

UMA VISÃO DAS TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS EM ELETROCROMISMO: A BUSCA DE NOVOS MATERIAIS E DESENHOS MAIS SIMPLES

Silvio C. de Oliveira e Roberto M. Torresi

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Susana I. Córdoba de Torresi*

Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 9/11/98; aceito em 11/5/99

A VIEW OF TENDENCES AND PERSPECTIVES IN ELECTROCHROMISM: SEARCHING FOR NEW MATERIALS AND MORE SIMPLE DESIGNS. Some aspects of electrochromism phenomena are presented in this review paper. A deep literature revision about the subject dealing with materials and device configurations developed in the last years, is presented. Great efforts of the scientific community have been done in this field. On the other hand, new electrochromic devices based on reversible deposition of metals are specially emphasized here. These devices present many advantages such as simple operation and construction and they have also shown high cycling rates. These factors make them suitable for application in display industry. In this way, many concepts used in the development of electrodeposition baths are very useful for the improvement of these new devices; specially, all knowledge about the use of additives for modifying films microstructure and morphology.

Keywords: electrochromism; chromogenic materials; reversible electrodeposition devices.

Introdução**Considerações Gerais****Materiais Cromógenos, a Base do Eletrocromismo****Breve Histórico****Materiais Eletrocromicos****Materiais de Inserção de Íons***Materiais Eletrocromicos Anódicos**Materiais Eletrocromicos Catódicos***Materiais Eletrodepositados Reversivelmente***Alguns Conceitos sobre Eletrodeposição e sua Relação com as Propriedades Eletrocromicas***Aplicações Tecnológicas****Algumas Conclusões Finais****INTRODUÇÃO****Considerações Gerais**

O interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar tem se intensificado nos últimos anos. Hoje é notório o desenvolvimento de tecnologias para a utilização desta energia, assim como a maximização da eficiência em seus processos de aproveitamento. Há também a possibilidade de, utilizando esta energia, aliviar os impactos ambientais como o aquecimento global através do efeito estufa e o aumento da

incidência de radiação ultravioleta (U.V.) através dos buracos na camada de ozônio. No entanto, esta 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 muito promissores a curto prazo, podendo haver grande movimentação financeira.

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão 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 meio¹. O eletrocromismo, efeito cromógeno, é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado.

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

O interesse por dispositivos eletrocromicos reside no fato de apresentarem um grande número de vantagens bastante específicas tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultra - violeta, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura. Estas características favoráveis podem, finalmente, superar as já conhecidas deficiências de janelas ou visores de cristais líquidos, colocando os dispositivos eletrocromicos em uma posição destacada na produção de painéis de grande ângulo visual.

Independentemente do desenvolvimento tecnológico alcançado nesta área, a procura de novos materiais e as tentativas de melhorar o desempenho dos dispositivos existentes, mostram a importância de continuar com o estudo das reações eletroquímicas que envolvem mudança de cor. Estes efeitos

* E-Mail: storresi@quim.iq.usp.br

são caracterizados através de experimentos de caráter físico, e devem ser focalizados através dos diversos fenômenos que às abrange, tais como: eficiência de coloração, cinética da reação e relação entre ambos os processos.

O presente artigo de revisão descreve, em primeiro lugar, os diferentes tipos de efeitos cromógenos existentes; seguidamente, será apresentado um breve histórico do desenvolvimento do efeito eletrocromático. A continuação o leitor encontrará uma classificação extensa dos diferentes tipos de materiais eletrocromáticos divididos de acordo com a natureza físico química do efeito cromógeno. Por último, serão apresentadas as aplicações tecnológicas mais recentes do efeito eletrocromático.

MATERIAIS CROMÓGENOS, A BASE DO ELETROCROMISMO

Muitos materiais cromógenos, podem mudar sua coloração quando expostos a luz visível ou ultravioleta (U.V.), como por exemplo, vidros dopados com cádmio (Cd) ou prata (Ag) ou ainda, polímeros dopados com corantes orgânicos ou corantes orgânicos incorporados a matrizes porosas inorgânicas, além de certos óxidos de metais polivalentes cuja coloração depende do estado de oxidação dos seus cátions². Esta propriedade fotocromática é atualmente utilizada em produtos comerciais tais como lentes e espelhos. Alguns materiais, tais como o VO₂, são conhecidos por apresentarem um efeito análogo quando aquecidos a uma determinada temperatura e são conhecidos como materiais termocromáticos. Outros, chamados materiais barocromáticos, mudam sua coloração quando expostos a uma alteração na pressão ambiente e como exemplo tem-se o sulfeto de samário, SmS₃ (o íon samário, Sm³⁺, entra, em pequenas proporções, na composição dos vidros ópticos). Outros dispositivos, mediante a aplicação de um campo elétrico, alteram a orientação de suas moléculas mudando a absorção óptica ou o espalhamento das camadas. Estes dispositivos, são habitualmente chamados de cristais líquidos ou materiais de polímeros dispersos incorporados a um líquido³.

Tecnologicamente contudo, o efeito cromógeno mais promissor é chamado eletrocromismo e é definido como uma mudança de cor, persistente mas reversível, que ocorre em certos materiais quando estes são submetidos a uma mudança eletroquímica. Uma ampla extensão de materiais tem a propriedade de alterar sua cor quando uma voltagem é aplicada, ou alternativamente, uma corrente é passada através deles. Esta mudança de cor deverá ser reversível quando a voltagem é removida ou quando a polaridade da voltagem ou corrente é invertida. Estes materiais são requeridos pois, por serem frequentemente amorfos e porosos, apresentam condutividade iônica e eletrônica gerando uma rede aberta para rápida difusão iônica. Uma característica comum deste tipo de material, diferentemente dos cristais-líquidos usados em visores é que, uma vez que estes materiais se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor conservada, tornando o dispositivo eletrocromático (D.E.) mais eficiente em energia.

A seguir, será apresentado um breve histórico da descoberta do efeito eletrocromático e das diferentes teorias desenvolvidas para o seu entendimento.

Breve Histórico

Uma das primeiras discussões a respeito de eletrocromismo foi iniciada por Platt⁴ que inventou o termo. No entanto, ao estudar um campo induzido que provocava um aumento na densidade óptica, Franz e Keldysh⁵, interpretaram a mudança de absorção causada por um campo elétrico. O efeito Franz - Keldysh apoiava-se em uma mudança na banda de absorção

óptica causada por um campo elétrico, requerendo para isto, uma alta-voltagem e usualmente resultando em uma pequena mudança na densidade óptica. Isto contrasta com os efeitos observados atualmente a baixa-voltagem. Este efeito a baixa-voltagem eletrocromática (E.C.) ocorre apenas quando uma carga elétrica é injetada; resultando assim, em grandes mudanças na absorção óptica.

Talvez o exemplo mais próximo deste efeito eletrocromático, além do mais simples, é o da criação de centros de cor como os centros de flúor (F) em um cristal de haleto alcalino⁶.

