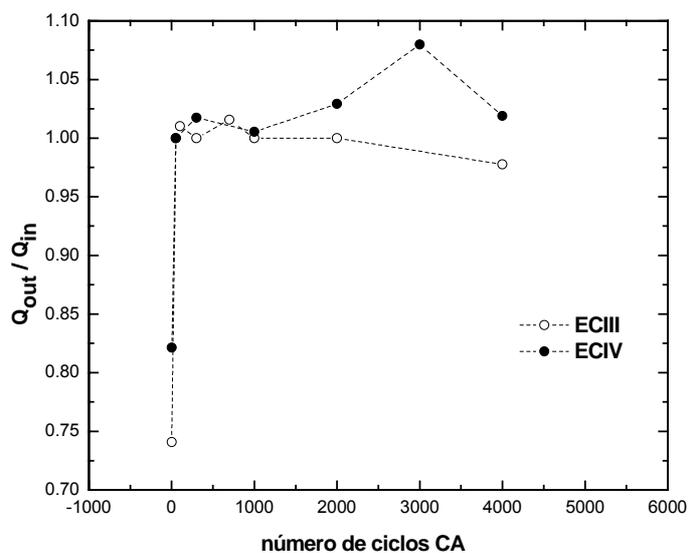
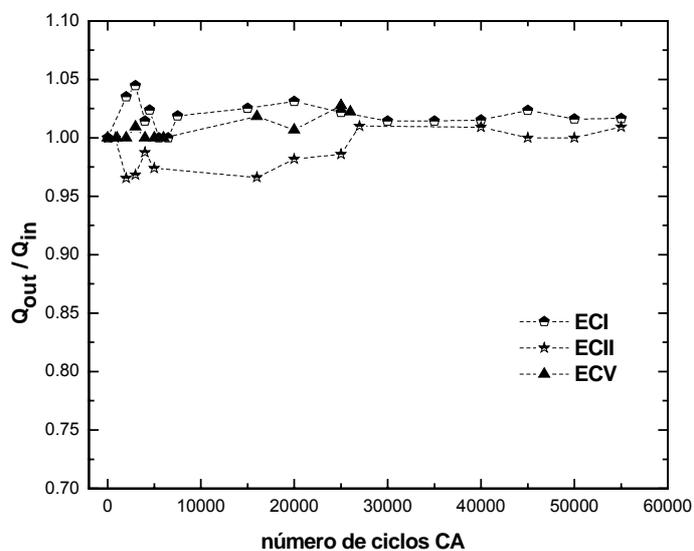


Figura 4.26 Razão de densidade de carga extraída ( $Q_{out}$ ) por inserida ( $Q_{in}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos; topo: para os dispositivos ECI e ECII (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s) e para ECV (-1,5V, 120s / +1,5V, 120s); abaixo: ECIII e ECIV (-2,0V, 60s / +1,25V, 60s).

Porém, vale ressaltar que estudos dessa mesma configuração foram realizados no INM por Sun et al. [12] e demonstraram que as camadas eletrocromicas alcançaram melhor desempenho quando sinterizadas em 240°C. Neste trabalho as camadas de WO<sub>3</sub> foram sinterizadas a 175°C o que trouxe alguns problemas de estabilidade, densidade ótica e a transmitância no estado descolorido T<sub>b</sub> não ter sido ideal (80%). Isso justifica o valor de ΔT não ter sido ainda mais expressivo nas medidas de cronopotenciometria (~54%) apesar de alcançarmos o valor máximo de T<sub>c</sub> (~20%) para esse tipo de configuração. Outro fator importante foi a retenção de carga observada no eletrodo (contra-eletrodo/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) responsável pela estocagem de carga (íons Li<sup>+</sup>).

No entanto, os resultados obtidos com esta configuração utilizando os materiais desenvolvidos neste projeto, SPHP e NHP, foram iguais ou superiores aos resultados divulgados recentemente por Sun et.al. [12].

Assim podemos concluir que os polieletrólitos foram testados com grande sucesso, alcançando valores promissores para aplicações deste gênero tanto em estabilidade eletroquímica como em durabilidade (> 60000 ciclos de coloração/descoloração) mesmo sem ter todos os parâmetros otimizados, que ressalta ainda mais seu potencial.

Ainda devemos destacar que os polieletrólitos foram submetidos a testes em dispositivos de grande área ativa o que torna ainda mais expressivos os resultados obtidos, uma vez que é sabido a dificuldade de se trabalhar com protótipos a nível tecnológico. Enfim, outros aspectos importantes podem ser destacados, tais como adesão entre os componentes (interface eletrodo/eletrólito/eletrodo), o excelente fator de preenchimento que pode ser observado pela coloração homogênea em todo o dispositivo (Figura 4.27), outro importante aspecto para uma aplicação em escala industrial.

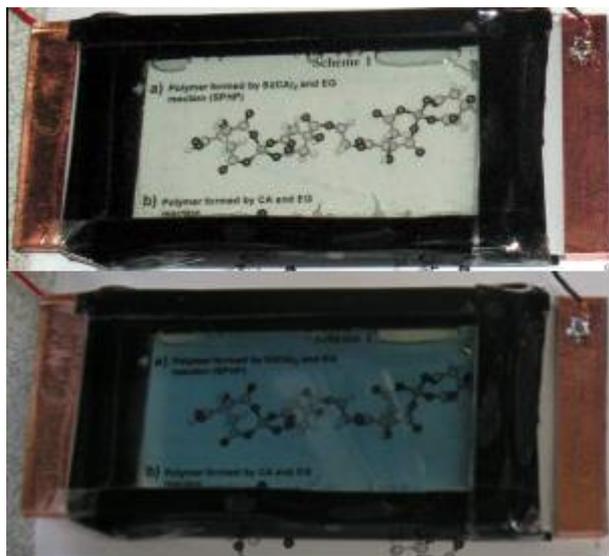


Figure 4.27 Foto do dispositivo ECI (dimensões 5 x 10 cm<sup>2</sup>) após 60000 ciclos (-2,0 V, 1 min / 1,25 V, 1 min) Topo: estado descolorido; abaixo: estado colorido.

No entanto, muito ainda tem para ser realizado, mas estes estudos iniciais foram conclusivos e indicaram caminhos para melhorar de uma forma eficaz os resultados e que principalmente os polieletrólitos têm excelente potencial para substituírem os tradicionais eletrólitos líquidos e poliméricos baseados em PEO.

#### 4.2.2 DISPOSITIVOS EC COM CAMADA SOL-GEL DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo

Outra configuração utilizada para avaliar o desempenho do polieletrólito sólido desenvolvido neste projeto foi vidro/FTO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo (Mo:Nb = 0,3) (120 nm)/SPHP /CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/FTO/vidro. As camadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo (Mo:Nb = 0,3) foram sintetizadas e depositadas sobre os substratos de vidro recobertos com FTO seguindo os procedimentos descritos detalhadamente no capítulo de síntese.

O espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o dispositivo EC montado com camadas de nióbio dopado com molibdênio está ilustrado na Figura 4.28 para diferentes ciclos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s). O estado colorido observado no dispositivo na região do visível é cinza. Nos primeiros ciclos a transmitância do estado descolorido é de 62% (10% menor do que para os dispositivos EC com WO<sub>3</sub>) em  $\lambda = 550$  nm, enquanto para o estado colorido no mesmo comprimento de onda é de 56%. O valor máximo da variação de transmitância foi observado no ciclo 15000 aproximadamente  $\Delta T = 12\%$  ( $T_b = 58\%$  e  $T_c = 48\%$ ).

Os resultados de transmitância podem ser melhor observados na Figura 4.29, que ilustra a evolução da transmitância  $T/T_b$  normalizada em função do tempo (min) para diferentes ciclos. Então, podemos observar o aumento gradual da transmitância no estado colorido até um máximo de 48%. No entanto, o valor de  $\Delta T$  não aumenta significativamente, pois vemos uma ligeira redução em  $T_b \sim 4\%$  no ciclo 15000 (onde  $T_c$  é máximo). Ao contrario do observado para dispositivos EC montados com WO<sub>3</sub> a cinética de inserção/extração neste caso são praticamente iguais. Os valores de  $T_b$  e  $T_c$  ( $\lambda = 550$  nm) em função do número de ciclos cronoamperométricos, ilustrados na Figura 4.30, mostram claramente o aumento contínuo do estado colorido até a destruição do dispositivo EC (15000 ciclos) e ligeira redução do estado descolorido (4%).

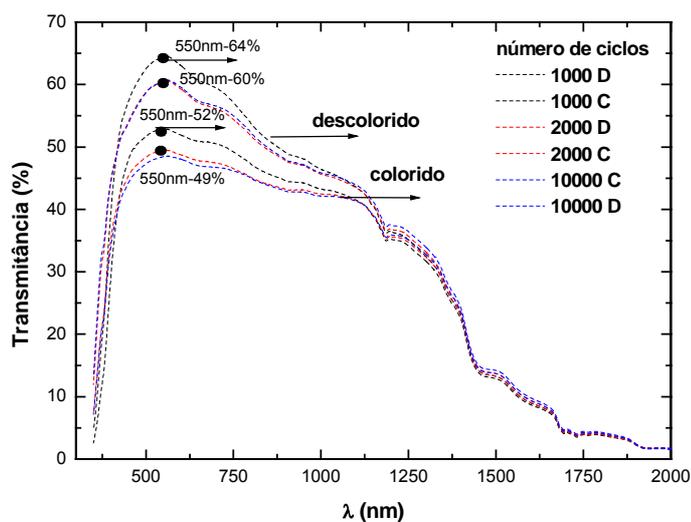


Figura 4.28 Espectro de transmitância do dispositivo EC com configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  ( $\text{Mo}:\text{Nb} = 0,3$ )/SPHP/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro no estado colorido (C) (-2,0V, 90s) e estado descolorido (D) (+2,0V, 90s) em função do número de ciclos.

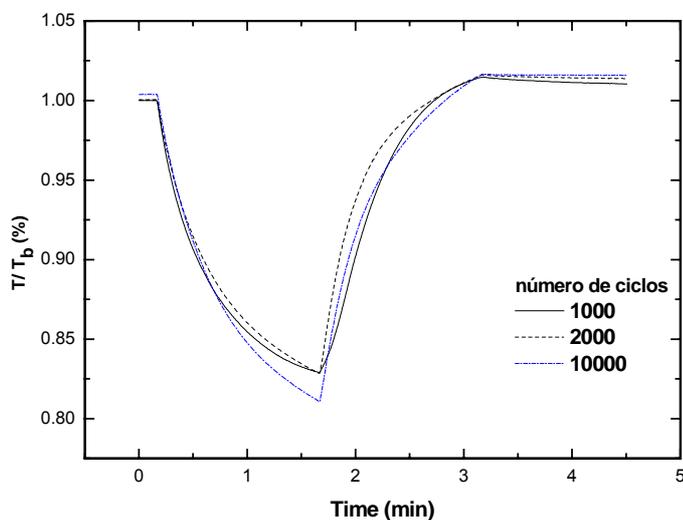


Figura 4.29 Transmitância normalizada,  $T/T_b$  ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ), em função do tempo para o dispositivo com a configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  ( $\text{Mo}:\text{Nb} = 0,3$ )/SPHP/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro em diferentes ciclos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s).

Schmitt et al. [113,114], quem desenvolveu os primeiros dispositivos EC (no grupo INM) montados com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  e diferentes eletrólitos sólidos observou que os valores de  $T_b$ ,  $T_c$  e  $\Delta\text{OD}$  são drasticamente alterados e após 15000 ciclos os dispositivos cessam o funcionamento (completamente destruídos, deterioração do estado  $T_b$ , delaminação do eletrólito).

Ainda usando os dados da Figura 4.30 foram calculados os valores de densidade ótica ( $\Delta\text{OD}$ , equação 3.8) em função do número de ciclos. O valor máximo ( $\Delta\text{OD} \sim 0.12$ ) é obtido após o ciclo 15000 e em seguida ocorre a destruição do EC, Figura 4.31. Esse resultado de  $\Delta\text{OD}$  é muito baixo como era esperado, afinal, a densidade ótica tem uma dependência direta com os valores de variação de transmitância que não foram tão expressivos como para os EC com  $\text{WO}_3$ . Sun et al. [12], recentemente estudando a mesma configuração com eletrólito sólido compósito obteve resultados muito semelhantes. Inicialmente o valor de  $\Delta\text{OD}$  foi de aproximadamente 0,1 aumentando para  $\Delta\text{OD} \sim 0,33$  após 700 ciclos, e então ocorre uma redução abrupta para 0,1 seguida da destruição do dispositivo (em torno de 14000 ciclos). As condições utilizadas no estudo (por Sun) foram  $-2,5\text{V}$ , 120s /  $+2,5\text{V}$ , 120s, em nosso estudo os potenciais e tempo ( $-2,0\text{V}$ , 90s /  $+2,0\text{V}$ , 90s) usados foram menores, mas os resultados obtidos foram estritamente semelhantes o que indica bom desempenho do polieletrólito.

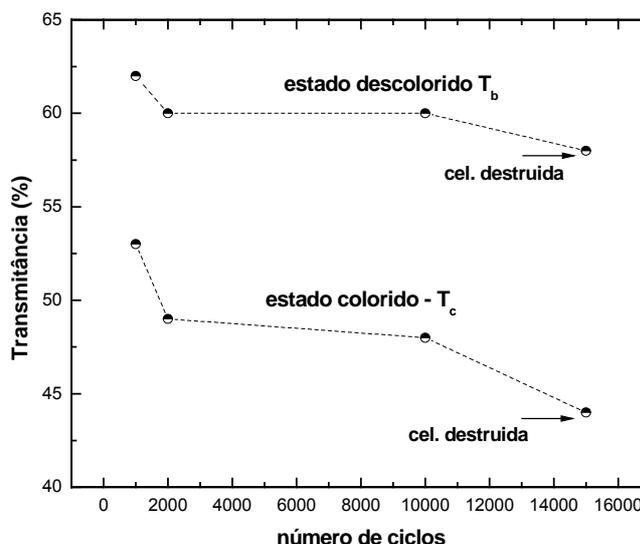


Figura 4.30. Evolução da variação de transmitância,  $T_b$  e  $T_c$ , ( $\lambda = 550$  nm) em função do número de ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $Nb_2O_5:Mo$  (Mo:Nb = 0,3).

