

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências dos Materiais

Janelas de Transmitância Regulável

Por

José Carlos Estrela Valadas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Professora Doutora Isabel Ferreira
Co-orientador: Professora Doutora Elvira Fortunato

Lisboa 2009



Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Departamento de Ciências dos Materiais

Titulo: Janelas de Transmitância Regulável

Autor: José Carlos Estrela Valadas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador Científico: Professora Doutora Isabel Ferreira
Co-orientador: Professora Doutora Elvira Fortunato

Área da dissertação: Electrónica transparente



Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Prof. Doutora Isabel Ferreira a forma como orientou o projecto. As notas dominantes da sua orientação, as suas recomendações e disponibilidade com que sempre me recebeu. Agradeço também a liberdade de acção durante este período, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal.

Esta dissertação dificilmente teria sido realizada sem o apoio de dois Centros que estão integrados na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, o Cenimat e CEMOP. Não posso deixar de agradecer ao Professor Doutor Rodrigo Martins e à Professora Doutora Elvira Fortunato pelo apoio e acesso às instalações e tecnologia presentes, bem como pelo interesse na área do projecto com constantes actualizações do que estava a ser desenvolvido a nível mundial de forma a este projecto acompanhar os estudos e inovações nesta área.

Neste projecto foram envolvidas várias pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para os resultados obtidos. Gostaria de agradecer a:

- Eng. Alexandra Gonçalves pela integração no grupo de investigação, pela integração na área dos materiais electrocrómicos, pela grande ajuda no manuseamento dos diferentes equipamentos para as diferentes técnicas utilizadas, suporte técnico e teórico e pela amizade.
- Eng. Lúcia Gomes pelo apoio, amizade, paciência, troca de ideias e cumplicidade ao longo deste projecto, bem como pelo desenvolvimento de trabalho em comum.



- Doutor Luís Pereira, Eng. Pedro Barquinha, Eng. Gonçalo Gonçalves, Eng. Leonardo Silva, Eng. Sónia Pereira, Eng. Nuno Correia, pela fácil integração no grupo de investigação, manuseamento dos diferentes equipamentos, optimização de processos e amizade.
- Mestre Prudência Valente, Eng. Cláudia Costa pelo desenvolvimento e optimização de alguns electrólitos utilizados neste projecto.
- Meus pais e irmão pelo apoio constante ao longo de todo o curso, motivação e paciência nesta fase final.
- Ana Oliveira, minha companheira desde o início do curso, que me acompanhou durante todas as fases, motivando e ajudando a ultrapassar as dificuldades.

Além das pessoas mencionadas acima, gostaria também de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma estiveram envolvidas directa ou indirectamente na concretização deste projecto, nomeadamente do Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa, e ao Departamento de Química da Universidade do Minho, onde foram desenvolvidos alguns electrólitos utilizados.



Simbologia e notações

CENIMAT- Centro de Investigação em Materiais

CEMOP- *Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronics and Processes*

CL- Cristais Líquidos (*Liquid Crystals*)

CRT- Tubo de raios catódicos (*Cathode Ray Tube*)

CVD- *Chemical Vapour Deposition*

DC- Corrente contínua (*Direct Durrent*)

DCM- Departamento de Ciência dos Materiais

EC- Electrocrómico (*Electrochromic*)

ETR- Evaporação Térmica Resistiva (*Vacuum Thermal Evaporation*)

IZO- Óxido de zinco dopado com índio (Indium Zinc Oxide)

LCA- Ciclo de vida (*Life Cycle Average*)

LCD- Monitor de cristal líquido (*Liquid Crystal Display*)

LiAlF₄- lithium aluminum fluoride

LiClO₄- Perclorato de lítio (*lithium perchlorate*)

NiO- Óxido de níquel (*Nickel Oxide*)

OLED- Díodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light Emitting Diode*)

PC- Polímero de policarbonato (*Polycarbonate Polimer*)

PEO- Poli(óxido de etileno) (*Poly (ethylene Oxide)*)

PMMA- Poli(metil metacrilato) (*Polymethyl-methacrylate*)

PPO- Poli(óxido de propileno) (*Polypropylene Oxide*)

TCO- Óxido condutor transparente (*Transparent Conductive Oxide*)



THF- Tetrahidrofurano (*Tetrahydrofuran*)

UV- Ultravioleta (*Ultraviolet*)

V₂O₅- Óxido de vanádio (*Vanadium Oxide*)

WO₃- Óxido de tungsténio (*Tungsten Oxide*)

PEDOT- poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*)

PSS- poli(4-sulfonato de estireno) (*poly(styrenesulfonate)*)

PEB- poli(etileno-co-buteno) (*poly(ethylene-co-butene)*)



Índice Matérias

1. RESUMO	11
2. INTRODUÇÃO	13
2.1. MATERIAIS CROMOGÉNICOS	13
2.2. APLICAÇÕES EXISTENTES	14
2.3. FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO EC	22
2.4. JANELAS DE TRANSMITÂNCIA VARIÁVEL	24
2.4.1. <i>Materiais electrocrómicos</i>	29
2.4.2. <i>Outros constituintes da janela electrocrómica</i>	32
2.5. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	33
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	35
3.1. PRODUÇÃO DE JANELAS ELECTROCRÓMICAS	35
3.1.1. <i>Deposição do Óxido Condutor Transparente (TCO)</i>	35
3.1.2. <i>Deposição do material electrocrómico</i>	36
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS	39
3.2.1. <i>Determinação da espessura dos filmes</i>	39
3.2.2. <i>Caracterização eléctrica e óptica</i>	41
4. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. CARACTERIZAÇÃO ELECTRO-ÓPTICA	45
4.1.1. <i>Óxido condutor</i>	45
4.1.2. <i>Electrocrómico</i>	46
4.1.3. <i>Armazenador de iões</i>	48
4.1.4. <i>Electrólito</i>	50
4.1.5. <i>Montagem e selagem</i>	51
4.2. INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DE WO ₃ NO COMPORTAMENTO DAS JANELAS	51
4.3. INFLUÊNCIA DO CICLO DE TENSÃO APLICADO Vs ELECTRÓLITO UTILIZADO	66
4.3.1. <i>Ciclo 1</i>	68
4.3.2. <i>Ciclo 2</i>	70
4.3.3. <i>Ciclo 3</i>	72
4.3.4. <i>Ciclo 4</i>	75
4.3.5. <i>Ciclo 5</i>	77
4.3.5.1. <i>Influência da tensão aplicada na reposta das janelas</i>	79
4.3.5.2. <i>Períodos de tensão com amplitude variável</i>	82
4.3.5.3. <i>Tensão incremental positiva e negativa</i>	85
4.3.6. <i>Ciclo 6: Onda triangular</i>	88
4.3.7. <i>Ciclo 7</i>	90
4.3.8. <i>Ciclo 8</i>	93
4.3.9. <i>Ciclo 9</i>	94
4.4. INFLUÊNCIA DO ARMAZENADOR DE IÕES E SELAGEM DA JANELA NO SEU COMPORTAMENTO	96
4.4.1. <i>Influência da selagem nas janelas</i>	97
4.4.2. <i>Influência do armazenador de iões</i>	98
4.5. JANELAS COM ELECTRÓLITO SÓLIDO	101
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	104
6. BIBLIOGRAFIA	106
7. ANEXOS	109
ANEXO A- TABELA DO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DE WO ₃	109
ANEXO B- INFLUÊNCIA DO CICLO DE TENSÃO APLICADO NO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS EM FUNÇÃO DO ELECTRÓLITO UTILIZADO	110



ANEXO C- INFLUÊNCIA DO ARMAZENADOR DE ÍONS E SELAGEM DA JANELA NO SEU TEMPO DE VIDA. 112



Índice de Figuras

FIGURA 2-1 ESPELHO RETROVISOR EC DESENVOLVIDO POR MAGNA DONNELLY [3]	14
FIGURA 2-2- LIVRO DE TEXTO EM PAPEL ELECTROCRÓMICO [15]	15
FIGURA 2-3- IMPRESSÃO DO PAPEL ELECTROCRÓMICO (FONTE FOTOFABRIKEN) [15]	17
FIGURA 2-4- COMPARAÇÃO DE ESPAÇO OCUPADO ENTRE CRT E LCD	18
FIGURA 2-5- ESQUEMA DA ESTRUTURA DE UM DISPLAY DE OLED [22]	19
FIGURA 2-6 - ESQUEMA DE UM DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO CONVENCIONAL [16]	22
FIGURA 2-7- ESQUEMA DA CONFIGURAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA APLICAÇÃO EM JANELAS EC.....	24
FIGURA 2-8- VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA NUMA JANELA ELECTROCRÓMICA EXTERIOR [14]	25
FIGURA 2-9- VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA NUMA JANELA ELECTROCRÓMICA INTERIOR [1]	26
FIGURA 2-10- ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DOS MOSTRADORES DE CRISTAIS LÍQUIDOS (LCD) [12]	27
FIGURA 2-11- ESTRUTURA DO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO [7]	30
FIGURA 3-1- SISTEMA DE SPUTTERING DO LABORATÓRIO DO CENIMAT	36
FIGURA 3-2- SISTEMA DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA RESISTIVA DO CEMOP (À ESQUERDA) E DO DCM (À DIREITA)	37
FIGURA 3-3- MÉTODO UTILIZADO PARA DEPOSIÇÃO DO ELECTRÓLITO NA PRODUÇÃO DAS JANELAS	38
FIGURA 3-4- PERFILÓMETRO DEKTAK3 EXISTENTE NO CENIMAT	40
FIGURA 3-5- MEDIDOR DE RESISTIVIDADE PELA TÉCNICA DAS QUATRO PONTAS	41
FIGURA 3-6- ESPECTROFOTÓMETRO <i>UV-3101 DA SHIMADZU</i>	42
FIGURA 3-7- MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DE TRANSMITÂNCIA COM VARIAÇÃO DE TENSÃO.....	43
FIGURA 4-1- TRANSMITÂNCIA DO FILME DO TCO	45
FIGURA 4-2- COMPARAÇÃO DE UM VIDRO LIMPO (À ESQUERDA) COM UM VIDRO COM TCO (À DIREITA)	45
FIGURA 4-3- TRANSMITÂNCIA DO FILME	47
FIGURA 4-4- COMPARAÇÃO DE UM VIDRO LIMPO (À ESQUERDA) COM UM VIDRO COM TCO E MATERIAL ELECTROCRÓMICO (À DIREITA)	47
FIGURA 4-5- VIDRO COM TCO E ARMAZENADOR DE IÕES DEPOSITADO. À ESQUERDA NIO E A DIREITA V_2O_5 ..	48
FIGURA 4-6- TRANSMITÂNCIA DE VIDRO COM TCO E O ARMAZENADOR DE IÕES V_2O_5	49
FIGURA 4-7- COMPARAÇÃO DE VIDRO LIMPO (À ESQUERDA) COM OUTRO VIDRO COM TCO E O ELECTRÓLITO SÓLIDO $LiAlF_4$ (À DIREITA)	51
FIGURA 4-8- CICLO DE TENSÃO APLICADO ÀS AMOSTRAS DA TABELA 5.	53
FIGURA 4-9- VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA AO LONGO DO TEMPO COM CICLO DE TENSÃO APLICADO ÀS JANELAS A1, A2, A3, A4 E A5	54
FIGURA 4-10- VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA AO LONGO DO TEMPO COM CICLO DE TENSÃO APLICADO ÀS JANELAS B1, B2, B3, B4 E B5	57
FIGURA 4-11- VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA AO LONGO DO TEMPO COM CICLO DE TENSÃO APLICADO ÀS JANELAS C1, C2, C3, C4 E C5	60
FIGURA 4-12- RESPOSTA TEMPORAL DA TRANSMITÂNCIA DAS JANELAS AO CICLO DE TENSÃO AGRESSIVO: A4), B4) E C4)	62
FIGURA 4-13- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4 (ELECTRÓLITO 4), B6 (ELECTRÓLITO 6), B7 (ELECTRÓLITO 7) E B8 (ELECTRÓLITO 8) AO CICLO APLICADO	65
FIGURA 4-14- FOTOGRAFIAS DE DUAS JANELAS COM ELECTRÓLITO QUEIMADO APÓS APLICAÇÃO DE VÁRIOS CICLOS DE TENSÃO.	67
FIGURA 4-15- FOTOGRAFIA DE UMA JANELA COM ELECTRÓLITO DE GELATINA APÓS ALGUNS CICLOS	68
FIGURA 4-16- PERÍODO DO CICLO 1	69
FIGURA 4-17- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 1	69
FIGURA 4-18- PERÍODO DO CICLO 2	71
FIGURA 4-19- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 2	71
FIGURA 4-20- PERÍODO DO CICLO 3	73