A cor de um sólido pode, às vezes, ter origem em transições que ocorrem em pontos determinados da amostra, que são chamados de *centros de cor*, em oposição à cor produzida por elétrons em bandas de energia. O caso mais simples é o de centro de cor F, no qual um elétron é capturado por um defeito da estrutura. Um exemplo é a fluorita, ou CaF₂, quando um átomo de flúor, de algum modo (aquecimento, irradiação ou eletrólise), é retirado da sua posição na rede. Nesse deslocamento o flúor pode carregar uma carga negativa, deixando uma carga positiva na sua vacância que pode ser balanceada por um elétron. Neste caso o elétron sente o efeito do campo cristalino devido aos íons de cálcio que o rodeiam, podendo ocupar um estado fundamental e vários estados excitados, através da absorção e emissão de fótons na região do visível. A cor da fluorita que surge destas transições é púrpura⁷.

Este exemplo simples ilustra alguns dos requisitos necessários para um material eletrocromático. Primeiro, ele deve ter um centro colorido, ou alguma absorção óptica na região visível do espectro. Uma segunda característica é a presença de condução mista, ou seja, condução eletrônica e iônica. Isto se faz necessário uma vez que a eletroneutralidade do sistema deve ser preservada. Estes requisitos restringem bastante a extensão de materiais disponíveis. No exemplo citado acima, o cristal deve ser aquecido até uma temperatura ideal (~970 K) para, desta forma, aumentar suficientemente a condutividade iônica e gerar um valor de corrente mensurável o bastante para garantir uma mudança na densidade óptica. Este fator traduzia, a restrição que muitos materiais sofriam (e a pouca praticidade para muitas aplicações dos dispositivos eletrocromáticos).

Outro exemplo, é a eletrocoloração do óxido do metal de transição dopado SrTiO₃⁸. Em um caso típico, o SrTiO₃ era dopado com ferro (Fe) e molibdênio (Mo), os quais podem existir no SrTiO₃ em uma variedade de estados de oxidação, alguns dos quais apresentando bandas de absorção óptica. Neste caso, a cor inicial do cristal era alterada. O ferro seria inicialmente oxidado no eletrodo positivo e o molibdênio seria reduzido no eletrodo negativo. Moléculas de oxigênio (O₂) livres se moveriam em direção ao cátodo para manter a neutralidade de cargas. Parece que três tipos de portadores de carga estariam envolvidos em diferentes partes do cristal; condução eletrônica na região do cristal rica em Mo⁵⁺, condução através dos buracos na região rica em Fe²⁺ e, condução iônica (vacância) na região central descolorida. Novamente o cristal deveria ser aquecido a uma temperatura de aproximadamente 473 K para que o menor portador e condutor de cargas obtivesse uma razoável condutividade. Por estes motivos, dispositivos práticos até então não tinham sido desenvolvidos.

Claramente, para um bom desempenho eletrocromático em um sólido, à temperatura ambiente, a energia de ativação para o portador de carga de valor mais baixo deveria estar abaixo de 0,4 eV ou menos. Desta forma, este portador seria, normalmente, o portador iônico. Estas evidências já colocavam a pesquisa por bons materiais eletrocromáticos na direção dos condutores de íons-rápidos (condutores superiônicos)⁹.

Nos artigos de revisão de eletrocromismo, menciona-se que umas das primeiras observações de mudança de cor num material

com características electrocrômicas se deu em 1951 por Brimm e col.¹⁰ que estudaram o bronze de sódio - tungstênio (Na_xWO_3). Eles perceberam que, quando o bronze de tungstênio era usado como eletrodo numa cela electroquímica, ele mudava de cor diferentemente, dependendo se utilizado como cátodo ou ânodo. Contudo, este fenômeno parece não ter sido explorado como um dispositivo electrocrômico em potencial. No entanto, neste ponto, cabe mencionar que já no ano 1876, num trabalho de electrooxidação de anilina, o autor observa uma mudança de cor (verde, violeta, azul até preto) do eletrodo positivo¹¹. Provavelmente seja a primeira observação do fenômeno de electrocromismo.

Somente após o ano de 1969 um verdadeiro dispositivo electrocrômico foi observado por Deb¹² quem descreveu o electrocromismo em filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente. No seu experimento os filmes foram crescidos sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas, e um campo elétrico intenso foi criado por uma diferença de potencial sobre estes eletrodos. Sob estas condições observou-se que os filmes mudaram de transparentes para azuis, com uma banda de absorção centrada em 910 nm. A coloração se dava inicialmente no cátodo e com a inversão do potencial este se tornava incolor com os filmes passando progressivamente de um estado isolante para condutor. Além disso, Deb observou que quanto mais úmido o ambiente mais forte era a coloração; porém, quando o experimento era feito sob vácuo não ocorria coloração por campo elétrico. Também observou que o efeito era mais pronunciado em filmes amorfos que em cristalinos. Sua interpretação foi de que a mudança de coloração do material deveu-se à criação de centros de cor, provavelmente devido a elétrons em vacâncias de oxigênio. Os elétrons foram fornecidos pelo cátodo e o balanço de carga no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera, que permitiu incorporação de prótons na rede^{13, 14}. Felizmente a mobilidade do próton é anormalmente alta em WO_3 , tornando sua coloração suficientemente rápida mesmo a temperatura ambiente^{15, 16}.

A seguir, será apresentada uma classificação dos diferentes materiais electrocrômicos levando em consideração se a reação cromogênica é em estado sólido (reações de intercalação) ou se o efeito de mudança de cor se produz como consequência da deposição de um filme (electrocromismo electroquímico).

Materiais Electrocrômicos

Os materiais electrocrômicos têm sido extensivamente estudados para uso potencial em painéis de informação¹⁷, aplicações automotivas (espelhos retrovisores, tetos - solares)^{18, 19} e janelas para controle de intensidade dos raios solares^{20, 21}. O electrocromismo (um efeito do estado sólido) e o electroquimicromismo (um efeito electroquímico) estão presentes em um grande número de materiais, por exemplo, líquidos orgânicos e inorgânicos, além de sólidos.

A coloração de um material electrocrômico é controlada pela variação do número de cargas envolvidas na reação electrocrômica.

Os materiais electrocrômicos têm sido diferentemente classificados na literatura. Para Carl M. Lampert²² os materiais electrocrômicos estão agrupados em três classes gerais: (1) a dos óxidos de metais de transição, (2) a dos materiais orgânicos e (3) a dos materiais intercalados. No entanto, para A. Donnadieu²³, além de J. P. Ziegler e B. M. Howard²⁴ os vários tipos de materiais ou sistemas electrocrômicos podem ser classificados com base a seu mecanismo de coloração, com sendo de dois tipos: (1) materiais de inserção de íons, os quais são filmes finos que mudam de cor via inserção rápida e reversível de íons e elétrons dentro do material. Há uma vasta literatura a este respeito, principalmente sobre o óxido de tungstênio (WO_3); e (2) sistemas de electrodeposição reversível onde, como o próprio nome implica, trata-se de uma mudança de cor efetiva via deposição e dissolução de filmes

finos sobre um substrato condutor transparente. Exemplos notáveis destes materiais são os viológenos e a prata. Recentemente, tem havido renovado interesse em dispositivos electrocrômicos electrodeitados reversivelmente²⁵ especialmente devido a sua alta eficiência de coloração, efeito memória, rápida cinética de coloração e durabilidade.