A eficiência de coloração (C.E.) do dispositivo EC foi obtido a partir dos resultados da Figura 4.32 e dados de densidade de carga inseridas de acordo com a equação 3.8. O comportamento do dispositivo EC é relativamente constante, pois observamos um aumento contínuo no valor de C.E. alcançando o máximo de  $\sim 19$   $cm^2/C$  (15000 ciclos) seguida pela degradação imediata do mesmo. O resultado obtido é muito abaixo dos valores alcançados com o mesmo polieletrólito (SPHP) em EC montados com  $WO_3$ . No caso dos dispositivos EC com  $WO_3$  estudados por nós e também pelo grupo INM, os altos valores de C.E. obtidos confirmaram que os problemas de não observarmos uma variação de transmitância adequada para aplicações tecnológicas (em escala industrial), foram estritamente cinéticos (baixo valor de  $Q_{in}$ , causado pelo curto tempo de intercalação).

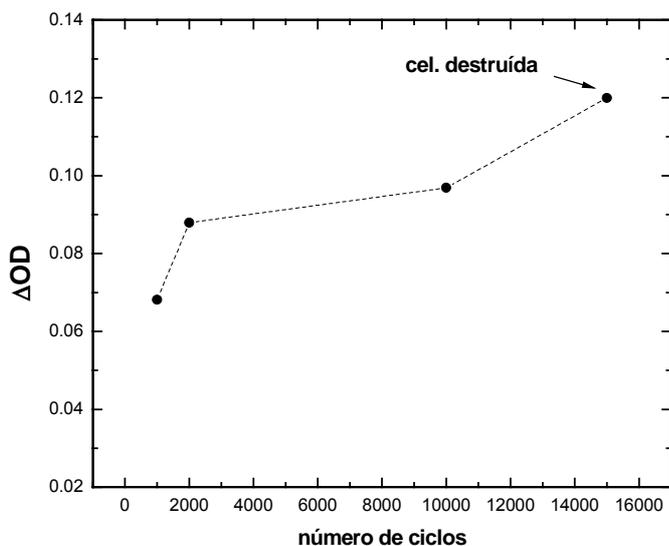


Figura 4.31 Variação da densidade ótica ( $\Delta OD$ ) ( $\lambda = 550$  nm) em função do número ciclos cronoamperométricos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $Nb_2O_5:Mo$  (Mo:Nb = 0,3).

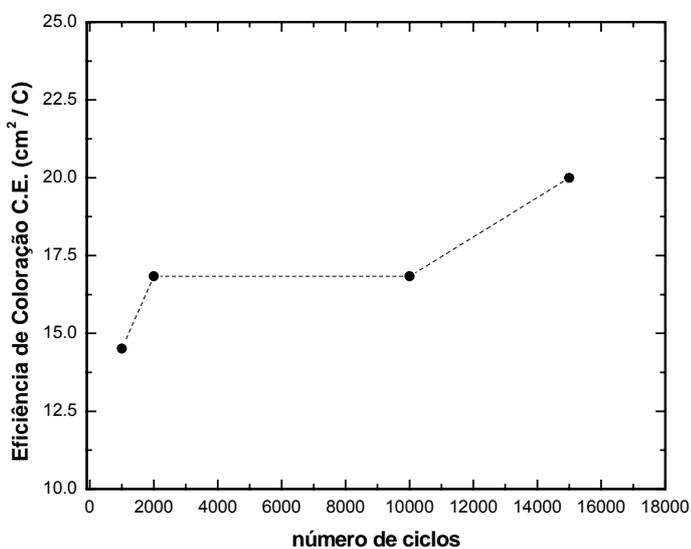


Figura 4.32 Eficiência de coloração (C.E.) ( $\lambda = 550$  nm) em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s) para o dispositivo EC montado com  $Nb_2O_5:Mo$  (Mo:Nb = 0,3).

Aqui as causas parecem diferentes porém os valores de densidade de carga inserida, usando esta configuração com  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Mo}$  foi maior que para  $\text{WO}_3$  (Figura 4.33), no entanto, os valores de  $T_b$  e  $T_c$  conseqüentemente  $\Delta T$  (~ 12%) foram muito baixos.

Com o intuito de confirmar que as causas dos valores de  $\Delta T$ ,  $\Delta OD$  e C.E. não são devido aos efeitos cinéticos, tempo e/ou maiores valores de carga intercalada, realizamos após 2000 ciclos um estudo de cronopotenciometria acoplado ao espectrofotômetro para acompanharmos a evolução de  $\Delta T$ , e da densidade de carga inserida/extraída em função do tempo. Os parâmetros usados nestes experimentos foram de  $-2,5\text{V}$ , 60min /  $+2,5\text{V}$ , 60min com uma densidade de corrente constante ( $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). A Figura 4.34 ilustra o desempenho do dispositivo EC em função da densidade de carga, voltagem aplicada e transmitância.

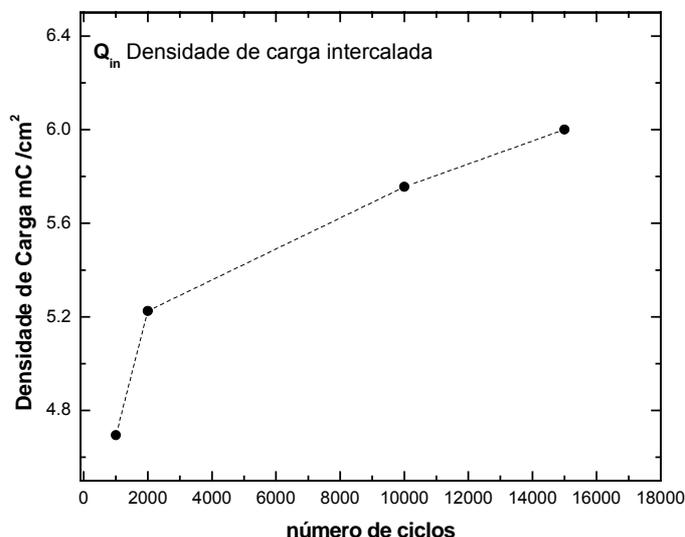


Figura 4.33 Densidade de carga intercalada ( $Q_{in}$ ) ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) em função do número de ciclos cronoamperométricos ( $-2,0\text{V}$ , 90s /  $+2,0\text{V}$ , 90s) para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  (Mo:Nb = 0,3).