FIGURA 4-21- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 3.....	74
FIGURA 4-22- PERÍODO DO CICLO 4.....	75
FIGURA 4-23- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 4.....	76
FIGURA 4-24- PERÍODO DO CICLO 5.....	77
FIGURA 4-25- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 5.....	78
FIGURA 4-26 - COMPARAÇÃO DAS MELHORES RESPOSTAS OBTIDAS COM CICLO APLICADO.....	80
FIGURA 4-27 – AMPLIAÇÃO DOS GRÁFICOS DA FIGURA 4-26.	81
FIGURA 4-28- CICLO APLICADO DE TENSÃO VARIÁVEL.....	83
FIGURA 4-29- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO DE TENSÃO VARIÁVEL.....	83
FIGURA 4-30- RELAÇÃO ENTRE CORRENTE E TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA NAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO DE TENSÃO VARIÁVEL	85
FIGURA 4-31- CICLO APLICADO DE TENSÃO INCREMENTAL	86
FIGURA 4-32- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO DE TENSÃO INCREMENTAL.....	87
FIGURA 4-33- CICLO APLICADO NO TESTE 6	89
FIGURA 4-34- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 6.....	89
FIGURA 4-35- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO 7.....	91
FIGURA 4-36- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO APLICADO NO TESTE 8.....	94
FIGURA 4-37- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO APLICADO NO TESTE 9.....	95
FIGURA 4-38- RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 AO CICLO APLICADO NO TESTE 5.....	97
FIGURA 4-39- ESTRUTURA DAS JANELAS COM ARMAZENADOR DE IÕES.	99
FIGURA 4-40- COMPARAÇÃO DA RESPOSTA TEMPORAL DAS JANELAS B4 E B6 COM ARMAZENADOR DE IÕES (À ESQUERDA) E SEM ARMAZENADOR DE IÕES (À DIREITA), QUANDO APLICADO O CICLO 5.	100
FIGURA 4-41- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA JANELA COM ELECTRÓLITO SÓLIDO.....	101
FIGURA 4-42- ESTRUTURA DA JANELA SÓLIDA COM SiO_2	102
FIGURA 4-43- JANELAS SÓLIDAS PRODUZIDAS.....	103



Índice de Quadros

TABELA 2-1 COMPARAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS DOS MONITORES DE OLED, LCD E EC [18].....	20
TABELA 2-2- MATERIAIS ELECTROCRÓMICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS [4][6].....	29
TABELA 2-3- PROPRIEDADES DE MATERIAIS ORGÂNICOS VS INORGÂNICOS [4].....	31
TABELA 2-4- COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO UTILIZADAS NO FABRICO DE UM EC [9], [10], [11], [12].....	34
TABELA 3-1- TABELA DE IDENTIFICAÇÃO DAS JANELAS TESTADAS.....	44
TABELA 4-1- TABELA DE IDENTIFICAÇÃO DAS JANELAS PRODUZIDAS PARA TESTE	52
TABELA 4-2 – COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DE TRANSMITÂNCIA DAS JANELAS A1, A2, A3, A4 E A5.....	55
TABELA 4-3 - COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DE TRANSMITÂNCIA DAS JANELAS B1, B2, B3, B4 E B5.....	57
TABELA 4-4 - COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DE TRANSMITÂNCIA DAS JANELAS C1, C2, C3, C4 E C5.....	60
TABELA 4-5- CÁLCULO DO TEMPO DE VIDA DAS MELHORES JANELAS TESTADAS	63
TABELA 4-6 - CARACTERIZAÇÃO DOS CICLOS APLICADOS.....	67
TABELA 4-7- COMPARAÇÃO DO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS B4 E B6, QUANDO APLICADO O CICLO 5 E O CICLO MAIS AGRESSIVO (INICIAL)	79
TABELA 4-8- TABELA RESUMO DO COMPORTAMENTO DE COLORAÇÃO PARA AS JANELAS B4, B6, B7 E B8.....	92
TABELA 4-9- TABELA RESUMO DA RESPOSTA DAS JANELAS AO CICLO 9	96
TABELA 4-10- TEMPO DE VIDA DAS JANELAS B4, B6, B7 E B8 SELADAS.	98
TABELA 7-1- CALCULO DO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DE WO ₃	109
TABELA 7-2- TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 1	110
TABELA 7-3-TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 2.....	110
TABELA 7-4-TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 3.....	110
TABELA 7-5- TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 4	111
TABELA 7-6- TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 5	111
TABELA 7-7- COMPARAÇÃO DO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SELADAS E NÃO SELADAS SUJEITAS AO CICLO 5.	112
TABELA 7-8- COMPARAÇÃO DO TEMPO DE VIDA DAS JANELAS SUJEITAS AO CICLO 5, COM E SEM ARMAZENADOR DE IÕES.....	112



1. Resumo

Este trabalho teve como objectivos a produção e caracterização electro-óptica de janelas de transmitância regulável, com vista à sua aplicação em janelas de grandes dimensões.

No intuito de atingir esses objectivos estudou-se o comportamento da janela a diferentes ciclos de tensão aplicada para colorar/descolorar, afim de encontrar um ciclo óptimo que conduza a uma maior longevidade das janelas produzidas. Para esse efeito, estudou-se também a influência do tipo de electrólito, da espessura do material electrocrómico, do armazenador de iões e da selagem da janela na longevidade da mesma.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a espessura da camada electrocrómica tem muita influência na transmitância da janela.

O tempo de resposta das janelas produzidas é relativamente baixo, cerca de 50-60 segundos para uma variação de 50% (transmitância máxima de 70% e mínima de 20%) no valor da transmitância.

O tempo de vida depende do ciclo de tensão aplicado tendo-se obtido no máximo cerca de 500 ciclos de tensão ON-OFF.



Summary

This work deals with the production and electro-optical characterization of smart windows where the transmittance is electronically controlled envisaging its application to large area windows.

The objectives of the work were pursued by studying the behavior of small sample windows to the different voltage cycles applied to color/uncolored it, in order to find the optimized voltage cycle that allows its lifetime maximization. For that, the influence of electrolyte, the thickness of the electrochromic layer, the existence or not of ions storage layer, and the influence of windows sealing was evaluated during this work.

The obtained results lead to the conclusion that the thickness of electrochromic layer has significant role on the transmittance of the window. The response time is around 50-60s for a transmittance variation of 50% (corresponding to a minimum transmittance of 20% and maximum of 70%) and the lifetime of the window is dependent of the type of cycle applied. 500 ON-OFF cycles was the maximum obtained for the cycles analyzed.



2. Introdução

2.1. Materiais cromogénicos

Os materiais cromogénicos estão em grande desenvolvimento, devido ao facto das suas propriedades ópticas serem controladas através de um estímulo exterior. Através desse estímulo o estado de oxidação do material é alterado, dando origem a uma mudança de cor. A classificação deste tipo de materiais é feita a partir do tipo de estímulo responsável pela alteração das suas propriedades ópticas: eléctrico (electocrómicos), térmico (termocrómicos), gasoso (gasocrómicos) ou fotónico (fotocrómicos).

Problemas energéticos, ambientais, de segurança, de privacidade, entre muitos outros, associados a pequenos luxos criam a necessidade de inovação e descoberta de novos tipos de materiais [1]. Os materiais electrocrómicos (EC) são do grupo dos cromogénicos os mais investigados por apresentarem um maior número de aplicações, utilizando a capacidade de mudar de cor de um composto electrocrómico através da aplicação de um sinal eléctrico DC [2]. Esta variação nas propriedades ópticas é reversível, isto é, o estado original é recuperado quando a polarização é alterada, permitindo a alternância entre dois estados de oxidação, que se pode reflectir na mudança de um filme transparente para um estado colorido [3].

2.2. Aplicações existentes

Um dos dispositivos que já se encontra comercializado há algum tempo é o espelho retrovisor anti-reflexo, para os automóveis. O espelho escurece quando é aplicada uma tensão ao sistema, existindo a possibilidade de se obterem vários níveis de escurecimento, quando se deixa de aplicar tensão o espelho volta a tonalidade inicial. Através do acoplamento de sensores de luz é possível que estas mudanças se dêem automaticamente sem qualquer interferência do condutor, adaptando-se assim às suas necessidades [3].



Figura 2-1 Espelho retrovisor EC desenvolvido por Magna Donnelly [3]

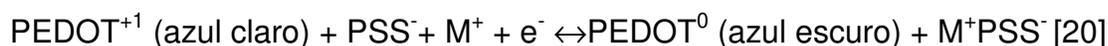
Na aeronáutica, o Airbus A350XWB da zona executiva terá a opção de ter janelas electrocrómicas. Estas estão a ser desenvolvidas pela Gentex of Zeeland e o electrólito é um gel dieléctrico orgânico. Aplicando uma pequena corrente eléctrica, o gel escurece até que a janela fique opaca. Quando não está sujeita a nenhum estímulo eléctrico exterior a janela pode apresentar transmitâncias até 60% [17].

O grupo Sueco da Acreo apresentou um mostrador de matriz activa em papel que consegue exibir texto e imagens em movimento e pode ser usado como livros de textos ou publicidade para caixas de cereais [20].



Figura 2-2- Livro de texto em papel electrocrómico [15]

Esta matriz é baseada em papel electrocrómico e no fabrico deste é usada uma combinação poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) com poli(4-sulfonato de estireno) (PSS) que é mais vantajosa do que a utilização do PEDOT individual. Quando uma tensão é aplicada numa direcção específica do pixel, PEDOT: PSS, induz uma reacção química reversível, que resulta na alteração de cor do PEDOT. Tal deve-se à mudança do seu estado de oxidação e com consequentes implicações nas suas propriedades ópticas. No estado oxidado o PEDOT é transparente mas torna-se opaco quando passa ao estado reduzido, a equação seguinte representa o tipo de reacções ocorridas:



Equação 2.1



Comparativamente com os mostradores convencionais estes funcionam a tensões e correntes muito menores, valores típicos de tensão entre 0,6V e 0,9V. Para além disso, como o PEDOT é estável nos dois estados (oxidado e reduzido) e requer apenas o uso de energia quando existe alguma alteração na imagem, o consumo de energia é reduzido. O tempo de resposta deste dispositivo é de cerca de um segundo e o seu efeito memória é variável entre os dez minutos e algumas horas. Estes dispositivos são flexíveis e com uma espessura inferior a 100 micrómetros.

O processo de fabrico também é muito facilitado pois é possível através do uso de técnicas de impressão comuns (do tipo de impressão em papel) que não requerem o uso de câmaras limpas, diminuindo assim também o preço final do dispositivo. Este processo envolve o revestimento do papel com um filme fino condutor, seguindo-se a deposição de um polímero EC, são formados os padrões desejados. Uma camada electrolítica é impressa nos padrões condutores e por último é colocado um revestimento protector [20].

A possibilidade de uso de papel comum como substrato para componentes electrónicos torna-se assim uma realidade, encurtando o caminho para os dispositivos de mais baixo custo, flexíveis e portáteis [19].



Figura 2-3- Impressão do papel electrocrómico (Fonte Fotofabriken) [15]

Outro grupo, liderado por Paul Monk, tem também efectuado estudos na área do papel electrocrómico, contudo utiliza materiais não orgânicos sobretudo os óxidos de Tungsténio (WO_3) e Molibdénio (MoO_3) que são misturados com o papel no processo de fabrico. Destinados principalmente a aplicações tais como em notas, bilhetes, vouchers e documentos que requerem autenticidade. O funcionamento destes dispositivos baseia-se na aplicação de uma tensão e consequentemente uma mudança de cor resultante do estado de oxidação, a qual certifica a autenticidade do documento [21].

Outra das aplicações em estudo é a viabilidade da aplicação destes dispositivos electrocrómicos em mostradores planos, onde o cristal líquido é substituído por dispositivos electrocrómicos.

Estes dispositivos embora ainda em fase inicial de concepção e desenvolvimento apresentam-se como os principais concorrentes aos de LCD (Liquid

Crystal Display) que lideram o mercado (como resultado de poderem apresentar dimensões reduzidas, embora ainda com resoluções inferiores aos CRT (Cathode Ray Tube). No entanto possuem a vantagem da imagem não estar dependente do ângulo de visão, problema este que até hoje não foi resolvido nos mostradores a cristal liquido. Estes apresentam um menor consumo, maior brilho, grande capacidade de memória de imagem sem consumo de energia e é possível a sua produção em grandes dimensões fazendo uso de materiais e processos de fabrico com custo mais reduzido [4].



Figura 2-4- Comparação de espaço ocupado entre CRT e LCD

A principal desvantagem destes está relacionada com um tempo de resposta elevado resultante da reacção redox que ocorre no dispositivo. A sua aplicação em painéis publicitários tem sido muito utilizada, uma vez que permitem fixar a mesma imagem sem consumo de energia devido à estabilidade da reacção redox.