As características (tempo de resposta, eficiência, efeito memória, entre outros) de um dispositivo electrocrômico dependem não somente da natureza e do estado (líquido ou sólido) dos componentes mas também, de vários outros parâmetros, como os métodos de preparação, temperatura, mistura, estabilidade da interface líquido - sólido, cristalinidade, estequiometria, e aderência, além de outros. Para um dispositivo eficiente, estas características deveriam ser da ordem de: tempo de resposta < 100 ms, ciclo de energia < 50 mJcm⁻² e, tempo de vida de 10⁵ - 10⁷ ciclos.

A configuração de um dispositivo para um sistema de electrodeposição reversível é, basicamente, um par de eletrodos com o material electrocrômico dissolvido em um eletrólito encaixado entre eles (vide Figura 1a)²³. No caso de materiais de inserção de íons, a configuração é mais complexa devido a necessidade de um eletrólito (ou condutor de íons) diferente do material electrocrômico; porém, em contato com ele, vide Figura 1b²³.

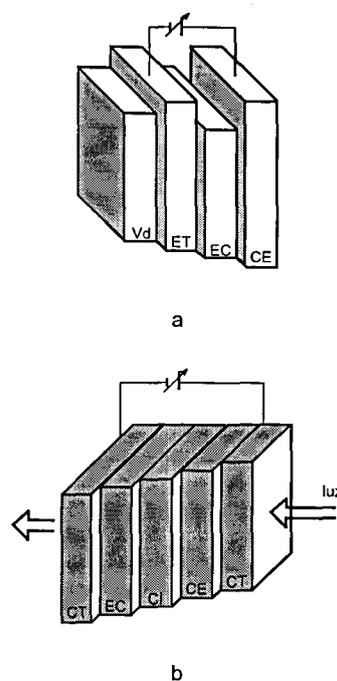


Figura 1: (a) Representação esquemática de um dispositivo para um sistema de electrodeposição reversível. Notação: Vd = vidro, ET = eletrodo transparente, EC = material electrocrômico mais eletrólito, CE = contra-eletrodo transparente ou não. (b) Dispositivo electrocrômico de inserção de íons para controle da transmitância da luz. Notação: CT = condutor transparente, EC = material electrocrômico, CI = condutor iônico, CE = contra-eletrodo (pode ser também EC).

O esquema da Figura 2 mostra uma janela electrocrômica cujo comportamento é basicamente o de uma bateria onde a cor é dependente do estado de carga, ou seja, para colorir ou descolorir a janela requer-se apenas a carga ou descarga do filme electrocrômico. O dispositivo contém dois pares redox diferentes, onde pelo menos um é electrocrômico e preferencialmente sólido. Um condutor iônico transparente se faz necessário para o transporte de cargas e para gerar o campo elétrico, completando o dispositivo^{23, 26, 27}.

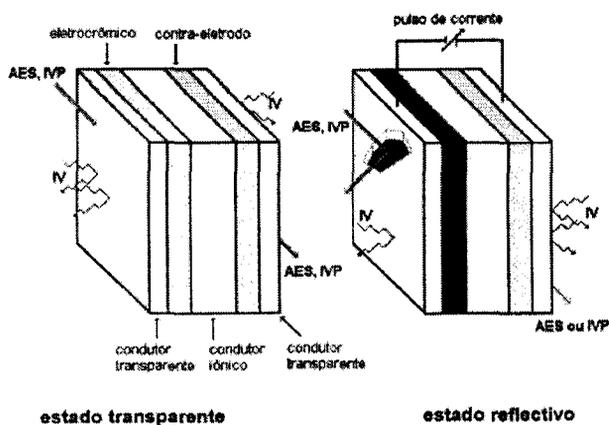


Figura 2. Representação esquemática de uma janela eletrocromática mostrando os estados transparente e totalmente escurecido. Notação: alta energia solar, AES (0.3 - 0.77 mm), infra - vermelho próximo, IVP (0.77 - 2.0 mm), e infra - vermelho, IV (2.0 - 100 mm).

Materiais de Inserção de Íons

Estes materiais são condutores mistos, isto é, condutores iônicos e eletrônicos, dentro dos quais íons podem ser inseridos rápida e reversivelmente. Para garantir a eletroneutralidade do meio, a inserção de um íon, em geral um cátion monovalente M^+ , dentro da rede do composto, deve ser acompanhada pela injeção de um elétron, balanceando a estrutura eletrônica do composto:



e, vice-versa, a inserção de um ânion, em geral monovalente A^- , deve ser acompanhada pela perda de um elétron:



onde ECM representa o material eletrocromático. O processo de inserção de íons induz a mudanças na distribuição eletrônica da rede cristalina do ECM e, portanto, nas suas propriedades ópticas.

Conforme o tipo de processo, os materiais eletrocromáticos de inserção inorgânicos podem ser subdivididos em ECM catódicos ou ECM anódicos; e esta classificação se refere a materiais que mudam suas propriedades ópticas após um processo de redução do tipo (1) ou após um processo de oxidação do tipo (2). Ambos os processos podem ser convenientemente realizados em arranjos experimentais adequados tais como, celas eletrocromáticas nas quais o material eletrocromático selecionado atua também como eletrodo de trabalho (*display*), além de um eletrólito contendo os íons M^+ (ou, alternativamente, os íons A^-) e um contra-eletrodo apropriado. A composição do contra-eletrodo pode variar de acordo com a aplicação final do dispositivo eletrocromático; contudo, em geral, o contra-eletrodo atua como fonte de íons que estão envolvidos nos processos de inserção total.

A configuração mais conveniente (e portanto, a mais comum) de um eletrodo eletrocromático é na forma de uma fina camada, um filme compacto, preparado por evaporação catódica reativa (ou *sputtering*) sobre óxido de estanho dopado com índio (ITO). Outros métodos de preparação incluem sol - gel^{3,28-30}, evaporação e deposição eletroquímica. Os vários procedimentos de preparação, além de vantagens e desvantagens, são apontadas em detalhes, em uma série de trabalhos recentes³¹⁻³⁵.

Alguns materiais podem exibir simultaneamente tanto reações anódicas quanto catódicas e então, um eletrocromismo bicolor. Esta classe de materiais incluem tanto materiais orgânicos

(polímeros, diftalocianinas) como inorgânicos (óxidos de metais de transição, grafite intercalada, azul da prússia).