Observamos que o comportamento para ambos os estados (colorido/descolorido) são semelhantes, os processos de oxidação e redução ocorrem de maneira reversível. A densidade de carga total (intercalada/deintercalada  $\sim 1$ ) é máxima, ou seja, toda carga inserida com a aplicação do potencial negativo (Figura 4.34, topo) no eletrodo eletrocromico é extraída (Figura 4.34, abaixo) no processo reverso aplicando potencial contrario positivo. A densidade de carga foi de  $12 \text{ mC/cm}^2$  (para ambos inserção/extração). Esse valor é o máximo observado por Schmitt [113,114] e Sun et.al. [12] estudando a mesma configuração com diferentes eletrólitos. Porém, os valores de  $\Delta T$  ( $\sim 21\%$ ),  $\Delta OD$  (0,2) e C.E. ( $\sim 17 \text{ cm}^2/\text{C}$ ) não sofreram alterações expressivas, exceto a densidade de carga que dobrou em relação aos valores máximos obtidos anteriormente. Outro ponto importante foi em relação ao potencial usado, os valores máximos foram obtido em  $\pm 2,0\text{V}$ , os dispositivos EC com os SPHP apresentaram desempenho semelhantes aos divulgado por Sun usando  $0,5\text{V}$  a menos.

Portanto, está excluído o efeito cinético (tempo, potencial e carga inserida) como causa do baixo desempenho do dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  confirmando os estudos realizados recentemente por Sun et.al.[12].

Outra hipótese seria o polieletrólito que tem como principal função transportar cargas entre os eletrodos, neste caso entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  e  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , que é realizado com excelente eficiência por este componente, como pode ser claramente observado na Figura 4.35. Durante os 15000 ciclos e o teste de cronopotenciometria observou-se que toda a carga inserida no eletrodo eletrocromico tanto num tempo de 90 segundos e/ou 60 minutos foram extraídas e conduzidas ao contra-eletrodo (eletrodo responsável pela estocagem de íon), num processo totalmente reversível. Ainda, em relação ao desempenho do SPHP destacamos a excelente adesão aos eletrodos, alto fator de preenchimento, eliminando possíveis problemas de interface. A Figura 4.36 ilustra a homogeneidade obtida no estado colorido e a total recuperação do estado descolorido quando aplicado o potencial contrário.

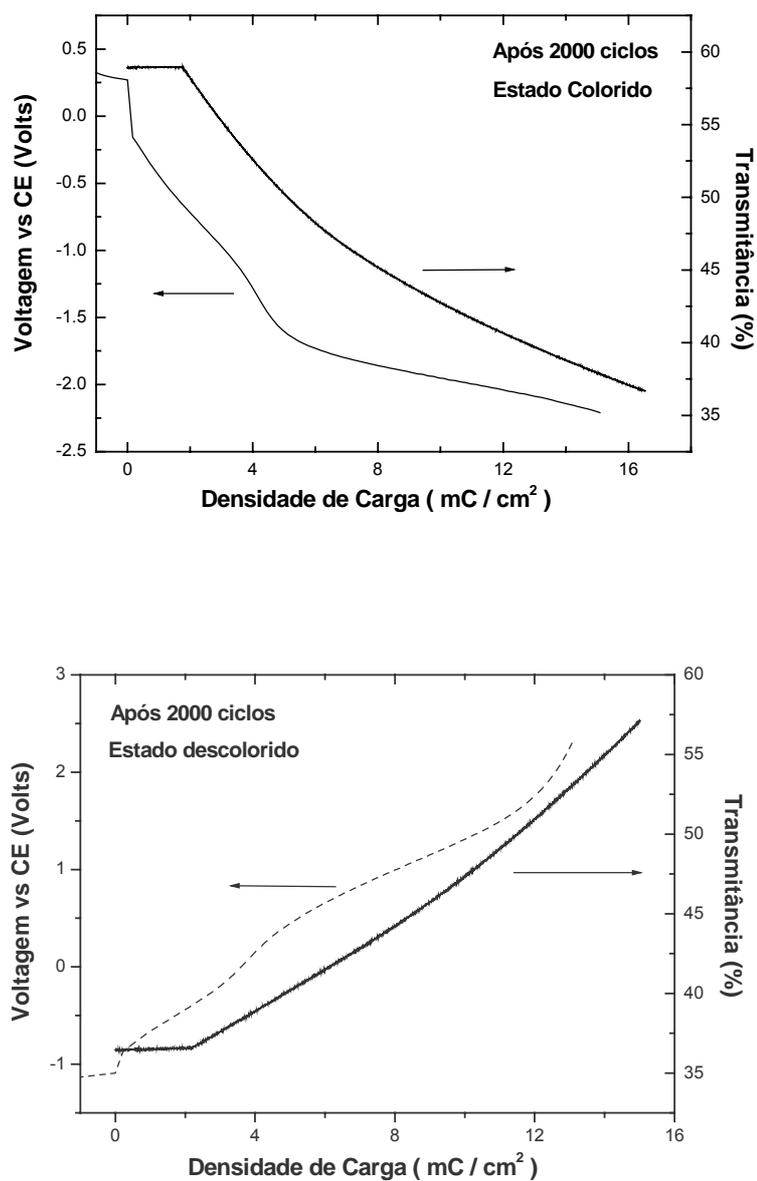


Figura 4.34 Curvas de cronopotenciometria com densidade corrente constante  $\pm 130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o dispositivo EC montado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  ( $\text{Mo}:\text{Nb} = 0,3$ ) após 20000 ciclos; topo: estado colorido (-2,0V, 60min); abaixo: estado descolorido (+2,0V, 60min).

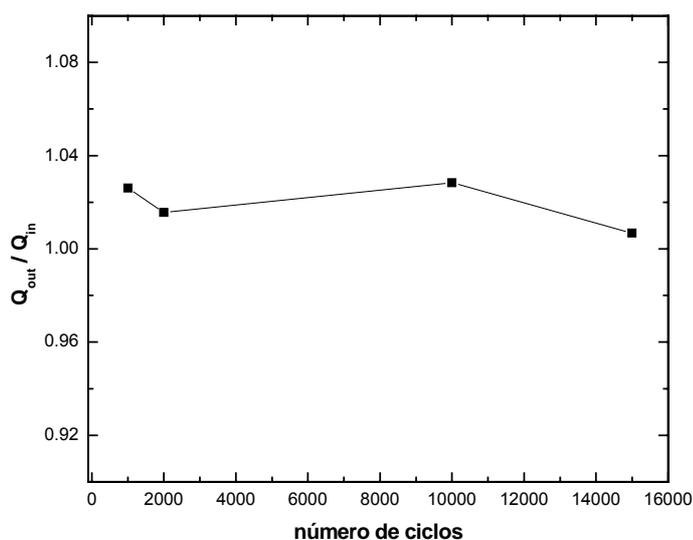


Figura 4.35 Razão de densidade de carga deintercalada ( $Q_{out}$ ) por intercalada ( $Q_{in}$ ) para o dispositivo EC montado com  $Nb_2O_5:Mo$  ( $Mo:Nb = 0,3$ ) em função do número ciclos de cronoamperométricos (-2,0V, 90s / +2,0V, 90s).