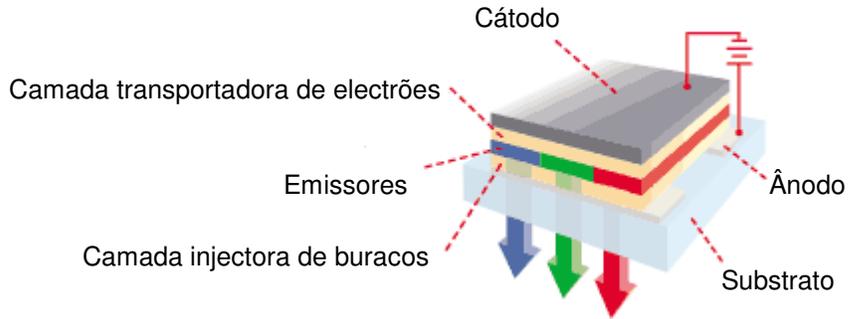


Figura 2-5- Esquema da estrutura de um display de OLED¹ [22]

Na tabela 2-1 estão referidas as diferentes tecnologias de monitores actualmente em desenvolvimento, OLED, LCD e EC.

¹ Díodo Orgânico Emissor de Luz



Tabela 2-1 Comparação entre as características dos monitores de OLED, LCD e EC [18]

Monitores	OLED	LCD	EC
Princípio de funcionamento	Emitem luz quando é aplicada uma tensão que excita o material orgânico	Quando uma tensão é aplicada as moléculas ordenam-se deixando a luz passar.	Através da aplicação de tensão existe a mudança do estado de oxidação que promove a alteração de cor.
A favor	<ul style="list-style-type: none"> • Visão de todos os ângulos • Fino • Baixa energia • Processo de fabrico barato • Compatível com grandes áreas • Compatível com substratos flexíveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia mais utilizada para os ecrãs planos • Estabilidade de imagem 	<ul style="list-style-type: none"> • Visão de todos os ângulos • Utilização de vários substratos • Baixo consumo de energia
Contra	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de vida limitado (encontra-se em aperfeiçoamento) 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispositivo não emissivo, necessita de luz externa. Necessidade de polarizadores e difusores • Ângulo de visão limitado • Pouco compatível com grandes áreas • Substratos caros 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo tempo de resposta • Elevado custo de produção • Não compatível com grandes áreas (em desenvolvimento)
Exemplos de utilizadores da tecnologia	<ul style="list-style-type: none"> • Kodak • CDT • UDC • Seiko Epson • Samsung • DuPont • TDK • Pioneer • HP • Sony • Sanyo 	São já muitos os produtores, como exemplo tem-se: <ul style="list-style-type: none"> • Samsung • LG • IBM • Eizo • HP • Kodak • Asus • Sony 	<ul style="list-style-type: none"> • Acreo • SageGlass • Magna Donnelly • Solaronix • Chrysler • Gentex

A maioria destes dispositivos ainda não é comercializada, baseando-se principalmente em protótipos de testes [3].



Os dispositivos electrocrómicos encontram-se ainda numa fase experimental de desenvolvimento e o seu desempenho necessita de ser melhorado para poder concorrer com a actual tecnologia dos cristais líquidos tanto na indústria das janelas como na dos mostradores, onde os CL beneficiam de um conhecimento mais consolidado das suas propriedades. Existem vários grupos de investigadores a nível mundial que dedicam o seu estudo aos materiais EC às suas potencialidades e aplicações, dentro dos quais se destacam os grupos liderados por Granqvist da *Universidade de Uppsala na Suécia*, Papaefthimiou da *Universidade de Patras na Grécia*, Somani do *Center for Materials for Electronics Technology* na Índia, Bell da *Universidade de Tecnologia de Queensland* e Paul Monk do *Department of Chemistry and Materials da Metropolitan University* [2] [13].

2.3. Funcionamento de um dispositivo EC

Um dispositivo electrocrómico é composto por várias camadas:

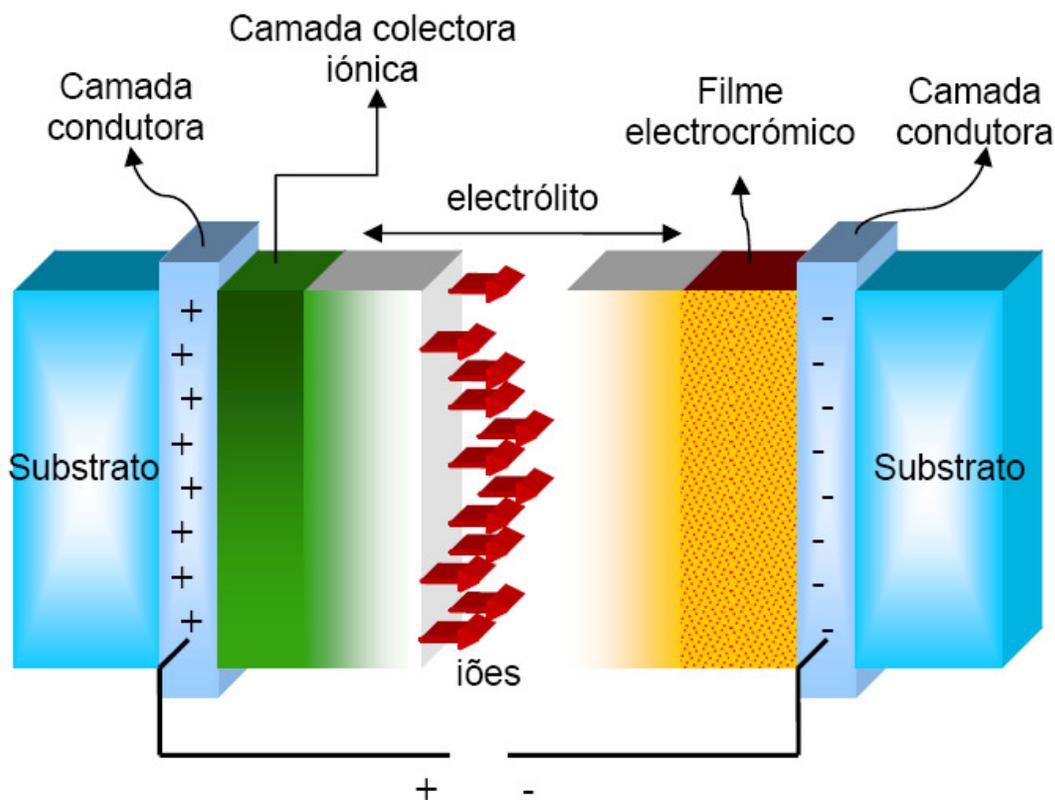


Figura 2-6 - Esquema de um dispositivo electrocrómico convencional [16]

- Substrato - o suporte de toda a estrutura;
- Duas camadas condutoras - entre as quais é aplicada uma diferença de potencial que induz a reacção redox;



- Colector iónico ou armazenador de iões - local onde são colectadas as cargas, esta camada tem a finalidade de aumentar o tempo de vida do dispositivo.
- Camada electrocrómica - onde tem lugar a reacção redox, sendo esta a responsável pela alteração da cor no dispositivo;
- Condutor iónico/electrólito - responsável pela condução dos iões entre a camada electrocrómica e o colector iónico.

Um dispositivo EC funciona como uma bateria recarregável isto é, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre um ânodo e um cátodo (neste caso são dois filmes condutores transparentes), os iões são obrigados a deslocar-se no electrólito, promovendo uma reacção redox na camada electrocrómica que altera as suas propriedades ópticas. Este processo é reversível, possibilitando a alternância entre um aspecto colorido e um transparente, e também o controlo da intensidade da coloração, por variação do sinal de tensão aplicado [4] [2] [5].

A reacção de oxidação/redução que ocorre segundo:



Onde M^+ é o ião que vai ser inserido na rede do WO_3 , e que vai reduzir o WO_3 alterando a tonalidade para azul. O x varia entre zero e 0,25, em que os iões H^+ , Li^+ e Na^+ estão dentro destes valores, podendo ser usados em dispositivos electrocrómicos [23].

2.4. Janelas de transmitância variável

As janelas electrocrómicas fazem parte da nova geração das chamadas janelas inteligentes onde se consegue controlar a sua transmitância através de um estímulo eléctrico. Consegue-se que a transmitância destas janelas varie entre os 5% e os 80% o que permite passar de janelas completamente transparentes a quase opacas ou vice-versa, evitando assim o uso de quaisquer cortinas ou estores, quando aplicadas em janelas de edifícios ou divisórias.

A configuração básica de um dispositivo electrocrómico usado em janelas encontra-se esquematizada na figura 7 e tem como base os mesmos princípios referidos em 2.3.

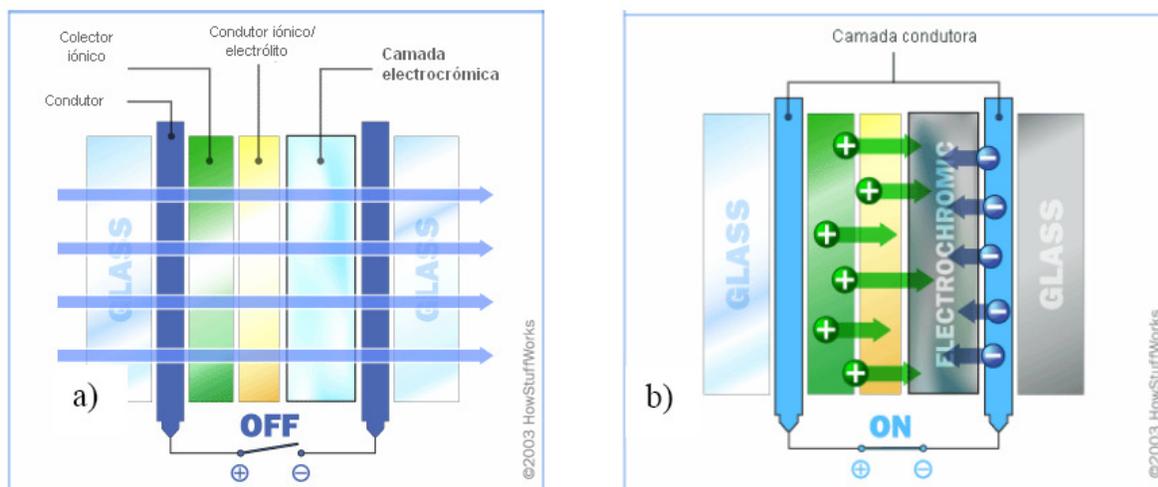


Figura 2-7- Esquema da configuração do dispositivo para aplicação em janelas EC

a) estado OFF [12] b) estado ON [12]

O uso deste tipo de janelas requer dispositivos de grande área e tem como principal objectivo o controlo da luminosidade e consequentemente da temperatura do

edifício. Estes factores são importantes não só para a poupança de energia como também para o conforto e ainda contribuem para uma menor utilização de ar condicionado, pelo que são benéficas para o ambiente.

Para além do uso em janelas, os vidros electrocrómicos podem também ser usados em divisórias permitindo obter a necessária privacidade de um espaço quando tornada colorida, ou totalmente visível quando tornado transparente. Exemplos deste tipo de aplicações estão representados nas figuras 2-8 e 2-9. Na figura 2-8 é visível o controlo da transmitância de uma janela exterior e na figura 2-9 o mesmo controlo para uma divisória interior.

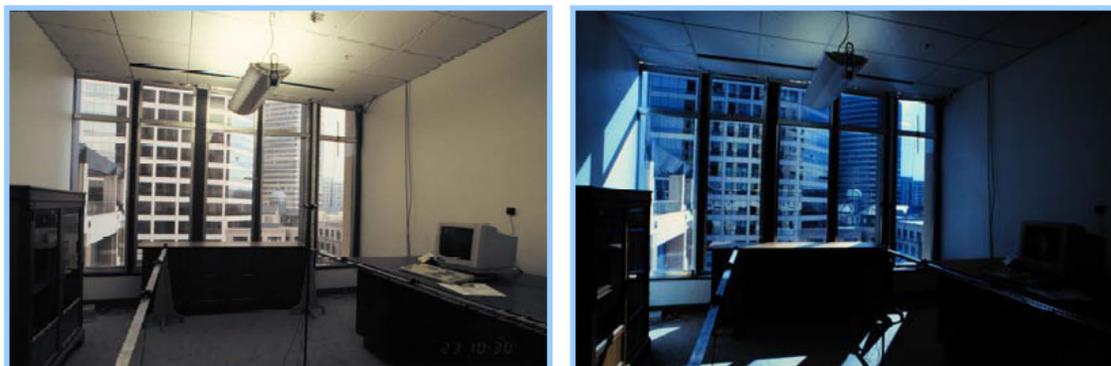


Figura 2-8- Variação da transmitância numa janela electrocrómica exterior [14]



Figura 2-9- Variação da transmitância numa janela electrocrómica interior [1]

A durabilidade deste tipo de janelas é ainda objecto de estudo e optimização. Resultados recentes indicam durabilidade da ordem dos 0,7 anos. A optimização da uniformidade de coloração/descoloração é ainda um dos problemas a resolver. As investigações prosseguem no sentido de optimizar o funcionamento de janelas de grande área, tornando-as mais baratas e resolvendo os problemas que ainda não permitem que esta seja uma opção 100% fiável [1].