Materiais Eletrocromáticos Anódicos

Nesta classe encontram-se ambos, materiais orgânicos (tetratiofulvalenos, pirazolinias e polímeros condutores) e inorgânicos (óxidos de metais de transição).

Eletrodos de tetratiofulvalenos³⁶ e pirazolinias³⁷ podem ser oxidados do amarelo para o verde ou vinho. Os filmes de polímeros exibem boa velocidade de mudança de cor (≤ 100 ms), possuem memória intrínseca e não apresentam degradação química ou perda de aderência em testes de vida útil (10^4 ciclos).

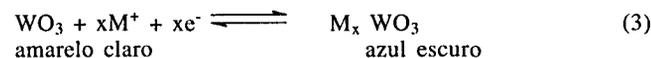
Polímeros eletroativos³⁸⁻⁴⁴, por sua vez, têm sido objeto de grande interesse tanto acadêmico quanto industrial e o desenvolvimento de suas potencialidades têm sido satisfatoriamente obtido nos últimos anos. Estes materiais são geralmente classificados em dois grandes grupos de acordo com o modo de seu transporte elétrico. Um grupo inclui polímeros que têm quase que exclusivamente a função de transporte de íons, são geralmente chamados 'eletrólitos poliméricos' ou, de uma maneira mais ampla, 'polímeros iônicos'⁴¹. O outro grupo inclui materiais poliméricos onde os mecanismos de transporte é principalmente eletrônico e são comumente chamados 'polímeros condutores'.

Os polímeros condutores podem ser tipicamente descritos como sólidos macromoleculares polares nos quais um ou mais de uma ampla classe de sais podem ser dissolvidos³⁸. Durante os últimos cinco anos tem havido grande interesse no estudo das propriedades eletrocromáticas dos polímeros condutores, principalmente poliacetileno $(CH)_x$ ⁴², polipirrol (PPy), politiofeno (PT)^{40,42-44}, polianilina (PANI)^{45,46}, além do condutor iônico poli-óxido de polietileno (PEO)³⁸.

Para os óxidos do grupo VIII contudo, a injeção de íons dentro de óxidos de irídio⁴⁷, ródio⁴⁸, níquel e cobalto⁴⁹⁻⁵⁶ causa mudança de absorção óptica nestes materiais. Eles colorem por transferência anódica dos elétrons para fora do filme acompanhada pela ejeção do cátion ou injeção do ânion proveniente do eletrólito. Entre estes materiais, merece especial atenção o óxido de níquel que tem sido amplamente estudado, especialmente como contra-eletrodo em dispositivos com WO_3 .

Materiais Eletrocromáticos Catódicos

O mais clássico exemplo de material eletrocromático catódico de inserção de íons é o óxido de tungstênio, WO_3 . De acordo com o esquema geral (3), o processo eletrocromático é a inserção reversível de íons do tipo M^+ , dentro da rede do WO_3 :



onde $0 < x < 0,25$ e M^+ pode ser, tipicamente, H^+ , Li^+ ou Na^+ ⁵⁷.

O óxido de tungstênio tem uma estrutura constituída pelo compartilhamento dos vértices do octaedro WO_6 onde o espaço livre entre os mesmos é considerável e possibilita a existência de um grande número de sítios intersticiais, proporcionando o alojamento de íons. O número fracional de sítios que são ocupados na rede do WO_3 é indicado pelo índice x na fórmula geral M_xWO_3 . O processo é promovido por uma polarização catódica, que induz a inserção de íons e a injeção de elétrons (os íons inseridos expandem a rede de óxido enquanto a compensação de elétrons modifica sua estrutura eletrônica³⁸).

O óxido de tungstênio é o material de inserção de íons melhor investigado e também o mais amplamente aplicado, contudo, outros óxidos têm despertado grande interesse e motivado numerosos estudos; entre eles se destacam, o óxido de molibdênio (MoO_3) ^{58,59}, óxidos de nióbio⁶⁰⁻⁶², óxido de vanádio⁶³ e óxidos de titânio^{64,65} além de compostos de óxidos mistos como, WO_3-MoO_3 ⁶³.

Na figura 3 é mostrada a variação de reflectância em função do comprimento de onda e do potencial aplicado, para um dispositivo electrocrômico formado por NiO_x (eletrodo positivo), WO₃ (eletrodo negativo) e, como eletrólito sólido TaO_x. Os espectros mostram que a transição do estado claro para o estado escuro, independe do comprimento de onda e as pequenas variações observadas se devem, principalmente, ao fenômeno de interferência. Esta figura ilustra claramente a utilidade dos sistemas inorgânicos devido ao alto contraste (%ΔR) em toda a faixa do visível⁶⁶. A tabela I permite obter informações das cores apresentadas e das eficiências electrocrômicas observadas, para os óxidos de metais de transição mais comumente utilizados em dispositivos electrocrômicos.

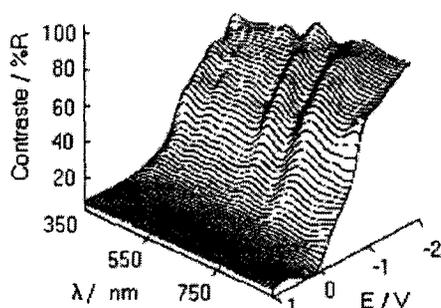


Figura 3. Espectro de reflectância em função do potencial de um dispositivo electrocrômico ITO/WO₃/TaO_x/NiO_x/Al (adaptado da referência 66).

Materiais Electrodepositados Reversivelmente

Electrodeposição reversível é um termo geral que inclui a deposição e dissolução sobre um substrato condutor transparente do material electrocrômico. Dispositivos baseados neste princípio, contêm o material electrocrômico no eletrólito e formam um filme fino sobre o substrato por passagem de corrente elétrica. O conceito de se utilizar electrodeposição reversível para modulação óptica foi primeiro proposto em 1929 por Smith⁶⁷. Alguns anos mais tarde, Camlibel⁶⁸ e Zaromb⁶⁹⁻⁷¹ relataram a electrodeposição reversível de prata para modulação óptica. Camlibel utilizou complexos de haletos de prata, enquanto Zaromb investigou a electrodeposição reversível de prata à partir de AgI/NaI. O sistema electroquímico de Zaromb envolvia a deposição reversível de prata no cátodo e a formação de I₃ no ânodo.

Nesta classe de materiais electrocrômicos têm-se: compostos orgânicos tais como, viológenos, antraquinona, fenotiazinas, além de sais de metais tais como, a prata e o bismuto. A coloração do

dispositivo é obtida através de uma reação de oxidação - redução, a qual pode ser uma simples reação redox ou uma reação redox ligada a uma reação química para produzir espécies coloridas insolúveis.