Assim, em estudos recentes realizados pelo INM [12,113,114] foram observados sérios problemas com os dispositivos EC usando essa configuração, em particular com os eletrodos electrocrômicos de  $Nb_2O_5:Mo$ , que estão completamente entendidos e que necessitam de mais estudos detalhados, como deposição das camadas, espessura, tratamentos térmicos para serem otimizados e alcançarem melhores resultados.

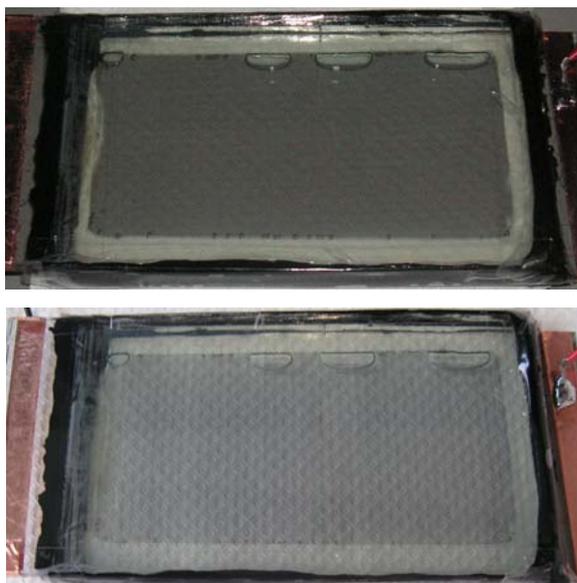


Figura 4.36 Foto do dispositivo EC ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ) com a configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$  ( $\text{Mo}:\text{Nb} = 0,3$ )/SPHP/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /FTO/vidro no estado colorido (Topo) e descolorido (Abaixo) após 2000 ciclos de coloração e descoloração galvanostática em 90s e potencial de  $\pm 2,0\text{V}$ .

No entanto, os testes para o polieletrólito SPHP foram muito satisfatórios, em dispositivos de grandes dimensões, com excelente eficiência nas funções que lhes foram incumbidas, transporte de carga, baixa ou nenhuma reatividade com os eletrodos, alta adesão e estabilidade eletroquímica em função de ciclos (coloração/descoloração), confirmando a potencialidade deste material em aplicações tecnológicas deste gênero.

## 5 CONCLUSÕES

- A rota NHSG proposta para preparação dos SPHP e NHP baseado em cadeias poliéster, se mostrou promissora no estudo de eletrólitos híbridos como alternativa para os tradicionais condutores íons  $\text{Li}^+$  baseados em PEG e PEO.
- Outra vantagem proporcionada pelo método de precursores híbridos é a simplicidade da técnica, o baixo custo dos reagentes e sem necessidade de controle da atmosfera;
- O material obtido é realmente um polímero comprovado pela técnica de GPC e pelo peso molecular médio calculado.
- Com a técnica GPC foi possível confirmar a interação das nanopartículas dispersas durante a síntese do polímero (observado, por exemplo, nos valores de  $T_g$ ). Os cálculos de peso molecular médio demonstraram um aumento significativo comparado ao do SPHP puro.
- Os (SPHP) sistemas monofásicos puros e com nanopartículas apresentaram aumento na condutividade iônica total do sistema em relação aos materiais bifásicos;
- Os resultados de condutividade comprovam que sistemas heterogêneos comprometem as propriedades (de forma negativa) tanto elétricas como estruturais do material.
- Comparando os sistemas monofásicos e bifásicos, houve uma redução significativa na energia de ativação total do sistema, o que pode ter conduzido à melhora sensível nas propriedades elétricas dos SPHP e NHP;

- Os valores de energia de ativação aparente obtidos ( $\sim 0.2$  eV) indicaram um mecanismo de transporte de “íons rápido” e independente do movimento da cadeia hospedeira;
- Todos os sistemas sintetizados neste projeto seguem uma estreita dependência de Arrhenius acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , não podendo ser tratados como os sistemas tradicionais pela teoria do volume livre (VTF);
- O comportamento da condutividade dos sistemas apresentam uma contribuição adicional a equação de Jonscher's, dada por uma dependência quase linear com a frequência,  $\sigma(\omega) = \omega^\varepsilon$  ( $\omega$ )  $\approx A\omega$ , chamada de Nearly Constant Loss (NCL);
- Os valores obtidos de  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  em função da temperatura ( $T > T_g$ ) indicaram que os sistemas NHP e SPHP aparentam ser governados pela movimentação por “saltos” dos íons lítio;
- O teste de estabilidade em diferentes potenciais, revelando uma estabilidade promissora para aplicação em dispositivos de conversão e armazenamento de energia;
- Os testes de SPHP e NHP em dispositivos eletrocromáticos confirmam o sucesso do material desenvolvido neste projeto;
- Os materiais apresentaram alta estabilidade (tempo de vida) em dispositivos EC de grande área ativa ( $5 \times 10 \text{ cm}^2$ ), revelando ser uma excelente alternativa para substituição dos eletrólitos tradicionais à base de PEO, por exemplo;
- A síntese proposta para obtenção de polímeros condutores desacoplado foi alcançada com grande sucesso e alta reprodutibilidade, mesmo quando

aplicada em dispositivos tecnológicos de grande área ativa e diferentes configurações.

- Os SPHP com nanopartículas também foram obtidos com o mesmo sucesso, alta reprodutibilidade e excelente estabilidade em dispositivos eletrocromáticos com diferentes configurações;
- Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância unidos a fundamentos físicos (NCL e Lei de Forças ) indicaram de forma conclusiva o peculiar comportamento dos íons em sistemas poliméricos desacoplado acima de T<sub>g</sub>.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

- Investigar sistematicamente o efeito de cerâmicas adicionadas em escala nanométrica ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), nas propriedades elétricas e estruturais;
- Estudar detalhadamente a importância do silício (obtido a partir do TEOS) na “rígida” estrutura do híbrido. Uma alternativa seria substituir Si por Ge;
- Sintetizar o polieletrólito híbrido desacoplado substituindo o sal condutor de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  por diferentes sais, tais como  $\text{LiClO}_4$  para estudar o efeito e a relevância dos ânions móveis no sistema (contra-íon);
- Modelar o mecanismo de transporte de íon  $\text{Li}^+$  a partir do modelo estrutural, e entender o papel das nanopartículas quando dispersas no sistema;
- Otimizar sua performance em dispositivos eletrocromáticos, tais como variar a espessura do polieletrólito e aumentar a concentração do sal de lítio.



## 7. REFERÊNCIA

1. NOGUEIRA, A. F., **Células Solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico**. Campinas, Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, p. 1-6, (2001).
2. OLIVEIRA, S.C., TORRESI, R.M. “Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples”. **Química Nova**, [23] 1-9, (1999).
3. LAMPERT, C.M., GRANQVIST, C.G., **Large-area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control**, SPIE IS4, Bellingham, Washington, USA, (1990).
4. MACEDO, M.A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos electrocrômicos**. São Carlos, Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, p. 93, (1994).
5. GRANQVIST, C.G., **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**, Elsevier, Amsterdam, (1995).
6. LAMPERT, C.M. “Smart switchable glazing for solar energy and daylight control”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [52] 207-221, (1998).
7. WIGGTON, M., **Glass in Architecture**, Phaidon, London, UK, (1996).
8. LAMPERT, C.M., “Large-area glass and intergrated photovoltaics”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [76] 489, (2003).
9. OPTO&LASER EUROPE, 68 November 1999, p.6 (<http://olemag.com>).
10. BECKER, H., WITTKOPF, H., “Variable solar control glazing-an outstanding application for electrochromics”, Proceedings of the Third International Meeting on Electrochromics, London, UK, **Proc. Electrochim. Acta**, [44] 3268, (1999).