As janelas EC têm como concorrente directo as janelas a cristal líquido (CL). Nestas, existe uma camada de CL e com a aplicação de um campo eléctrico, por alinhamento das moléculas de CL, a janela torna-se transparente (ON). Por outro

lado quando não é aplicado campo eléctrico os cristais permanecem desalinhados tornando-se a janela translúcida (OFF). Este princípio encontra-se esquematizado na figura 10 em baixo [1].

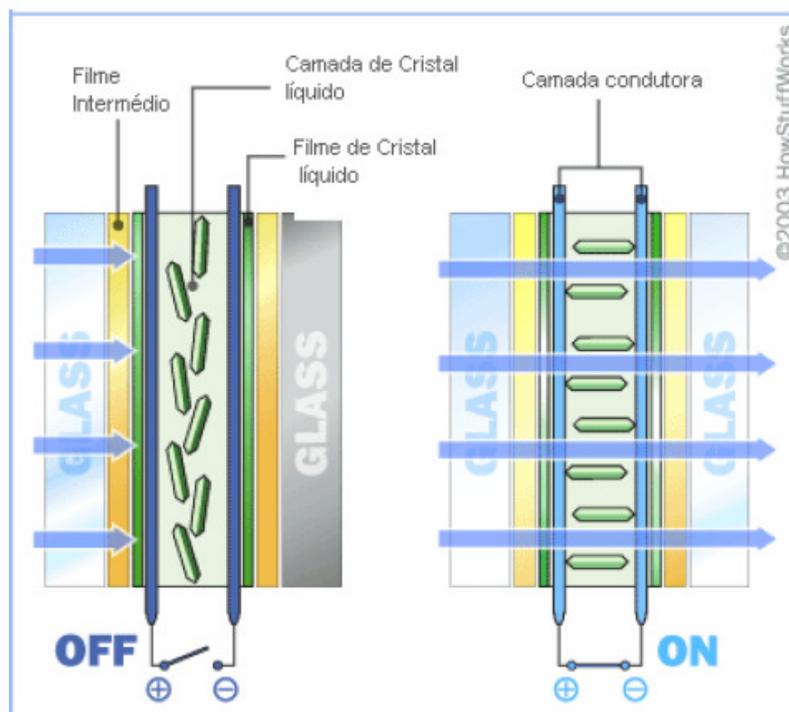


Figura 2-10- Esquema do funcionamento dos mostradores de cristais líquidos (LCD) [12]

Ao contrário das janelas EC as de CL necessitam da aplicação contínua de corrente para que o seu estado (transparente) não se altere, implicando um maior dispêndio de energia. Com as janelas de CL consegue-se atingir uma transmitância entre os 50% e os 80% no estado OFF, contudo não é possível registar alteração de cor [1].



As janelas EC e as janelas a CL fazem parte de uma categoria de dispositivos designados de inteligentes, devido ao facto das suas propriedades serem controladas por estímulos externos (neste caso aplicação de um sinal de tensão). No entanto, para a sua aplicação em grande escala e a respectiva incorporação em edifícios, o factor económico é decisivo. O seu fabrico e comercialização tem de possuir custos competitivos no mercado, tornando, desse modo, mais fácil a sua implementação.

Segundo estudos económicos realizados pelo grego Papaefthimiou para a aplicação das janelas EC em edifícios, quando integradas correctamente na arquitectura dos edifícios, estas contribuem para uma poupança de energia que pode chegar aos 30% em electricidade e cerca de 50% em energia directamente gasta em ar condicionado. Porém, os benefícios das janelas EC dependem da sua orientação e localização no edifício.

Para além da poupança directa em energia há uma melhoria do ambiente de trabalho que contribui naturalmente para o aumento da produtividade por parte dos trabalhadores em edifícios de escritórios ou afins.

A comparação em termos de ciclo de vida LCA² de dois dispositivos constituídos por vidro de 40x40cm revestido com um filme de WO₃, uma camada de polímero electrolítico e outro vidro, em que um é selado com silicone (dispositivo EC) e outro emoldurado com uma moldura de 50x50cm de alumínio (janela EC), concluiu que o LCA do “dispositivo EC” ronda os 0,7 anos enquanto que o da “janela EC” completa os 7,2 anos [13].

² O ciclo de vida LCA de um produto permite determinar o seu perfil energético, tendo em conta todos os patamares do ciclo de vida do produto (matérias primas, energia, produção, distribuição, uso e eliminação).



2.4.1. Materiais electrocrómicos

Existem vários materiais que podem ser utilizados como electrocrómicos. A sua integração ou não em dispositivos electrocrómicos depende do seu desempenho no dispositivo final, da compatibilidade com outro tipo de materiais bem como do seu custo.

Para aplicação em janelas, todos os componentes do dispositivo EC têm de possuir transmitâncias elevadas na zona do visível, o que limita de certa forma a escolha dos materiais a utilizar.

Na tabela 2 estão listados vários materiais orgânicos e inorgânicos que têm a capacidade de mudar de cor com a aplicação de um sinal eléctrico, electrocrómicos.

Tabela 2-2- Materiais electrocrómicos orgânicos e inorgânicos [4][6]

Orgânicos		Inorgânicos	
Electrocrómico	Cores	Electrocrómico	Cores
PEDOT	Azul	Óxido de Tungsténio	Azul
PSS	Violeta, verde	Óxido de Manganês	Amarelo, violeta,
PEB	Vermelho→(verde) →azul	Óxido de Iridio	Verde, azul, preto,
Viologen de Metilo	azul violeta	Óxido de Ruténio	Vermelho, laranja
Viologen de Benzilo	Amarelo → azul	Azul da Prússia	Azul
Polianilina	Amarelo→ azul claro	Pentóxido de Vanádio	Amarelo, castanho

Dentro dos materiais com características electrocrómicas podem destacar-se os óxidos de metais de transição (TMO's) e compostos orgânicos, estes apresentam propriedades electrocrómicas que variam consoante a estrutura e estado de oxidação [6].

Dentro dos TMO's o óxido mais usado desde a sua primeira utilização como electrocrómico, em 1969, é o WO_3 uma vez que possuiu uma estrutura de perovskite, onde os espaços vazios são consideravelmente grandes permitindo a inclusão de diversos tipos de interstícios. O tungsténio no estado oxidado é transparente mas no estado reduzido toma a tonalidade azul, permitindo o seu uso como electrocrómico [4].

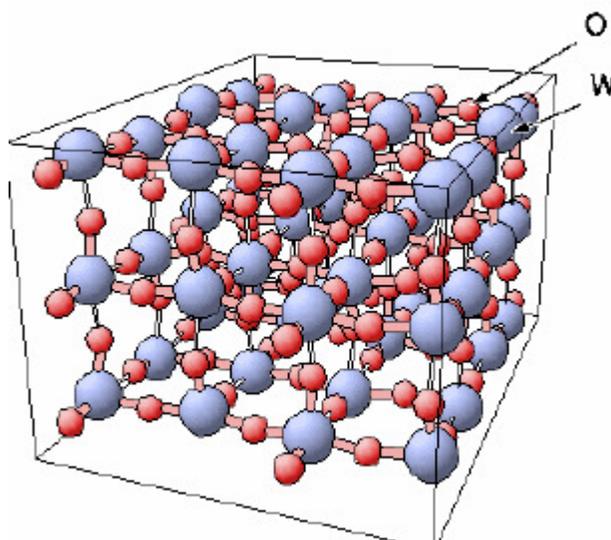


Figura 2-11- Estrutura do Óxido de Tungsténio [7]

Os materiais orgânicos EC surgiram mais tarde. Estes apresentam em alguns casos, propriedades superiores aos EC inorgânicos especialmente em termos de cor



e contraste, no entanto, o tempo de vida dos inorgânicos é superior. Na Tabela 2-3 comparam-se algumas das características mais relevantes.

Tabela 2-3- Propriedades de materiais orgânicos VS inorgânicos [4].

Propriedades	Orgânicos	Inorgânicos
Cor	Variada	Variada
Processamento	Fácil	Complexo
Custo	Baixo	Alto
Contraste	Alto	Limitado
Tempo de resposta (ms)	10 – 120	10 – 750
Tempo de vida (ciclos)	10 ⁴ -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Temperatura de fabrico	Baixa	Alta
Rigidez	Flexível	Rígido/Flexível

Os materiais electrocrómicos são também classificados consoante o seu estado (oxidado ou reduzido) e se apresentam coloração ou não. Existem os materiais electrocrómicos anódicos (MEA) que no estado oxidado apresentam coloração e os materiais electrocrómicos catódicos (MEC) que no estado oxidado são transparentes e no estado reduzido apresentam coloração. Estes dois tipos de material electrocrómico podem ser conjugados no mesmo dispositivo, um como material



electrocrómico e outro como contra-eléctrodo (armazenador de iões), aproveitando as suas características para quando um está reduzido, o outro está oxidado ou vice versa e desta forma permitir uma maior amplitude de transmitância (máxima e mínima) [23].

2.4.2. Outros constituintes da janela electrocrómica

Normalmente o substrato é de vidro. A camada condutora é feita de um filme de óxido condutor transparente, normalmente óxido de Índio dopado com Estanho, ITO (*Indium Tin Oxide*), podendo também ser utilizados o óxido de Estanho dopado com Flúor, FTO (*Fluor Tin Oxide*) ou Antimónio, ATO (*Antimonium Tin Oxide*) ou óxido de Zinco dopado com Índio, IZO (*Indium Zinc Oxide*). A camada colectora iónica é formada por um filme com propriedades complementares às da camada electrocrómica, nomeadamente V_2O_5 , Ta_2O_2 , pois estas também vão colorar/descolorar com a aplicação de tensão.

Os electrólitos podem ser líquidos, sólidos inorgânicos ou poliméricos. Os electrólitos líquidos são geralmente ácidos, sendo que a sua escolha é feita consoante a velocidade de reacção, os mais utilizados são o ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os sólidos inorgânicos são normalmente compostos com Li^+ e H^+ devido a elevada mobilidade destes iões em solução, neste estudo o electrólito sólido utilizado foi $LiAlF_4$. No que respeita aos poliméricos, os mais utilizados são o $LiClO_4$, LiI e $LiCF_3SO_4$. Neste estudo foram



utilizados electrólitos desenvolvidos noutros projectos em curso no CENIMAT na área dos dispositivos electrocrómicos.

2.5. Técnicas de deposição

Existem várias técnicas de deposição de filmes finos que podem ser utilizados na produção de um dispositivo EC, sendo as mais comuns a pulverização catódica (*Sputtering*), evaporação térmica em vácuo, deposição química de vapores (CVD) e sol-gel.

O tipo de técnica a utilizar foi escolhido de forma a manter a qualidade dos filmes, para que o funcionamento do dispositivo não seja afectado negativamente, e tendo sempre em conta a diminuição dos custos para futuras aplicações industriais, tornando o dispositivo final o mais económico e fiável possível.

Todas as técnicas possuem vantagens e desvantagens. Estas estão resumidas na tabela 2-4. Em termos genéricos para a deposição das camadas activas de TCO, o electrocrómico e armazenador de iões, as técnicas que permitem obter materiais mais uniformes em termos de espessura e composição e com um melhor controlo da espessura são as de pulverização catódica e evaporação térmica resistiva ou por canhão de electrões. No caso do estudo efectuado, a pulverização catódica foi utilizada para a produção dos TCOs e alguns filmes electrocrómicos e armazenador de iões. Porém estes foram, em grande parte do estudo, produzidos por evaporação térmica resistiva.

Mais à frente descreve-se com maior detalhe as técnicas e os parâmetros utilizados na produção das diferentes camadas constituintes das janelas EC



testadas. As principais características de cada tipo de deposição são comparadas na Tabela 2-4.

Tabela 2-4- Comparação entre as técnicas de deposição utilizadas no fabrico de um EC [9], [10], [11], [12].

Técnicas de deposição				
	Sputtering	Evaporação térmica	CVD	Sol-gel
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente	>Ambiente	>Ambiente
Custo	Elevado	Elevado	Elevado	Baixo
Vantagens	-Boa qualidade do filme -Compatível com grandes áreas -Compatível com materiais orgânicos	-Uniformidade do filme	-Boa qualidade de filme	- Não requer equipamento especializado - Permite controlar a espessura do filme -Compatível com grandes áreas
Desvantagens	-Necessita cuidados extra com a limpeza do alvo no caso da alteração das condições	- Possível contaminação do filme - Difícil evaporação de materiais com elevado ponto de fusão - Não uniformidade do filme	-Filme poroso	-Filme poroso



3. Descrição experimental

3.1. Produção de janelas electrocrómicas

O trabalho experimental consistiu na produção e caracterização de diferentes janelas EC onde se variou a espessura do WO_3 , o tipo de electrólito e se caracterizou o comportamento electro-óptico das janelas a diferentes ciclos de polarização.

Para a realização das janelas foram depositadas as várias camadas constituintes.