Os viológenos⁷²⁻⁷⁴ são compostos orgânicos de uma família de haletos de bases quaternárias específicas derivadas do 4,4'-dipiridinium (C₅H₄N)₂ com a fórmula geral (V²⁺, 2X⁻). Estes compostos incolores podem ser reduzidos no cátodo para formar o radical V^{•+}, o qual apresenta uma forte coloração azul:

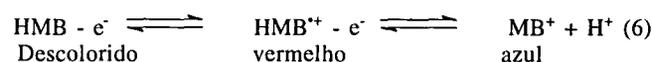


Uma segunda reação entre X⁻ e o íon radical V^{•+} pode ocorrer imediatamente se o solvente usado é a água, o qual resulta em um sólido púrpura insolúvel (VX) que precipita como um filme sobre a superfície do cátodo:



Um viológeno electrocrômico popular é o brometo de diheptil-viológeno [(C₇H₁₅)₂(NC₅H₄)₂]Br₂⁷³ que, com um potencial acima de -0,66 V vs. ECS (eletrodo de calomelano saturado), apresenta uma absorção máxima de luz localizada em 545 nm. Outros viológenos modificados tais como benzil-heptil-viológeno (BHV), e benzil-viológeno misturados com viológenos polimerizados têm sido preparados⁷⁵.

Já as fenotiazinas⁷⁶ tratam-se de heterociclos, sendo que o mais conhecido deles é o azul de metileno (HMB). Este material em água é incolor, quando no estado molecular, e azul quando no estado catiônico (MB⁺). Em soluções apróticas ele pode apresentar um processo de três cores de acordo com a reação:



A 4,4'-diamina-3,3'-dimetil bifenil⁷⁷, por sua vez, trata-se de um composto contendo nitrogênio que forma precipitados coloridos com ânions, quando no estado catiônico monovalente. Sob oxidação, ela pode tornar-se branca ou com uma coloração avermelhada.

As antraquinonas (AQ)⁷⁸, no entanto, são compostos orgânicos contendo oxigênio que formam sais coloridos com cátions, quando no estado aniônico monovalente. A reação responsável pelo comportamento electrocrômico é a seguinte:



A molécula AQ é reduzida por um elétron a partir do eletrodo. Os íons AQ^{•-} formados, combinam-se com cátions disponíveis no solvente para formar um precipitado colorido:

Tabela 1.

Classificação	Material Electrocrômico	Cores de Transição	Eficiência Electrocrômica ¹ (cm ² C ⁻¹)
Coloração Catódica	WO ₃	Transparente/ Azul escuro	115 (633 nm)
	MoO ₃	Transparente/ azul escuro	5 (633 nm)
	Nb ₂ O ₅	Transparente/ Azul claro	90 (633 nm)
	TiO ₂	Transparente/ Azul claro	8 (646 nm)
Coloração Anódica	NiO	Transparente/ marrom escuro	50 (350-500 nm)
	IrO ₂	Transparente/ preto	15-18 (633 nm)
	IRTOF ²	Transparente/ preto	20 (633 nm)
Coloração Anódica e Catódica	V ₂ O ₅	Cinza/ Amarelo	80 (514 nm)
	CoO _x	Vermelho/ Azul	30 (633 nm)
	Rh ₂ O ₃	Amarelo/ Verde	20 (546 nm)

¹ A Eficiência Electrocrômica deve ser informada ao comprimento de onda ao qual é medida.

² Iridium Tin oxide film.



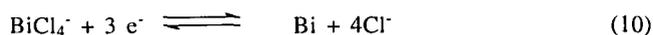
Ao reverter o ciclo, elétrons são removidos dos íons AQ^- na solução próximo ao eletrodo, para oxidá-los em moléculas neutras AQ .

Nos sais de prata⁶⁹, por sua vez, os íons prata presentes em eletrólitos tais como, $RbAg_4I_5$ e $Ag_2O-P_2O_5-AgI$ podem ser reversivelmente reduzidos em prata metálica na superfície de um eletrodo transparente de acordo com a reação:



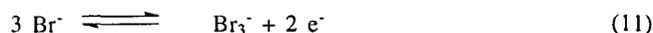
O tempo de vida deste dispositivo é curto (algumas dezenas de ciclos).

Nos estudos envolvendo o bismuto metálico⁷⁹, recentemente, Ziegler e col.^{80,81} apresentaram um dispositivo electrocrômico bastante promissor, baseado na propriedade de deposição - dissolução do bismuto metálico. O eletrólito "electrocrômico" é um composto de Bi^{3+} e Br^- utilizando pequenas quantidades de Cu^{2+} como aditivo. A reação geral que ocorre no eletrodo de trabalho pode ser escrita como se segue⁸⁰:



$$E^0 = + 0,16 \text{ V}$$

com a correspondente descarga de íons Br^- no contra-eletrodo, de acordo com⁸²:



$$E^0 = -1,09 \text{ V}$$

A presença de $LiBr$ na solução eletrolítica, evita a decomposição do solvente pois, a descarga de íons Br^- ocorre a sobrepotenciais menores e portanto, antes da descarga de íons Cl^- (potencial padrão de oxidação $E^0_{Cl^-/Cl_2} = -1,36 \text{ V}$ ⁸²).

Recentemente, tem sido proposto um dispositivo similar utilizando chumbo em lugar de bismuto no eletrólito electrocrômico⁸³, mostrando uma variação de transmitância de 60% para uma carga de deposição de 185 mC e na presença de Cu^{2+} como aditivo.

Neste tipo de dispositivos electrocrômicos é importante considerar os conceitos básicos da eletrodeposição de metais e estabelecer a sua relação com o fenômeno de electrocromismo. A seguir, são discutidos brevemente alguns tópicos envolvendo este tema.

Alguns Conceitos sobre Eletrodeposição e sua Relação com as Propriedades Electrocrômicas

O estudo da eletrodeposição do bismuto para a sua utilização como um dispositivo electrocrômico envolve basicamente a aplicação de conceitos "clássicos" mas não menos importantes, amplamente empregados em um experimento electroquímico.

Muitas e importantes reações de eletrodo envolvem a formação de uma fase sólida, seja como resultado da redução de íons em solução, como no caso da eletrodeposição de metais ou pela oxidação do eletrodo e subsequente reação com ânions para formar um filme anódico, como no caso de um processo de corrosão. O termo eletrodeposição é usado para descrever processos onde ocorre a formação electroquímica de depósitos; a eletrodeposição do bismuto sobre eletrodo de ouro, é um exemplo de processos desta natureza.

Sendo assim, a eletrodeposição envolve a criação de uma nova fase e o seu crescimento. No estudo da eletrodeposição do bismuto, uma série de fatores devem ser considerados, tais como⁸⁴:

- I. difusão dos íons em solução para a superfície do eletrodo;
- II. transferência de elétrons;

- III. perda parcial ou completa da camada de solvatação, resultando na formação de ad-átomos;
- IV. difusão superficial dos ad-átomos.
- V. agrupamento dos ad-átomos para formar núcleos críticos sobre uma superfície perfeitamente lisa ou sobre um substrato estranho;
- VI. incorporação de ad-átomos nos sítios do retículo;
- VII. desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito.