11. KRASOVEC, U.O., VUK, A.S., OREK,B., “Comparative studies of “all sol-gel” electrochromic windows employing various counter electrodes”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [73] 21-37, (2002).
12. SUN, D.,**Effect of water on the electrochromic properties of CeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mo sol-gel layers and devices prepared with them.** Saarbrücken, Tese (Doutorado) – Leibniz – Institut fuer Neue Materialien, Universidade de Saarland, p. 93-119, (2005).
13. CÓRDOBA DE TORRESI, S. I.; GORENSTEIN, A.; TORRESI, R. M.; VÁZQUEZ, M. V.; **J. Electroanal. Chem.**, [318] 131, (1991).
14. HEUSING, S., AEGERTER, M.A., “**Sol-gel coatings for electrochromic devices**”. in Sakka S. Eds. “Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications” Vol. III: Applications of Sol-Gel Technology Kluwer Academic Publishers, 719 – 760, (2005).
15. O’BRIAN, N.A., GORDON, J., MATHEW, H., HICHTWA, B.P., “Electrochromic coatings-applications and manufacturing issues”, **Thin Solid Films**, [345] 312-318, (1999).
16. GRANQVIST, C.G., “**Transparent Conductive Electrodes for Electrochromic Devices: A Review**”, Appl.Phys., [A57] 19-24, (1993).
17. VAIVARS, G., FURLANI, M., MELLANDER, B.-E., GRANQVIST, C.G., “Proton-conducting zirconium phosphate/ poly(vinyl acetate)/ glycerine gel electrolytes”, **J. Solid State Electrochem.**, [7] 724 – 728, (2003).
18. AEGERTER, M.A. “Sol-gel chromogenic materials and devices“ In Structure and Bonding, Vol. 85, Reisfeld R., Jorgensen C.K. eds. Springer-Verlag, Berlin, p. 149-194, (1996).

19. TRUONG, V.V., GIROUD, F.E., ASHRIT, P.V., “**Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance control**”, eds. Lampert C.M., Granqvist C.G. SPIE, Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, p. 386, (1990).
20. AGRAWAL, A., CRONIN, J.P., ZHANG, R., “Review of solid state electrochromic coatings using sol-gel techniques”, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [31] 9-21, (1993).
21. [www.messybeast.com/marten-cat.html](http://www.messybeast.com/marten-cat.html)
22. ALFAYA, A.A.S., KUBOTA, L.T. “A utilização de Materiais obtidos pelo Processo Sol-Gel na construção de Biossensores”, **Química Nova**, [25] 835-841, (2002).
23. RINKER, C.J., SCHERER, G.W. Sol-Gel Science – **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, Inc: San Diego, (1990).
24. BRINKER, C.J., **J. Non-Cryst. Solids**, [31] 100, (1988).
25. HENCH, L.L., WEST, J.K., **Chem. Rev.**, [33] 90, (1990).
26. CORRIU, R.J.P., LECLER, C.Q., **Angew. Chem. Int.**, [35] 1420, (1996)
27. BUCKLEY, A.M., GREEMBLATT, M., **J.Chem. Ed.**, [71] 35, (1994).
28. WEM, J., WILKES, G.L., **Chem. Mater.**, [8] 1667, (1986).
29. PECHINI, M.P., U.S. PATENT, [3] 330, (1967).
30. KAKIHANA, M., **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, [6] 7, (1996).
31. LESSING, P.A., **Am. Ceram. Soc. Bull.**, [168] 1002, (1989).

32. CHO, S.G., JOHNSON, P.F., JR. CONDRADE, R.A., **J. Mater.Sci.**, [25] 4738, (1990).
33. LEITE, E.R., SOUSA, C.M.G., LONGO, E., VARELA, J.A., **Ceram. Int.**, [21] 143, (1995).
34. LEITE, E.R., PASKOCIMAS, C.A., LONGO, E., VARELA, J.A., **Ceram. Int.**, [21] 153, (1995).
35. KAKIHANA, M., OKUBO, T., NAKAMURA, Y., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M., **J. Sol-Gel Sci. Technol.** [12] 95 (1996).
36. KUMAR, S., MESSING, G.L., WHITE, W., **J. Am. Ceram. Soc.**, [76] 617, (1993).
37. KAKIHANA, M., OKUBO, T., ARIMA, M., UCHIYAMA, O., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M., NAKAMURA, Y., **Chem. Mater.**, [9] 451, (1997).
38. CERQUEIRA, M., NASAR, R.S., LONGO, E, LEITE, E.R., VARELA, J.A., **Mater. Lett.**, [22] 181, (1995).
39. TAKAHASHI, H., KAKIHANA, M., YAMASHITA, Y., YOSHIDA, K., IKEDA, Y., DOMEN, K., **J. Alloys Compounds**, [285] 77, (1999).
40. NOBRE, M.A.L., LONGO, E., LEITE, E.R., VARELA, J.A., **Mater. Lett.**, [28] 215, (2000).
41. CAMARGO, E.R., LONGO, E., LEITE, E.R., **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, [17] 111, (1996).
42. KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., **Bull Chem. Soc. Jpn.**, [72] 1427, (1999).

43. QUINELATO, A.L., LONGO, E., LEITE, E.R., VARELA, J.A., **Appl. Organomet. Chem.**, [13] 501, (1999).
44. NISHIO, K., TSUCHIYA, T., **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [6] 126, (2001).
45. SOUZA, F.L., BUENO, P.R., LONGO, E., LEITE, E.R., **Solid State Ionics** [83] 166 (2004).
46. ARMAND, M., **Adv. Mater.**, [2] 278, (1990).
47. GRAY, F. M., “**Polymer electrolytes: fundamentals and technological applications**”, VCH Publishers, New York, (1991).
48. JAIN, H., THOMAS, J. O., WHITTINGHAM, M., “**Solid electrolytes: advances in science and technology**”, MRS Bulletin, March 11, (2000).
49. SCROSATI, B., VINCENTE, C. A., “**Polymer electrolytes: the key to lithium polymer batteries**”, MRS Bulletin, March 31, (2001).
50. FARADAY, M., “**Experimental Research in Electricity**”, Taylor and Francis, London, (1839).
51. TUBANDT, C., LORENZ, E. Z., **Phys. Chem.**, [87] 513, (1914).
52. WRIGHT, P. V., **Brit. Polymer J.**, [7] 319, (1975).
53. ARMAND, M. B., CHABAGNO, J. M., DUCLOT, M. J., In “**Fast Ion Transport in Solids** “, (eds. VASHIHTA, P., MUNDY, J. N., SHENOY, G. K.), Elsevier North-hollsnd, New York, p.131.