3.1.1. Deposição do Óxido Condutor Transparente (TCO)

O TCO utilizado foi produzido por pulverização catódica utilizando as condições de deposição que levam à obtenção de filmes com elevada transmitância na região do visível ($\approx 80\%$) e baixa resistividade ($\approx 5,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$).

A técnica de pulverização catódica (*Sputtering*) consiste na remoção de átomos da superfície de um alvo (eléctrodo) devido ao bombardeamento de iões. Neste caso, o alvo utilizado é de Óxido de Zinco (ZnO) dopado com Índio (In_2O_3) (IZO). Os átomos arrancados da superfície do alvo são dirigidos para uma outra superfície (substrato) onde são depositados. Durante o processo é adicionado um gás (Árgon, Oxigénio, etc.) que ionizado por aplicação de um sinal de

radiofrequência, vai ser acelerado contra o alvo e arrancar os átomos que vão ser depositados no substrato. Os parâmetros do processo tais como pressão do gás de transporte e sinal de rádio frequência influenciam as propriedades dos filmes produzidos [24].



Figura 3-1- Sistema de Sputtering do laboratório do CENIMAT

3.1.2. Deposição do material electrocrómico

A evaporação térmica em vácuo pode ser resistiva ou assistida por canhão de electrões. A evaporação térmica resistiva (ETR) é realizada em vácuo, numa câmara que contém um cadinho de um metal refractário, geralmente tungsténio, onde são colocadas pequenas quantidades do material a evaporar (o metal do cadinho deve ter um ponto de fusão mais elevado que o do material a evaporar). A evaporação é conseguida, aumentando gradualmente a temperatura no cadinho até que o material em questão funda e evapore. Nesta altura, o material evaporado percorre a distância que separa o filamento da superfície onde se vai depositar. A camada de material electrocrómico (WO_3) foi depositada sobre substratos de vidro com IZO por

evaporação térmica resistiva, partindo de WO_3 em pequenos pedaços. Neste estudo apenas se utilizou o WO_3 mas o NiO , Ta_2O_3 entre outros óxidos podem também ser utilizados como electrocrómico.



Figura 3-2- Sistema de evaporação térmica resistiva do CEMOP (à esquerda) e do DCM (à direita).

3.1.3. – Deposição do armazenador de iões

O armazenador de iões é uma camada que contribui para o aumento de tempo de vida dos dispositivos electrocrómicos. Uma vez que a reacção de oxidação/redução ocorre através da troca de iões de lítio ou hidrogénio no material electrocrómico que altera as suas propriedades ópticas consoante a carga presente. Ao inserir um armazenador de iões no dispositivo electrocrómico vamos garantir que a perda de iões ao longo do tempo de vida e da aplicação de ciclos no dispositivo seja minimizada, aumentando assim o seu tempo de vida. [26] Nos testes efectuados apenas se utilizou o NiO e o V_2O_5 e estes foram produzidos também por evaporação

térmica resistiva. Neste caso, os parâmetros que influenciam as propriedades das películas são basicamente a pressão da câmara, antes da evaporação (deve ser inferior a 10^{-5} mbar) e a taxa de evaporação que vai influenciar a densidade do filme obtido.

3.1.4. Electrólito polimérico

O polímero foi espalhado por cima de uma parte da janela, e com a outra, é homogeneizado na superfície, pressionando os substratos de vidro, um sobre o outro até, que não existam bolhas de ar no interior da janela.

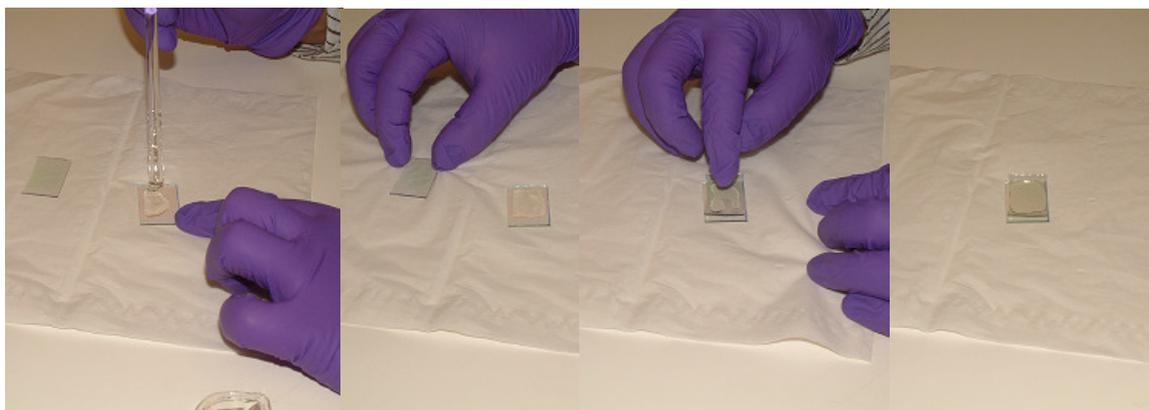


Figura 3-3- Método utilizado para deposição do electrólito na produção das janelas

Os electrólitos utilizados foram basicamente electrólitos poliméricos com as seguintes composições:

Electrólito 1- PMMA, LiClO₄, PC, THF

Electrólito 2- U(2000) LiTFSI

Electrólito 3- U(2000) LiTFSI



Electrólito 4- PMMA, PEO/PPO (2:1), LiClO₄, PC, THF

Electrólito 5- PMMA, PEO/PPO (2:1), LiCF₃SO₃, PC, THF

Os electrólitos usados nesta fase foram:

Electrólito 6 – PMMA, PEO/PPO (2:1), LiClO₄, PC, THF

Electrólito 7 – Cola UV, THF, LiClO₄ + THF, LiClO₄

Electrólito 8 – Gelatina incolor, Água, Glicerina, Formaldeído, Ácido acético.

Foi testado também um electrólito sólido, o LiAlF₄, sendo depositado por evaporação térmica. Inicialmente houve algumas dificuldades para depositar, pois a espessura era muito elevada (2µm) e surgiram problemas de adesão acabando por saltar o filme. Para resolver este problema foi depositado um filme com menor espessura, tendo cerca de 1µm.

3.2. Caracterização dos materiais produzidos

3.2.1. Determinação da espessura dos filmes

Nos filmes produzidos de TCO, WO₃, NiO e V₂O₅ foi realizada uma caracterização sistemática para a determinação da espessura e das propriedades electro-ópticas.

A espessura dos filmes foi medida através de um perfilómetro Dektak 3. Este tem uma ponteira que entra em contacto com a superfície a ser medida e varre um comprimento pré-definido. Para tal, é necessário existir um degrau abrupto entre a

zona com e sem filme. Assim escolheu-se uma zona onde não havia filme depositado seguindo o varrimento para uma zona onde já está depositado. A diferença de altura medida é o valor da a espessura do filme.



Figura 3-4- Perfilómetro DEKTA3 existente no CENIMAT

3.2.2. Caracterização eléctrica e óptica

- Determinação das características eléctricas:

A resistividade do TCO utilizado (IZO) foi determinada pela técnica das quatro pontas. É um ensaio não destrutivo que permite calcular a resistividade de um material pouco resistivo. O aparelho tem quatro pontas de prova alinhadas à mesma distância umas das outras, e quando estão em contacto com o material, nas duas pontas exteriores passa uma corrente (cujo valor foi definido previamente), as duas pontas interiores medem a queda de tensão entre si. Através da equação 3.1 e utilizando o factor de correcção $CF= 4,532$ podemos saber a resistividade do material testado.

$$\rho = \left(\frac{V}{I} \right) \times W \times CF \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde,

V – Tensão medida (V); I – Corrente injectada (A); W – Espessura do filme.

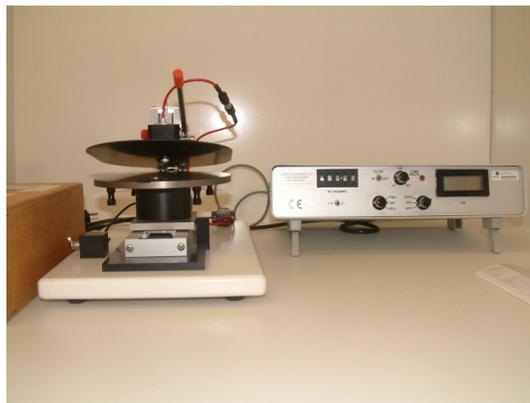


Figura 3-5- Medidor de resistividade pela técnica das quatro pontas

- Determinação das características ópticas:

A variação da transmitância em função do comprimento de onda (espectro de transmitância) foi obtida num espectrofotómetro *UV-VIS-NIR-3101 da Shimadzu*.



Figura 3-6- Espectrofotómetro *UV-3101 da Shimadzu*

No espectrofotómetro programou-se o intervalo de varrimento (entre 400 e 2500 nm), através da opção “*Parameters*” no menu “*Configure*”. De seguida, carregou-se em “*baseline*” para que o sistema efectue a linha de base. Finalmente, colocou-se a amostra no porta amostras do lado esquerdo (mais próximo do operador), deixando em ar o porta referênciã do lado direito (mais afastado do operador). O sistema inicia a aquisição de pontos após carregar em “*Run*” e obtém-se assim o espectro de transmitância da janela.

Para além do espectro de transmitância das camadas individuais obteve-se também o espectro das janelas no estado ON e estado OFF.

- Estudo da degradação das janelas

O valor da transmitância em função da tensão aplicada, do ciclo de tensão e do tempo, foi determinada numa montagem experimental feita para este fim.

Nessa montagem aplica-se um sinal de tensão à janela. Esse sinal de tensão pode ser modelado utilizando um gerador de funções. A janela é iluminada com luz branca fornecida por uma lâmpada de halogéneo. Na parte posterior à face da janela que é iluminada coloca-se um sensor óptico.

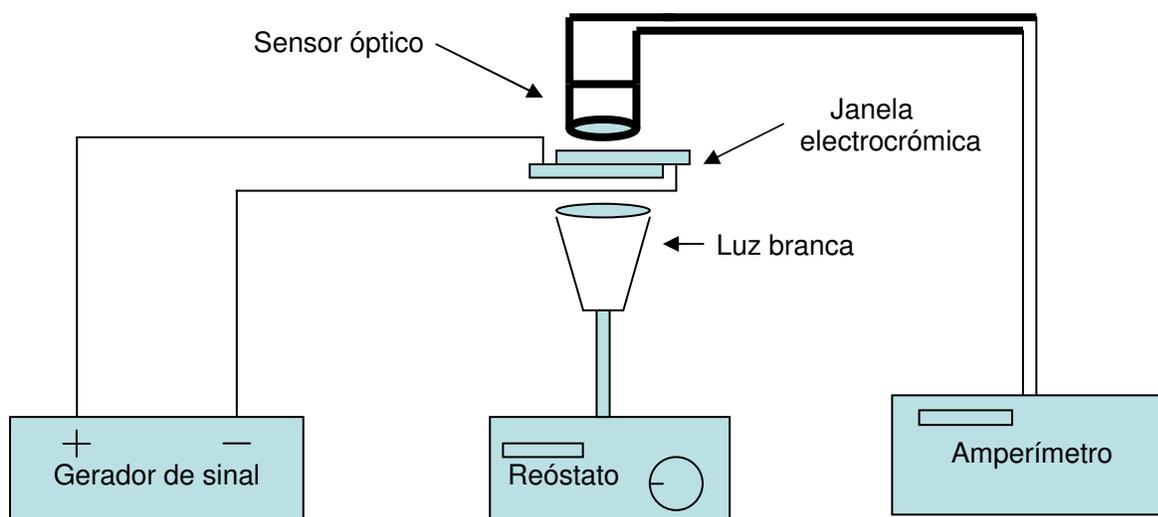


Figura 3-7- Montagem experimental para medição de transmitância com variação de tensão

Deste modo medindo o valor da corrente do sensor sem janela, isto é, iluminado directamente com a luz branca (I_0) da lâmpada utilizada e o valor do sinal de corrente do sensor com incidência da luz que é transmitida pela janela (I) determina-se o valor da transmitância através da equação 3.2.



$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Equação 3.2

Determina-se assim a transmitância total da janela à luz branca em função do sinal de tensão aplicado.