A Figura 4 ilustra algumas das possíveis etapas envolvidas num processo de eletrodeposição de metais. O controle de todas as etapas mencionadas é de fundamental importância na utilização de eletrodos na construção de dispositivos electrocrômicos. A velocidade de mudança de cor está diretamente relacionada à cinética da eletrodeposição; portanto, o controle das etapas I-III é crucial para obter um dispositivo com um tempo de resposta adequado. As etapas IV-VII serão determinantes das características morfológicas dos eletrodos. Isto é importante porque limitará a utilização e a durabilidade do dispositivo. Contudo, um processo de eletrodeposição de um metal sobre um substrato, como o descrito acima apesar de relativamente simples, necessita cuidados. Muitas vezes, os depósitos obtidos podem apresentar algumas características que limitam o seu campo de atuação tais como, elevada rugosidade, pouco brilho (foscos), de baixa dureza, alta concentração de buracos ou falhas, etc. Depósitos não homogêneos diminuem a eficiência electrocrômica dos dispositivos (perda de contraste para uma mesma carga aplicada). Sendo assim, uma forma de se limitar ou mesmo evitar a manifestação destas características indesejadas poderia ser a utilização de algumas substâncias conhecidas como aditivos.

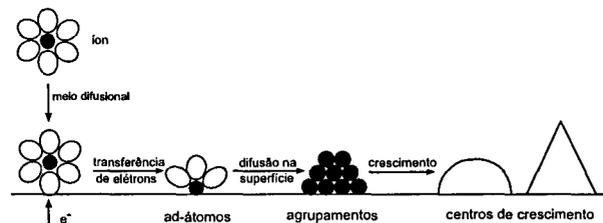


Figura 4: Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre em substrato metálico.

Os aditivos utilizados em soluções eletrolíticas para a deposição de metais podem modificar profundamente as características dos depósitos. Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes, a saber⁸⁵:

- **niveladores**: são aditivos cuja função é atenuar as microirregularidades (rugosidades) presentes no substrato;
- **abrilhantadores**: são aditivos cuja função é dar brilho aos depósitos;
- **agentes tensoativos**: são aqueles cuja função é diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
- **refinadores de grãos**: são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho de grão do eletrodepósito;
- **aliviadores de tensão**: as camadas eletrodepositadas a partir de banhos não aditivados apresentam tensões de tração residuais. Os aditivos influenciam nestas tensões, alguns aumentam o nível de tensões enquanto outros diminuem.
- **endurecedores**: são aditivos que têm a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.

Em geral, a ação de aditivo não é única, isto é, pode ter a função de diminuir a tensão superficial, mas também refinar o grão e/ou dar brilho ao eletrodepósito. Assim sendo, é muito difícil classificar e/ou indicar a função específica de um aditivo⁸⁶.

Estes são, em geral, podem ser consumidos devido às reações que sofrem durante o processo de eletrodeposição, podendo ser reduzidos, sofrer hidrólise ou outro tipo de reação. A utilização de uma mistura de compostos dificulta o controle de aditivos, visto que cada qual apresenta sua taxa específica de consumo. Um outro requisito importante é que os aditivos devem ser estáveis em condições de paradas do processo e, além disso, não devem ser muito caros. Convém citar ainda, o fato de que, na maioria das vezes, os aditivos causam polarização do cátodo, ou seja, dificultam a deposição do íon metálico pela diminuição da densidade de corrente obtida a um dado potencial de eletrodo⁸⁷.

Denomina-se poder de nivelamento a aptidão de um banho de produzir depósitos de espessura maior em microdepressões, acarretando uma diminuição da rugosidade superficial inicialmente presente no substrato. Niveladores são aditivos que têm a propriedade de diminuir a velocidade de deposição em microssaliências e não nas microdepressões. A Figura 5d mostra esquematicamente a seção transversal de um revestimento aplicado sobre um substrato rugoso. Na região "1" (microdepressão), a velocidade de deposição é maior. Na região "2" (microssaliência) a velocidade de deposição é menor. Na região "3", a velocidade de deposição terá um valor intermediário. Existem várias teorias a respeito da forma de como se dá a incorporação de um aditivo, de uma maneira geral, a teoria da ação de niveladores pode ser assim explicada:

- niveladores são substâncias que polarizam a reação de deposição (diminuem a velocidade da reação de deposição);
- os niveladores são adsorvidos na superfície do cátodo. Eles podem co-depositar-se ou reduzir-se para uma forma que não tem a capacidade de interferir na reação de deposição;
- a reposição dos niveladores nas microdepressões é muito mais lenta do que nas regiões lisas e nas microssaliências. Isto faz com que a concentração do nivelador nas microdepressões seja menor. Como resultado tem-se maior velocidade de deposição nas microdepressões.

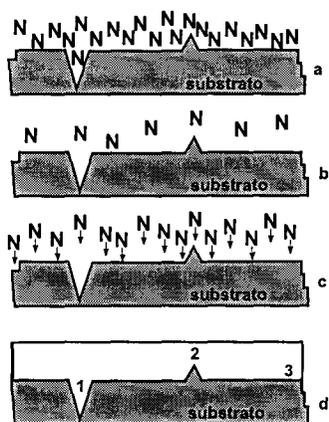


Figura 5: Ilustração esquemática do mecanismo de ação de niveladores onde em a) início de deposição; tem-se igual concentração de nivelador em toda a superfície do cátodo; b) durante a deposição o nivelador é consumido; c) a reposição do nivelador é menor na microdepressão; d) onde há menor quantidade de nivelador, a velocidade de deposição é maior.

A Figura 5 mostra esquematicamente a ação dos niveladores. Convém citar que sua ação só ocorre quando em baixas concentrações. Se a concentração do nivelador for alta, a reposição das moléculas de nivelador nas microdepressões aumenta. Com isto a velocidade de deposição em toda a superfície do cátodo tende a se igualar cessando o nivelamento.

Já os abrlhantadores por sua vez, podem ser classificados em duas categorias, a saber:

- **abrlhantadores primários:** também conhecidos como abrlhantadores de primeira classe ou transportadores de brilho;
- **abrlhantadores secundários:** também conhecidos como abrlhantadores de segunda classe ou formadores de brilho.

A classificação acima não é universal, podendo ser encontradas, na literatura, denominações diferentes, devendo-se atentar sobre a associação da denominação com a função. Em geral, estes abrlhantadores atuam em conjunto obtendo-se, assim, depósitos com brilho especular de boa intensidade podendo apresentar ainda, poder de nivelamento.