54. RATNER, M. A., JOHANSSON, P., SHRIVE, D. F., “**Polymer electrolytes: ionic transport Mechanism and relaxation coupling**”, MRS Bulletin, March 31, (2000).
55. VOGEL, H., **Physical Z**, [22] 645, (1921).
56. TAMMANN, G., HESSE W., **Z. Anorg. Allg. Chem.**, [156] 245, (1926).
57. FULCHER, G. S., **J. Am. Chem. Society**, [8] 339, (1925).
58. INGRAM, M. D., ROBERTSON, A. H. T., **Solid State Ionics**, [94] 49, (1997).
59. RATNER, M. A., “**Polymer electrolytes reviews**”, Vol.1 e 2, editado por MacCallum, J. R. e VINCENT C. A., Elsevier London, p. 173 e p. 39, (1987).
60. ANGELL, C. A., **Solid State Ionics**, [18/19] 92, (1986).
61. ANGELL, C. A., LIU, C., SANCHEZ, E., **Nature**, [362] 137, (1993).
62. ANGELL, C. A., XU, K., ZHANG, S. S., VIDEA, M., **Solid State Ionics**, [86/88 17], (1996).
63. MCLIN, M., ANGELL, C. A., **J. Phys. Chem.**, [92] 2083, (1988).
64. ANGELL, C. A., **Solid State Ionics**, [9/10] 3-16, (1983).
65. ARMAND, M. B., **Solid State Ionics**, [69] 309, (1994).
66. MEYER, W. H., **Adv. Mater.**, [10] 439, (1998).

67. ANGELL, C. A., IMRIE, C. T., INGRAM, M. D., **Polymer Int.**, [47] 9, (1998).
68. CAMERON, G. G., HARVIE, J. L., INGRAM, M. D., **J. Chem. Soc. Faraday Discuss.**, [88] 55, (1989).
69. BRUCE, P. G., VINCENT, C. A., **J. Chem. Soc. Faraday Discuss.**, [88] 43, (1989).
70. ANGELL, C. A., **Chem. Review**, [90] 523, (1990).
71. HOWELL, F. S., BOSE, R. A., MACEDO, P. B., MOYNIHAN, C. T., **J. Chem. Phys.**, [78] 639 (1974).
72. IMRIE, C. T., INGRAM, M. D., MCHATTIE, G. S., **Adv. Mater.**, [11] 832, (1999).
73. YAMAMOTO, T., INAMI, M., KANBARA, T., **Chem. Mater.**, [6] 44, (1994).
74. WEI, X., SHRIVER, D. F., **Chem. Mater.**, [10] 2307, (1998).
75. CROCE, F., APPETECCHI, G. B., PERSIL, L., SCROSATI, B., **Nature**, [394] 456, (1998).
76. BEST, A. S., FERRY, A., MACFARLANE, D. R., FORSYTH, M., **Solid State Ionics**, [126] 269, (1999).
77. FORSYTH, M., MACFARLANE, D. R., BEST, A. S., ADEBAHR, J., JACOBSSON, P., HILL, A. J., **Solid State Ionics**, [147] 203, (2002).
78. CROCE, F., PERSIL, L., RONCI, F., SCROSATI, B., **Solid State Ionics**, [135] 47, (2000).

79. CHUNG, S. H., WANG, Y., PERSIL, L., CROCE, F., GREENBAUM, S. G., SCROSATI, B., PLICHTA, E., **J. Power Sources**, [97/98] 644, (2001).
80. JACOB, M. M. E., HACKETT, E., GIANNELIS, E. P., *J. Mater. Chem.*, Maio (2002).
81. JOHANSSON, P., JACOBSSON, P., **Solid State Ionics**, [170] 73, (2004).
82. <http://www.lbl.gov/science-articles/archive/lampert-smart-windows.html>
83. <http://www.theautochannel.com/content/news/press/dat.../press006485.html>
84. LYNAM, R. N.; AGRAWAL, A.; *Proceedings. SPIE* 1988, p. 46, (1990).
85. <http://www.donnelly.com/www.nsf/webpages/13?>
86. MIZUNO, M.; NIWA, T.; ENDO, T.; **Japan Display**, [110] p.1-13, 1989.
87. BECHINGER, C.; BULLOCK, J. N.; ZHANG, J. G.; TRACY, C. E.; BENSON, D. K.; DEB, S. K.; BRANZ, H. M.; **J. Appl. Phys.**, [80] 1226, (1996).
88. <http://www.pathnet.org/>
89. <http://www.cala.umn.edu/doe/draft/electro.html>
90. <http://www.pilkington.com/building/aboutbp/main.html>

91. CZADERNA, A. W.; BENSON, D. K.; JORGENSEN, G. J.; ZHANG, J. G.; TRACY, C. E.; DEB S. K.; **Sol. Ener. Mater. Sol. Cell.**, [56] 419, (1999).
92. <http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/doc/docnist/electroc.html>
93. GRANQVIST, C.G., AVENDANO, E., ATENS, A., "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances" **Thin Solid Films**, [442] 201-211, (2003).
94. JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J., ZARUDIANSKY, A., ROSE, R., "An all gel electrochromic device", **Solid State Ionics**, [28] 1722-1725, (1988).
95. SVEGL, F., OREL, B., KAUCIC, V., "Electrochromic Properties of lithiated Co-oxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) and Ni-oxide ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ) thin films prepared by the sol-gel route", **Solar Energy**, 68 [6] 523, (2000).
96. OZER, N., LAMPERT, C.M., "Electrochemical characterization of sol-gel deposited coatings", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [54] 147-156, (1998).
97. OREL, B., VUK, A.S., JESE, R., LIANOS, P., STATHATOS, E., JUDEINSTEIN, P., COLOMBAN, P., "Development of sol-gel redox I<sup>3</sup>/I<sup>-</sup> electrolytes and their application in hybrid electrochromic devices", **Solid State Ionics**, [165] 235-246, (2003).
98. MACEDO, M.A., AEGERTER, M.A., "Sol-gel electrochromic devices" **J Sol-Gel Science & Technology**, [2] 667, (1994).
99. SCHMIDT, H., KRUG, H., MERL, N., MOSES, A., JUDEINSTEIN, P., BERNI, A., "Electrochromic thin-film systems and components thereof", Patent WO 95/28663; April 18, 1994.