3.2.3. – Amostras estudadas

Tabela 3-1- Tabela de identificação das janelas testadas

	Espessura de WO ₃ 362 nm	Espessura de WO ₃ 405 nm	Espessura de WO ₃ 600 nm
Electrólito 1	A1	B1	C1
Electrólito 2	A2	B2	C2
Electrólito 3	A3	B3	C3
Electrólito 4	A4	B4	C4
Electrólito 5	A5	B5	C5
Electrólito 6	-	B6	-
Electrólito 7	-	B7	-
Electrólito 8	-	B8	-

4. Apresentação de resultados e discussão

4.1. Caracterização electro-óptica

4.1.1. Óxido condutor

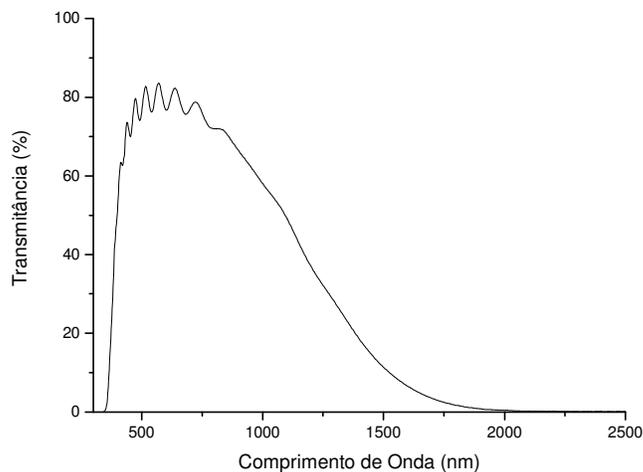


Figura 4-1- Transmissão do filme do TCO

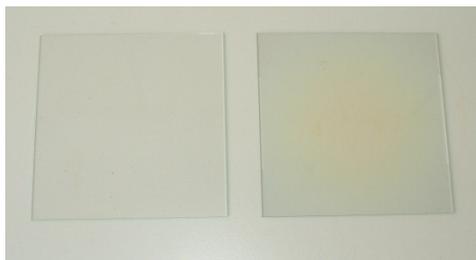


Figura 4-2- Comparação de um vidro limpo (à esquerda) com um vidro com TCO (à direita)

A figura 4-1 mostra o espectro de transmissão do óxido transparente e condutor (TCO) utilizado (IZO). A figura 4-2 mostra uma fotografia onde se pode observar o aspecto do TCO depositado sobre um vidro de janela comum.



O espectro mostra que o conjunto substrato (vidro) mais o filme fino de TCO tem uma transmitância média de 80% na gama de comprimentos de onda 500-800 nm. Absorve o infravermelho acima de 1500 nm e o ultra-violeta abaixo de 300 nm.

O óxido condutor transparente depositado é o Óxido Zinco dopado com Índio (IZO), a espessura média é de 200 nm e a resistividade obtida como referido em 3.2.2 com $I=900 \mu\text{A}$ e $V= 44,3 \text{ mV}$ tem um valor médio de $\rho=4,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

4.1.2. Electrocrómico

O material electrocrómico escolhido foi o WO_3 . Neste trabalho foi depositado por evaporação térmica.

De forma a estudar a influência da espessura nas propriedades electrocrómicas do material estudaram-se amostras com três espessuras médias diferentes:

Espessura A: 360 nm (valor médio)

Espessura B: 400 nm (valor médio)

Espessura C: 600 nm (valor médio)

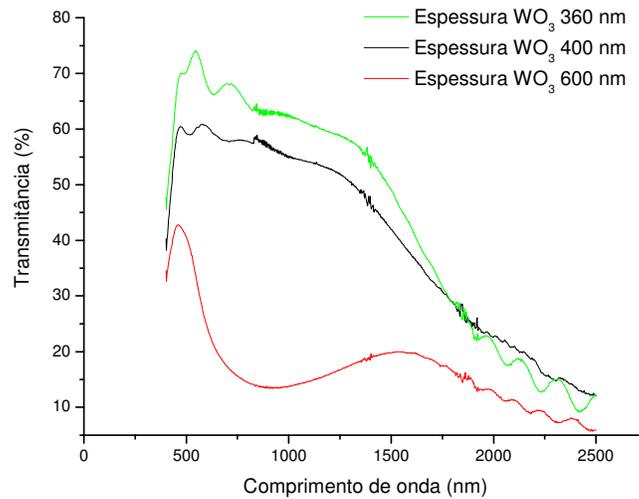


Figura 4-3- Transmissão do filme do TCO com WO_3

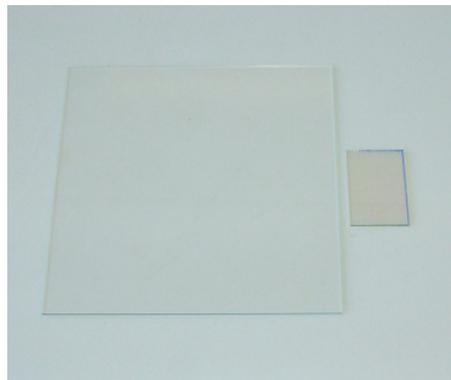


Figura 4-4- Comparação de um vidro limpo (à esquerda) com um vidro com TCO e material electrocrómico (à direita)

A figura 4-3 mostra o espectro da transmitância das amostras (vidro mais TCO mais WO_3) com as três espessuras de WO_3 estudadas. A figura 4-4 mostra uma fotografia onde se pode observar uma amostra com TCO e WO_3 depositados em comparação com um vidro sem qualquer filme depositado.

O espectro de transmitância mostra que o material electrocrómico (WO_3) após ter sido depositado no substrato (vidro mais TCO) tem uma transmitância elevada, à volta dos 65% (valor médio) na região do visível (400-700 nm).

Os filmes de WO_3 são muito resistivos pelo que não foi possível medir a resistividade pela técnica de quatro pontas. Porém, os resultados de condutividade obtidos por colegas do laboratório, mostram que a condutividade do WO_3 no estado oxidado ronda os $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e no estado reduzido $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [25].

4.1.3. Armazenador de iões

Os armazenadores de iões usados são também materiais electrocrómicos, no entanto, as suas propriedades ópticas são opostas a do óxido de tungsténio, ou seja quando este último descolora o armazenador também, e quando colora, o armazenador também colora devendo aumentar o intervalo de transmitância alcançado pela janela. O estado de oxidação dos armazenadores de iões utilizados vai ser oposto ao do WO_3 .

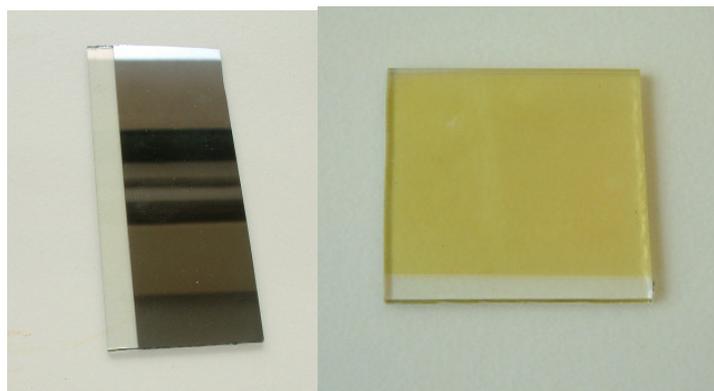


Figura 4-5- Vidro com TCO e armazenador de iões depositado. À esquerda NiO e a direita V_2O_5



A figura 4-5 mostra as fotografias das amostras estudadas. Os materiais escolhidos como armazenadores de iões foram o NiO e V_2O_5 e tal como o WO_3 foram depositados por evaporação térmica resistiva a partir dos materiais em pó ou grânulos. No caso do NiO foi depositada uma camada com cerca de 105 nm de espessura sobre o TCO e no caso do V_2O_5 cerca de 120 nm de espessura.

A amostra com NiO não respondeu a estímulos eléctricos, onde inclusivamente foi utilizado ácido como electrólito (por ser o que obtém a melhor resposta a nível de materiais electrocrómicos) e o filme saltou. Quando testado em janelas, não houve alteração de coloração. Nos estudos seguintes o armazenador utilizado foi o V_2O_5 .

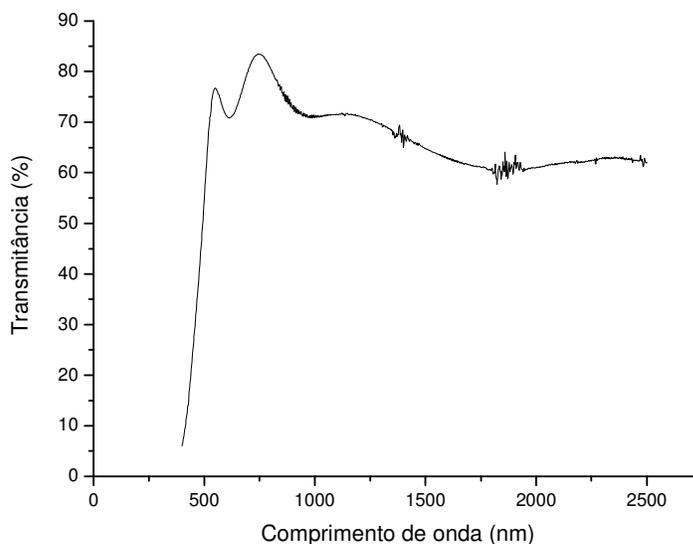


Figura 4-6- Transmitância de vidro com TCO e o armazenador de iões V_2O_5

A figura 4-6 mostra o espectro de transmitância do conjunto TCO mais V_2O_5 . A transmitância na gama de comprimentos de onda 500-1000 nm é em média de 75%, e mesmo no infravermelho é superior a 60%, na gama dos ultra-violeta e até 400 nm o material (V_2O_5) absorve a radiação.



4.1.4. Electrólito

O objectivo deste trabalho consistiu em estudar a degradação das janelas em função do electrólito usado. Deste modo, foram testados oito electrólitos poliméricos diferentes e um electrólito sólido. Os electrólitos utilizados estão descritos e identificados em 3.1.4.

Os electrólitos poliméricos têm todos em comum a incorporação de iões de lítio, e o electrólito sólido foi obtido na forma de filme fino por deposição num sistema de evaporação térmica resistiva a partir de LiAlF_4 em grânulos. A espessura do electrólito não foi um parâmetro controlado no estudo efectuado por este não ter grande influência na transmitância da janela. No entanto, o procedimento na realização das janelas foi sempre o mesmo como descrito em 3.1.4.

Foram testados oito electrólitos poliméricos para identificar qual o que apresenta resultados otimizados na utilização do dispositivo electrocrómico como janela.

Por fim depositou-se um electrólito sólido, de modo a construir uma janela totalmente sólida. Os filmes obtidos estão ilustrados na figura 4-8. O electrólito utilizado foi o LiAlF_4 e foi depositado por evaporação térmica. Inicialmente houve algumas dificuldades para depositar, pois a espessura era muito elevada ($2\mu\text{m}$) e tinha problemas de adesão acabando por saltar o filme. Para resolver este problema foi depositado um filme com espessura inferior, cerca de $1\mu\text{m}$.



Figura 4-7- Comparação de vidro limpo (à esquerda) com outro vidro com TCO e o electrólito sólido LiAlF_4 (à direita)

4.1.5. Montagem e selagem

A selagem do electrólito da janela é importante, pois tratando-se de um polímero com iões pode acontecer uma degradação do mesmo devido à absorção de humidade da atmosfera.

A selagem das janelas foi testada com fita-cola de dupla face, silicone branco, silicone transparente e com cola epoxi. Dos testes realizados, o método de selagem que se mostrou mais eficiente foi a cola epoxi, tendo-se definido a metodologia a seguir: aplicação do electrólito seguida de secagem durante 24 horas e posterior isolamento com cola epoxi nas arestas da janela.

4.2. *Influência da espessura de WO_3 no comportamento das janelas*

Inicialmente testaram-se 15 janelas fazendo variar a espessura de WO_3 nos electrólitos 1, 2, 3, 4 e 5 de modo a identificar qual a espessura ideal para o funcionamento do dispositivo electrocrómico como janela.

As 15 janelas foram identificadas consoante a espessura de WO_3 e o polímero utilizado como indicado no quadro resumo da tabela 4-1.



Tabela 4-1- Tabela de identificação das janelas produzidas para teste

	Espessura de WO ₃ 360 nm	Espessura de WO ₃ 400 nm	Espessura de WO ₃ 600 nm
Electrólito 1	A1	B1	C1
Electrólito 2	A2	B2	C2
Electrólito 3	A3	B3	C3
Electrólito 4	A4	B4	C4
Electrólito 5	A5	B5	C5

O ciclo de tensão aplicado a todas as janelas foi igual, consistindo na conjugação de uma onda quadrada com períodos de tempo sem aplicação de tensão, no sentido de tornar a reacção de oxidação/redução mais estável. Pretende-se tornar o ciclo menos agressivo e conseqüentemente aumentar o tempo de vida das janelas (em ciclos).



A figura 4-8 mostra o ciclo de tensão aplicado às amostras.