Em geral, a utilização de niveladores é importante na construção de um dispositivo eletrocromico já que, estes aditivos, impedem a formação de depósitos dendríticos que levariam ao aumento de irreversibilidade e concomitante diminuição da durabilidade do dispositivos. Depósitos dendríticos apresentam propriedades mecânicas pobres que podem conduzir ao desprendimento do depósito, com a conseqüente diminuição de material ativo, ao longo dos ciclos. A utilização de abrlhantadores pode ser importante nos dispositivos eletrocromicos de transmissão ou reflexão já que permitiria a formação de eletrodepósitos altamente homogêneos com a diminuição drástica de absorção.

Na Figura 6 é mostrado uma representação esquemática de um dispositivo eletrocromico baseado na eletrodeposição reversível de bismuto segundo a configuração idealizada por Ziegler e Howard^{80,81}. Em um trabalho recente baseado no estudo deste tipo de dispositivos, foi avaliado o efeito do Cu^{2+} como aditivo na eletrodeposição reversível do bismuto⁷⁹. Apesar de, sob o ponto de vista eletroquímico a presença do aditivo só se manifestar no aumento da reversibilidade do processo de deposição/dissolução, considerando o contraste óptico, uma pequena porcentagem de Cu^{2+} produz mudanças drásticas. Foi comprovado que o aditivo neste caso atua como um abrlhantador/ nivelador eficiente evitando o crescimento dendrítico do filme de bismuto metálico através da autodissolução do eletrodepósito. Do ponto de vista prático, este fato é extremamente benéfico já que incrementa a ciclabilidade do dispositivo além de ampliar a faixa de potencial de utilização, evitando o desprendimento do filme pouco homogêneo e poroso formado na ausência de íons cobre.

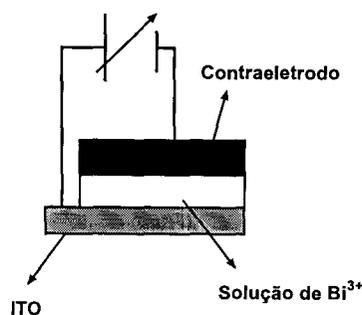


Figura 6: Ilustração esquemática de um dispositivo baseado na eletrodeposição reversível de bismuto.

APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

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 japonesas⁸⁸. 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. Restando 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 todo⁸⁹. 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 motorista⁹⁰. Esta tecnologia tem sido patenteada com o nome de *glarefree*TM⁹¹. A indústria Nikon no Japão produz óculos eletrocromicos que servem tanto para ambientes claros como para escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos. Em seu trabalho Mizuno e col.⁹² 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 colaboradores⁹³ 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 60 s 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 condicionados. A associação de indústrias de energia solar de Estados Unidos, declara que uma janela eletrocromica poderia chegar a causar uma diminuição do 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 sol⁹⁴. 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 a de uma janela convencional o que significará 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^{94,95}. Também a indústria Pilkington GmbH oferece janelas eletrocromicas de 2 m²⁹⁶. Recentemente Deb e colaboradores⁹⁷ propuseram uma metodologia para a aferição de durabilidade e tempo de vida (SLP) 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. As conclusões 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 requerer 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 cm⁹⁸.

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 janela⁹⁴.

ALGUMAS CONCLUSÕES FINAIS

No presente artigo de revisão foram apresentados diversos aspectos do fenômeno de eletrocromismo, realizando uma extensa revisão bibliográfica sobre o tema versando sobre os diferentes materiais e dispositivos desenvolvidos nos últimos anos. Pode-se observar que o esforço da comunidade científica neste campo de estudo tem sido árduo e frutífero.

Por outro lado, queremos dar especial destaque neste trabalho, ao desenvolvimento recente de dispositivos eletrocromicos baseados na eletrodeposição de metais. Estes desenhos apresentam a vantagem de simplicidade na construção e operação, tendo mostrado altas velocidades de ciclagem. Estes fatores levariam a pensar na sua aplicação na indústria de *displays*. Assim, muitos dos conceitos utilizados no desenvolvimento de banhos para galvanoplastia encontram ampla aplicação nestes novos desenhos, especialmente todo o conhecimento desenvolvido no estudo de aditivos para modificar a microestrutura e morfologia dos eletrodepósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras de fomento CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Lampert, C. M.; Grandqvist, C. G.; *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control*; SPIE IS4, Bellingham, Washington, USA, 1990.
2. Baucke, F. G. K.; *Mater. Sci. Eng.* **1991**, *B10*, 285.
3. Aegerter, M. A.; *Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices. Structure and bonding: Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications*; Springer Verlag; Berlim, (no Prelo).
4. Platt, J. R.; *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 862.
5. Franz, W.; *Z. Naturforsch.* **1958**, *13A*, 44.
6. Shulman, J. H.; Compton, W. D.; *Color Centers in Solids*; Pergamon Press; New York 1963; p. 38.
7. Nassau, K.; *The Physics and Chemistry of Color*, John Wiley & Sons, Inc.; New York; 1983.
8. Blanc, J.; Staebler, D. L.; *Phys. Rev.* **1971**, *B4*, 3548.
9. *Solid Electrolytes*, Topics Appl. Phys. 21; S. Geller, Ed.; Springer Verlag, Berlim; 1977.
10. Brimm, E. O.; Brantley, J. C.; Lorens, J. H.; Jellinck, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5427.
11. Goppelsröder, M. F.; *Compt. Rend. Acad. Sci* **1876**, *82*, 331.
12. Deb, S. K.; *Appl. Opt. Suppl.* **1969**, *3*, 193.
13. Deb, S. K.; *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801.
14. Hurditch, R.; *Electron. Lett.* **1975**, *11*, 142.
15. Dickens, P. G.; Murphy, D. J.; Halstead, T. K.; *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 370.
16. Nishimura, K.; *Solid State Commun.* **1976**, *20*, 523.
17. Randin, J. P.; *Electronics*, **1981**, *29*, 89.
18. Lynam, N. R.; *SAE Int. Congress and Exhibition*, February 23-27, 1987, Paper 870 636.
19. Kase, T.; Kawai, M.; Ura, M.; *SAE Passenger Car Meeting and Exposition, September 22 - 25, 1986*, Paper 861 362.
20. Lampert, C. M.; *Sol. Ener. Mater.* **1982**, *2*, 1.
21. Svensson J. S. E. M.; Grandqvist C. G; *Proc. SPIE* **1984**, *502*, 30.
22. Lampert, C. M.; *Sol. Ener. Mater.* **1984**, *11*, 1.
23. Donnadieu, A.; *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *B3*, 185.
24. Ziegler, J. P.; Howard, B. M.; *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **1995**, *39*, 317.
25. Warszawski, B.; U. S. Patent, **1991**, 5.056.899.