100. Munro B., Conrad P., Krämer S., Schmidt H., Zapp P., "Development of electrochromic cells by the sol-gel process", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [54] 131-137, (1998).
101. HEUSING, S., MUNRO, B., KOCH, T., ZAPP, P., MENNIG, M., SCHMIDT, H., „**Weiterentwicklung elektrochromer Dünnschichtsysteme auf Glas über basschemische Verfahren**“, Proceedings of the 73. Glastechnische Tagung 1999; Mai 31 – June 02; Halle (Saale), Germany, p. 40 – 43.
102. HEUSING, S., NIEGISCH, N., ZAPP, P., MENNIG, M., SCHMIDT, H., Laackmann P., Krings L.H.M., Arstsen H.J., "**Large area electrochromic displays**", Proc. International Meeting On Electrochromism, IME-4, 2000, August 21-23, Uppsala, Sweden.
103. MENNIG, H., HEUSING, S., ZAPP, P., NIEGISCH, N., SCHMIDT, H., "**Fabrication of large area, curved electrochromic modules for automotive application**", Proc. 3<sup>rd</sup> international Conference on Coatings on Glass (ICCG), 2000, Oct. 29. – Nov. 02, Maastricht, The Netherlands pp787.
104. AVELLANEDA, C.O., DAHMOUCHE, K., BULHÕES, L.O.S., PAWLICKA, A., "Characterisation of an all sol-gel electrochromic device WO<sub>3</sub>/ormolyte/ CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>", **J. Sol-Gel Science & Technology**, [19] 447-451, (2000).
105. DAHMOUCHE, K., ATIK, M., MELLO, N.C., BONAGAMBA, T.J., PANEPUCCI, H., AEGERTER, M.A., JUDEINSTEIN, P., "Investigation of new ion-conducting ormolyte: structure and properties", **J. Sol-Gel Science and Technology**, [8] 711-715, (1997).

106. AVELLANEDA, C.O., "Preparation and Characterization of electrochromic devices prepared by the sol-gel process" Ph.D. Thesis, University of São Paulo at São Carlos, Brazil, (1999).
107. SCHMITT, M., "Entwicklung dotierter und undotierter Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sol-Gel-Schichten zur Anwendung als färbende Elektrode in electrochromen Systemen" Ph. D. Thesis, Leibniz-Institute of New Materials, INM and University of Saarlandes, Saarbruecken, Germany, (2000).
108. MACEK, M., OREL, B., KRASOVEC, U.O., "The effect of lithiation on the electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films", **J. Electrochem. Soc.**, [144] 3002, (1997).
109. MACEK, M., OREL, B., "Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [54] 121, (1998).
110. OREL, B., KRASOVEC, U.O., MACEK, M., SVEGL, F., STANGAR, U.L., "Comparative studies of "all sol-gel" electrochromic devices with optically passive counter-electrode films, ormolyte Li<sup>+</sup> ion-conductor and WO<sub>3</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrochromic films", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, (1999).
111. SCHMITT, M., HEUSING, S., AEGERTER, M.A., PAWLICKA, A., AVELLANEDA, C.O., "Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel coatings", **Solar Energy Mater.& Solar Cells**, [54] 9, (1998).
112. SCHMITT, M., AEGERTER, M.A., in: Lampert C.M. (Ed.), "Switchable Materials and flat displays", SPIE, Vol. 3788, SPIE, Bellingham, Washington, USA, p. 93-102, (1999).

113. SCHMITT, M., AEGERTER, M.A., “**Properties of electrochromic devices made with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:X (X = Li, Ti or Mo) as coloring electrode**” in: Lampert C.M. (Ed.), *Switchable Materials and Flat Displays*, SPIE, Vol. 3788, SPIE, Bellingham, Washington, USA, p. 75-83, (1999).
114. SCHMITT, M., AEGERTER, M.A., “Electrochromic properties of pure and doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings and devices”, **Electrochimica Acta**, [46] 2105, (2001).
115. MENNING, M., FINK-STRAUBE, C., HEUSING, S., KALLEDER, A., KOCH, T., MUNRO, B., ZAPP, P., SCHMIDT, H., (1998) “**Large area decorative and functional sol-gel coatings on glass**”, Proc. 2<sup>nd</sup> international Conference on Coatings on Glass (ICCG), 1998, Sept. 6-10, Saarbrücken, Germany p442.
116. LEITE, E.R, LEE, E.J.H., GIRALDI, T.R., PONTES, F.M., LONGO, E., **J. Nanoscience and Nanotechnology**, 4 [7] 774, (2004).
117. LEITE, E.R, CARREÑO, N.L.V., PONTES, F.M., BARISON, A., FERREIRA, A.G., MANIETTE, Y., VARELA, J.A., **Chem. Mater.**, [14] 3722, (2002).
118. LEITE, E.R, SOUZA, F.L., DE LAZARO, S., BUENO, P.R., LONGO, E., **Chem. Mater.**, [18] 4561-4563, (2004).
119. TARAKESWAR, P., MANOGRAN, S., **Spectrochim. Acta**, [50A] 2327, (1994).
120. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; HEAD-GORDEN, M.; GILL, P. M. W.; WONG, M. W.; FORESMAN, J. B.; JOHNSON, B. G.; SCHLEGEL, H. B.; ROBB, M. A.; REPLOGLE, E. S.; GOMPERS, R.; ANDRES, J. L.; RAHAVACHARI, K.; BINKLEY, J. S.; GONZALEZ, C.; MARTIN, R. L.;

- FOX, D. J.; DEFREES, D. J.; BAKER, J.; STEWART, J. J. P.; POPLE, J. A. *Gaussian 92*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, (1992).
121. JONSCHER, A.K., **Nature**, [267] 673-379, (1997).
122. JONSCHER, A.K., **Dielectric Relaxation in Solids**, (Chelsea Dielectric Press, London 1979) [10-12] 140-141.
123. ALMOND, D. P., WEST, A. R., **Solid State Ionics**, [8] 159-164, (1983).
124. ALMOND, D. P., WEST, A. R., **Solid State Ionics**, [9 & 10] 277-282, (1983).
125. ALMOND, D. P., WEST, A. R., **Solid State Ionics**, [23] 27-35, (1987).
126. SIEKIERSKI, M., WIECZOREK, W., **Solid State Ionics**, [60] 67-71, (1993).
127. SIEKIERSKI, M., WIECZOREK, W., PRZYLUSKI, J., **Electrochim. Acta**, [43] 1339, (1998).
128. WONG, J., ANGELL, C.A., **Glass Structure by Spectroscopy** (Dekker, New York, 1976).
129. Burns, A., Chryssikos, G.D., TOMBARI, E., COLE, R.H., RISEN, W.M., **Phys. Chem. Glasses**, [30] 264, (1989).
130. NGAI, K.L., **J.Chem. Phys.**, [110] 10576, (1999).
131. LÉON, C., LÚCIA, M.L., SANTAMARIA, J., **Phys. Rev. B**, [55] 882, (1997).
132. NOWICK, A.S., VAYSLEB, A.V., LIU, W., **Solid State Ionics** [105] 121, (1995).
133. LÉON, C., RIVERA, A., VÁREZ, A., SANZ, J., SANTAMARIA, **Phys. Rev. Lett.**, [86] 1279, (2001).
134. GRAHAM, S.M., YURI, A.G., BRUCE, P.G., **Nature**, [398] 792, (1999).
135. SOUZA, F.L., BUENO, P.R., FARIA, R.C., LONGO, E., LEITE, E.R., **Proceedings MRS Spring Meeting**, San Francisco, [822] 15, (2004).