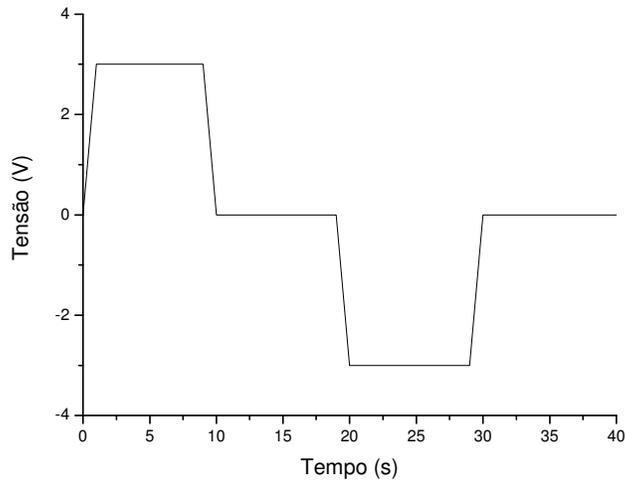
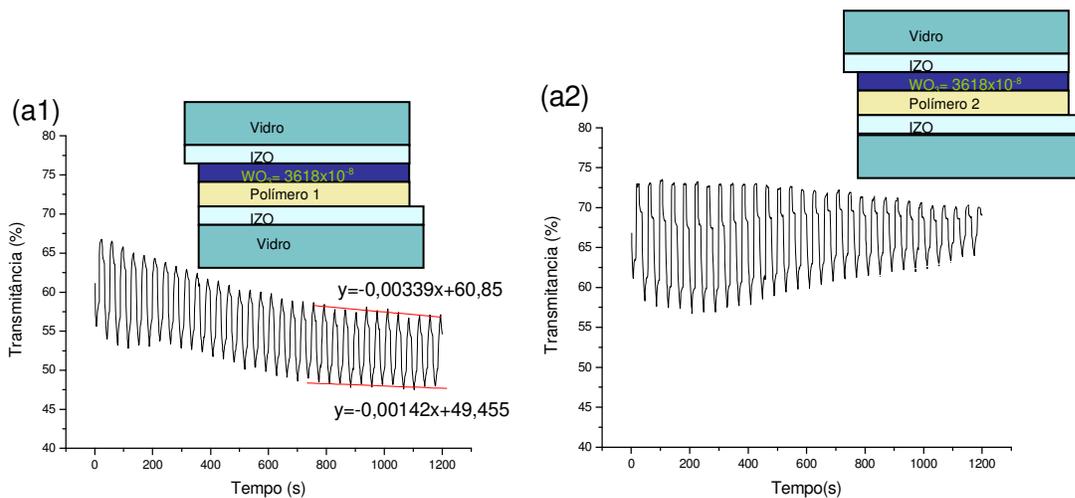


Figura 4-8- Ciclo de tensão aplicado às amostras da tabela 5.

4.2.1. Influência da espessura de WO_3 e tipo de polímero no tempo de vida das janelas

Janelas com espessura de $WO_3 = 360$ nm (espessura A)



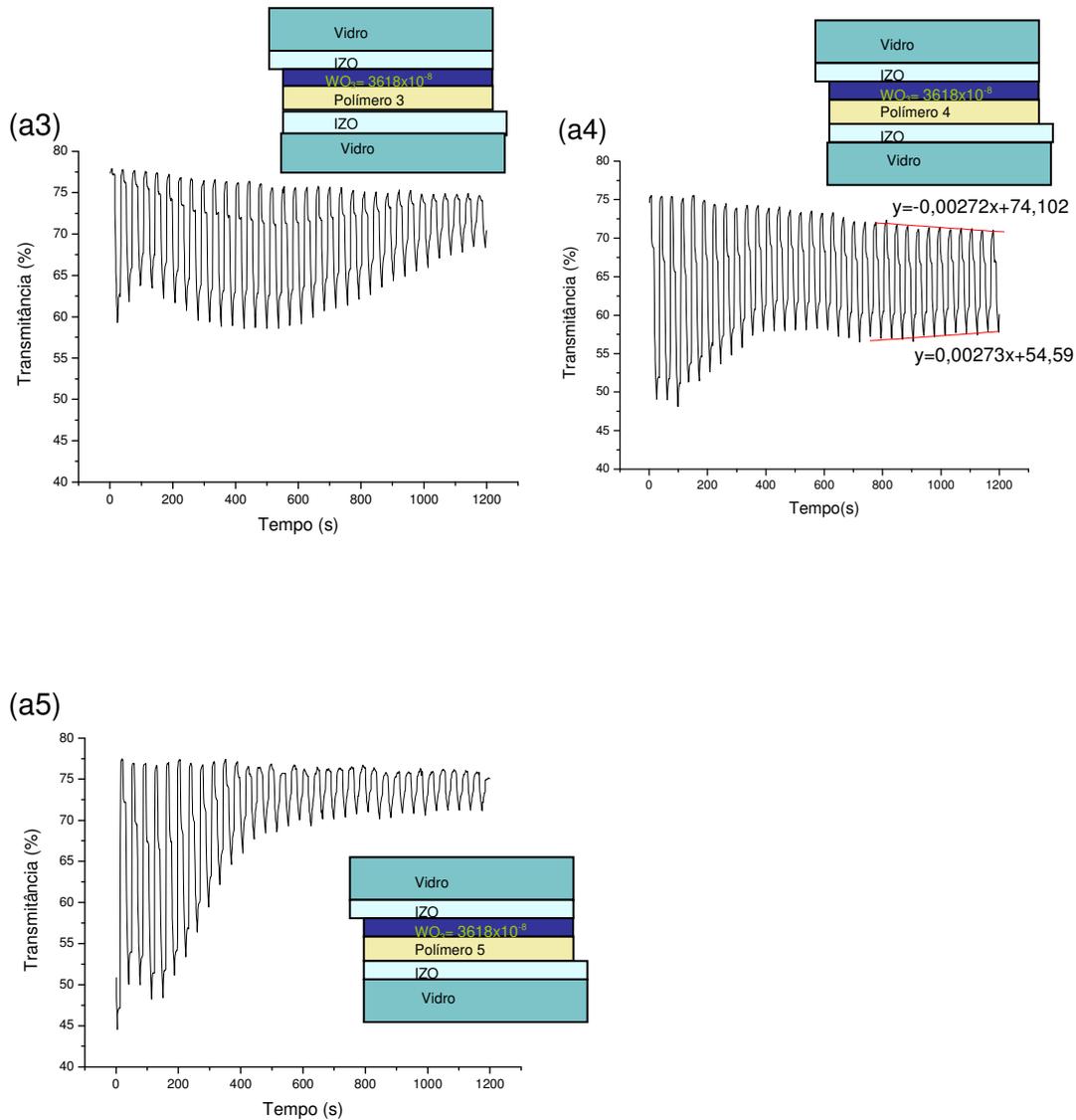


Figura 4-9- Variação da transmitância ao longo do tempo com ciclo de tensão aplicado às janelas a1, a2, a3, a4 e a5

Observando os resultados obtidos para as janelas a1, a2, a3, a4 e a5 conclui-se que existe uma diferença significativa na variação da transmitância das 5 janelas.

A tabela 4-2 resume as variações mais significativas:



Tabela 4-2 – Comparação da variação de transmitância das janelas a1, a2, a3, a4 e a5

Janela	Varição de Transmitância inicial	Varição de transmitância após 20 min	Tempo de degradação para $\Delta T < 5\%$
a1	≈10%	≈10%(≈60%-50%)	≈ 54 min (± 80 ciclos)
a2	≈15%	≈5%(≈70%-65%)	<20 min (± 20 ciclos)
a3	≈17%	≈5%(≈75%-70%)	<20 min (± 20 ciclos)
a4	≈25%	≈13%(≈70%-57%)	≈ 44 min (± 66 ciclos)
a5	≈30%	≈5%(≈75%-70%)	<10 min (± 20 ciclos)

Dos resultados obtidos para o ciclo aplicado nas diferentes janelas conclui-se que a janela a5, embora possuindo uma maior variação na transmitância inicial (aproximadamente 30%) é a que degrada mais rapidamente, após cerca de 20 ciclos a variação na transmitância é mínima. A janela a1 embora apresente uma variação de 10% em transmitância entre o estado colorado e descolorado mantém essa variação durante bastante tempo. A janela a4 é a que apresenta uma melhor relação entre a amplitude de transmitância e o tempo de vida.

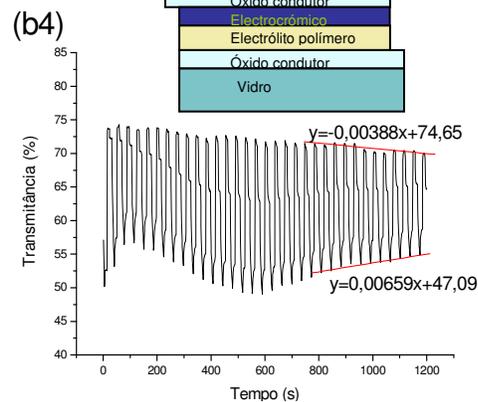
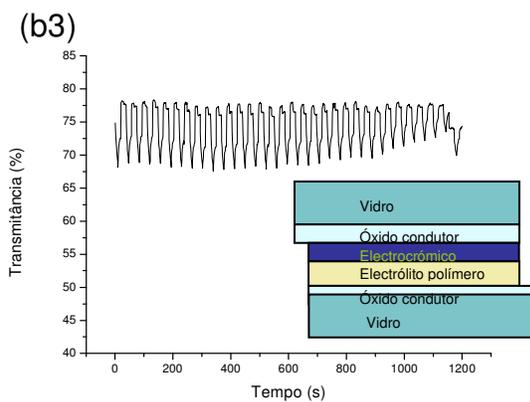
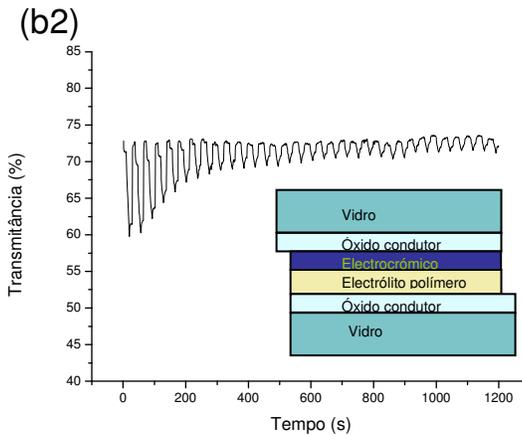
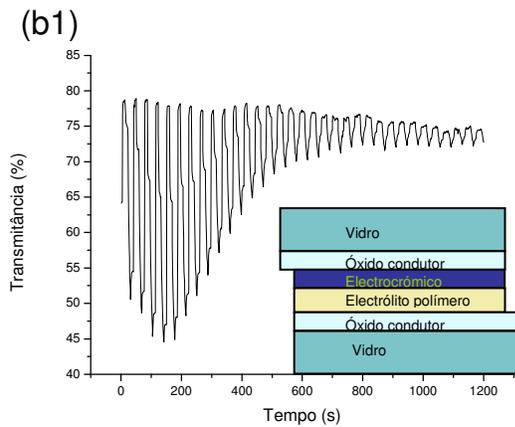
Nas janelas a2 e a3 não é possível determinar um patamar onde a resposta estabiliza, observando-se um afunilamento contínuo, fazendo prever que o electrólito se degrada progressivamente levando a janela a perder completamente a capacidade de coloração/descoloração. Analisando as regressões dos picos máximo



e mínimos verifica-se que as janelas a2 e a3 perderão a capacidade de coloração em menos ciclos que as janelas a1 e a5.

A janela que melhores resultados apresenta neste teste é a janela a4. Esta janela estabiliza ao fim de 400s, mantendo o intervalo de transmitância durante 800s. Esta é também a que apresenta a maior amplitude (aproximadamente 15%) de transmitância entre o estado colorado e descolorado.

Janelas com espessura de $WO_3 = 400$ nm (espessura B)



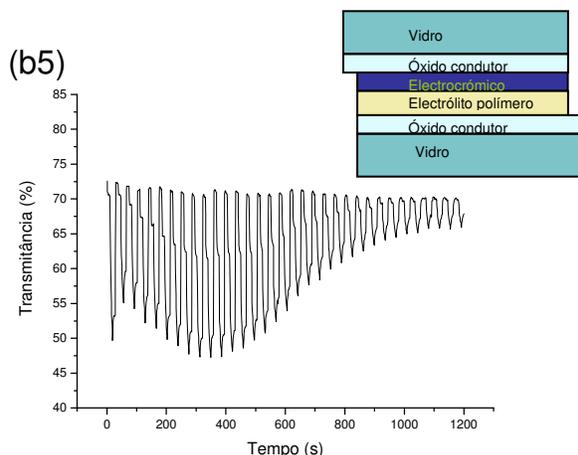


Figura 4-10- Variação da transmitância ao longo do tempo com ciclo de tensão aplicado às janelas b1, b2, b3, b4 e b5

Nas janelas com uma maior espessura de WO_3 o comportamento dos diferentes polímeros 1, 2, 3, 4 e 5 com o ciclo de tensão estudado é diferente e está resumido na tabela 4-3.