26. Carpenter, M. K.; Conell, R. S.; Corrigan, D. A.; *Sol. Ener. Mater.* **1987**, *16*, 333.
27. Baucke, F.G.K.; *Sol. Ener. Mater.* **1987**, *16*, 67.
28. Schmitt, M.; Heusing, S.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; Avellaneda, C.; *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 9.
29. Avellaneda, C. O.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 365.
30. Aegerter, M. A.; Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Atik, M.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1997**, *8*, 689.
31. Green, M.; Dautremont - Smith, W. C.; Weiner, J. A.; *Thin Solid Films*, **1976**, *38*, 89.
32. Bange, K.; Gamble, T.; *Adv. Mater.* **1990**, *3*, 10.
33. Hamberg, I.; Granqvist, G. C.; *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, R123.
34. Maranhão, S. L. de A.; Torresi, R. M.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 257.
35. Maranhão, S. L. de A.; Torresi, R. M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 284.
36. Kaufman, F. B.; Schroeder, A. H.; Engler, E. M.; Kramer, S. R.; Chambers, J. Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 483.
37. Kaufman, F. B.; Engler, E. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 547.
38. Scrosati, B.; *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall; Londres; 1993.
39. Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *149*, 101.
40. Garnier, F.; Tourillon, G.; Gizard, M.; Dubois, J. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *148*, 299.
41. Gray, F. M.; *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*; VCH Publishers, Inc.; Berlin; 1991.
42. Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *88*, 183.
43. De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Paserini, S.; Scrosati, B.; *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 480.
44. Peres, R. C. D.; Pernaut, J. M.; De Paoli, M.-A.; *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 225.
45. Bernard, M. C.; Córdoba de Torresi, S. I.; Hugot-LeGoff, A.; *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **1992**, *25*, 225.
46. Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S.I.; Gabrieli, C.; Keddani, M.; Takenouti, H.; *Synth. Met.* **1993**, *61*, 291.
47. McIntyre, J. D. E.; Basu, S.; Peck Jr. W. F.; Brown, W. L.; Augustyniak, W. M.; *Phys. Rev. B*, **1982**, *25*, 7242.
48. Gottesfeld, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 272.
49. Svensson, J. S. E. M.; Grandqvist, C. G.; *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1566.
50. Fantini, M.; Gorenstein, A.; *Sol. Ener. Mat.* **1987**, *16*, 487.
51. Córdoba de Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Hugot-Le Goff, A.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1548.
52. Córdoba de Torresi, S. I.; Hugot-Le Goff, A.; Joiret, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1554.
53. Nemetz, A.; Temmink, A.; Bange, K.; Córdoba de Torresi, S.; Gabrielli, C.; Hugot Le Goff, A.; Torresi, R.; *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* **1992**, *25*, 93.
54. Torresi, R. M.; Vázquez, M. V.; Gorenstein, A.; Córdoba de Torresi, S. I.; *Thin Solid Films* **1993**, *229*, 180.
55. Faria, I. C.; Torresi, R. M.; Gorenstein, A.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2765.
56. Gorenstein, A.; Polo da Fonseca, C. M.; Torresi, R. M.; *Proc. SPIE* **1991**, *1536*, 104.
57. Córdoba de Torresi, S. I.; Gorenstein, A.; Torresi, R. M.; Vázquez, M. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *318*, 131.
58. Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. X.; *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 409.
59. Zelaya-Angel, O.; Minezes, C.; Sanchez-Sinecis, F.; Ferreira, G. L.; *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 6022.
60. Fujita, Y.; Miyazaki, K.; Tatsuyama, Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 1082.
61. Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Aegerter, M. A.; *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 2181.
62. Gomes, M. A. B.; Bulhoes, L. O. D.; Decastro, S. C.; Damiao, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3067.
63. Faughnan, B. W.; Crandall, R. S.; *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 834.
64. Dyer, C. K.; Leach, J. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *135*, 23.
65. Cantão, M. P.; Cisneros, J. I.; Torresi, R. M.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4865.
66. Cantão, M. P.; Lourenço, A.; Gorenstein, A.; Córdoba de Torresi, S. I.; Torresi, R. M.; *Mater. Sci. Eng.* **1994**, *B26*, 157.
67. Smith, F. H.; British Patent **1929**, 328 017.
68. Camlibel, I.; Singh, S.; Stocker, H. J.; Van Ultert, L. G.; Zydzik, J.; *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 793.
69. Zaromb, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 903.
70. Zaromb, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 912.
71. Mantell, J.; Zaromb, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 992.
72. Schoot, C. J.; Ponjee, J. J.; Van Dam, H. T.; Van Doorn, R. A.; Bolwijn, P. T.; *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 64.
73. Ostrom, G. S.; Buttry, D. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 411.
74. Cieslinski, R.; Armstrong, N. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *161*, 59.
75. Bruinink, J.; Kregting, C. G. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1397.
76. Bohnke, O.; Lher, M.; *Images de la Chimie, Suppl.* **1985**, *60*, 39.
77. Chang, I. F.; Gilbert, B. L.; Sun, T. I.; *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 955.
78. Van Ultert, L. G.; Zydzik, G. J.; Singh, S.; Camlibel, I.; *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 109.
79. Córdoba de Torresi, S. I.; Carlos, I. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 11.
80. Ziegler, J. P.; Howard, B.; Caudi, K.; Tornberg, N.; Extended Abstr., Vol. 92-2, Electrochemical Society Meeting, Toronto, Canada; 1992, p. 784.
81. Ziegler, J. P.; Howard, B. in *Proc. Symp. On Electrochromic Materials II*; Hoo, K. C.; MacArthur D. A.; Ed.; Electrochemical Society, 1993, p. 158.
82. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988.
83. Mascaro, L. H.; Kaibara, E. K.; Bulhoes, L. O. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L273.
84. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; Electrochemistry Southampton Group; Ellis Horwood Limited; 1985.
85. Panossian, Z.; *Tratamento de Superfícies* **1996**, *75*, 22.
86. Oniciu, L.; Muresan, L.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 565.
87. Roth, C. C.; Leidheiser, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 533.
88. <http://www.lbl.gov/science-articles/archive/lampert-smart-windows.html>
89. <http://www.theautochannel.com/content/news/press/dat.../press006485.html>
90. Lynam, R. N.; Agrawal, A.; *Proceedings. SPIE* **1988**, *1990*, 46.
91. <http://www.donnelly.com/www.nsf/webpages/13?opendocument>
92. Mizuno, M.; Niwa, T.; Endo, T.; *Japan Display* **1989**, *P1-13*, 110.
93. Bechinger, C.; Bullock, J. N.; Zhang, J. G.; Tracy, C. E.; Benson, D. K.; Deb, S. K.; Branz, H. M.; *J. of Appl. Phys.* **1996**, *80*, 1226.
94. <http://www.pathnet.org/>
95. <http://www.cala.umn.edu/doe/draft/electro.html>
96. <http://www.pilkington.com/building/aboutbp/main.html>
97. Czaderna, A. W.; Benson, D. K.; Jorgensen, G. J.; Zhang, J. G.; Tracy, C. E.; Deb, S. K.; *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **1999**, *56*, 419.
98. http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/doc/doc_nist/electroc.html