Tabela 4-3 - Comparação da variação de transmitância das janelas b1, b2, b3, b4 e b5

Janela	Varição de Transmitância inicial	Varição de transmitância após 20 min	Tempo de degradação para $\Delta T < 5\%$
b1	$\approx 25\%$	$\approx 2\%$ ($\approx 60\% - 50\%$)	< 10 min (± 20 ciclos)
b2	$\approx 10\%$	$\approx 2\%$ ($\approx 70\% - 65\%$)	< 10 min (± 20 ciclos)
b3	$\approx 7\%$	$\approx 4\%$ ($\approx 75\% - 70\%$)	< 10 min (± 20 ciclos)
b4	$\approx 20\%$	$\approx 15\%$ ($\approx 70\% - 57\%$)	≈ 35 min (± 53 ciclos)
b5	$\approx 20\%$	$\approx 5\%$ ($\approx 75\% - 70\%$)	< 10 min (± 20 ciclos)



Neste caso a janela b4 apresentou os melhores resultados. Tal como aconteceu anteriormente com menor espessura de WO_3 em que o polímero 4 conduziu aos melhores resultados.

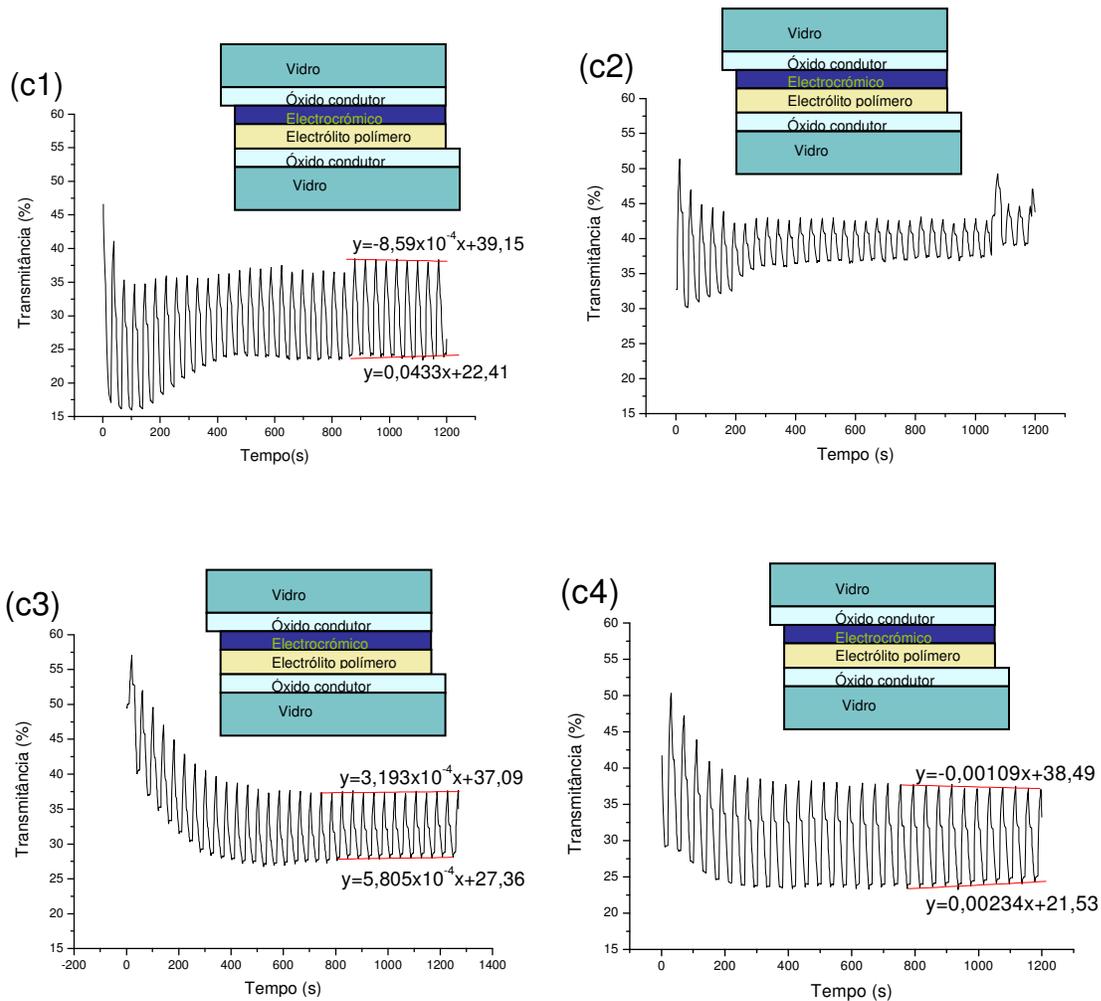
Neste teste, aumentando a espessura de WO_3 , seria expectável que a transmitância diminuísse, mantendo a amplitude. Contudo não foi o que se registou, a amplitude máxima mantém-se, revelando que o WO_3 consegue descolorar completamente e em alguns casos a transmitância mínima diminui, aumentando a amplitude de transmitâncias.

As janelas b1 e b5 inicialmente apresentam uma grande amplitude de transmitâncias, mas tal como sucedeu no teste anterior rapidamente perdem as capacidades de coloração/descoloração terminando este teste com a amplitude de transmitância a rondar os 5%. A janela b2 inicialmente apresenta uma amplitude razoável mas também perde esta característica rapidamente, estabilizando aproximadamente aos 300s com um intervalo de amplitude de cerca de 5%. Nestas três janelas os electrólitos utilizados perderam as suas características iniciais rapidamente. A janela b3 mantém a amplitude estável até aproximadamente os 800s e a partir daí a sua resposta piora continuamente. Tal leva a supor que este electrólito inicialmente, permite obter uma amplitude de transmitância pequena, mas consegue responder durante mais ciclos que as b1, b2 e b5. No entanto para a utilização como janela electrocrómica os resultados continuam a não ser adequados.



Janelas com espessura de $WO_3 = 600$ nm (espessura C)

Os resultados obtidos nas janelas estudadas para a variação da transmitância ao longo do tempo com aplicação do ciclo indicado na figura 4-9 estão apresentados na figura 4-11.



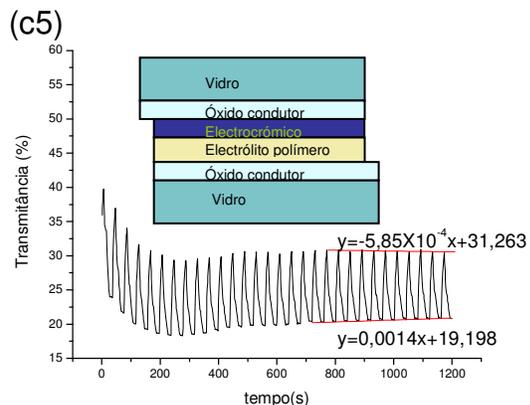


Figura 4-11- Variação da transmitância ao longo do tempo com ciclo de tensão aplicado às janelas c1, c2, c3, c4 e c5

A tabela 4-4 apresenta as principais características das janelas acima testadas com a espessura de $WO_3 = 600$ nm.

Tabela 4-4 - Comparação da variação de transmitância das janelas c1, c2, c3, c4 e c5

Janela	Variação de Transmitância inicial	Variação de transmitância após 20 min	Tempo de degradação para $\Delta T < 5\%$
c1	≈25%	≈15% (≈22%-37%)	≈ 38 min (± 57 ciclos)
c2	≈10%	≈5% (≈37%-42%)	<5 min (± 6 ciclos)
c3	≈10%	≈10% (≈27%-37%)	≈301 min (± 452 ciclos)
c4	≈15%	≈12% (≈25%-37%)	≈ 58 min (± 87 ciclos)
c5	≈11%	≈10% (≈20%-30%)	≈ 59 min (± 88 ciclos)



O aumento da espessura do WO₃ teve como consequência uma diminuição no valor máximo da transmitância, quando comparado com os resultados obtidos nos outros testes.

Uma característica das respostas das janelas usando esta espessura de WO₃, é que a durabilidade de quase todas as janelas aumenta exceptuando a c2.

Em todos os gráficos a resposta estabiliza entre os 200 e os 300s, mantendo-se estável até ao fim da aplicação dos ciclos.

Embora a estabilidade das janelas seja melhor com uma espessura de WO₃ mais elevada a perda de transmitância é significativa pelo que não é viável continuar a utilizar espessuras tão elevadas de WO₃.

A janela c1 é a que apresenta menor amplitude de transmitâncias, apesar de ser a que apresenta transmitâncias mais elevadas. As janelas c3 e c5 têm amplitudes próximas, sendo superiores à da janela c2 mas inferiores à das janelas c1 e c4.

A janela com o polímero 4 apresenta os melhores resultados, apesar de neste teste a janela c1 também apresentar resultados semelhantes. No entanto as transmitâncias máximas obtidas são muito baixas para a aplicação em janelas.

Comparando as três espessuras de WO₃ para o polímero que melhor comportamento teve ao ciclo de tensão estudado, verifica-se que a melhor espessura de WO₃ é a intermédia ($\approx 405\text{nm}$), levando a um melhor comportamento da variação de transmitância da janela.



Das quinze janelas testadas, as que apresentaram maior durabilidade a estes ciclos foram as janelas a4, b4 e c4.

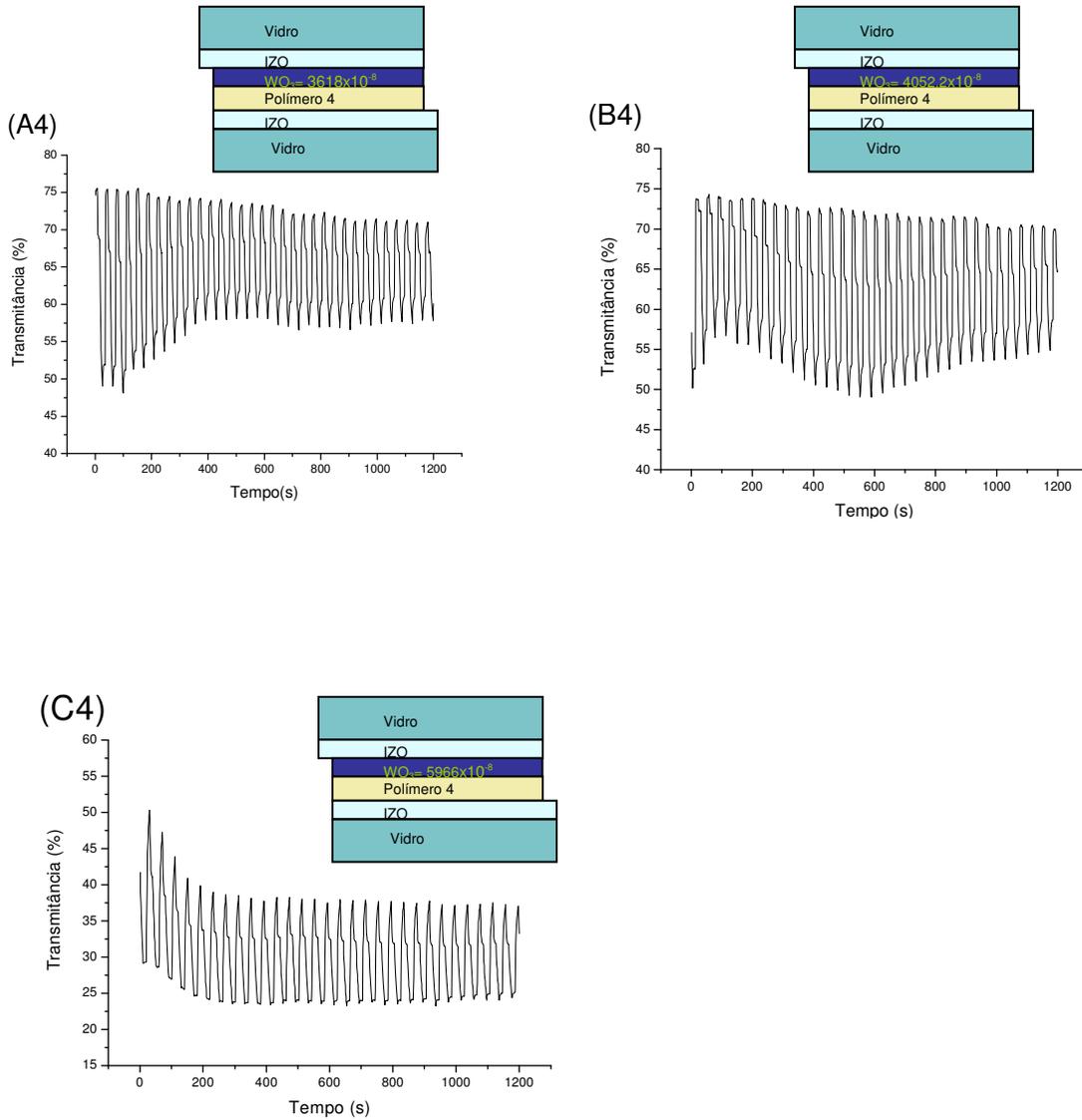


Figura 4-12- Resposta temporal da transmitância das janelas ao ciclo de tensão agressivo: a4), b4) e c4)



Em resumo, o polímero 4 apresenta a melhor resposta ao ciclo de tensão testado.

A degradação inicial que é função da espessura de WO_3 , no entanto apresenta uma tendência para estabilizar. O intervalo entre a transmitância máxima e mínima tem valores entre os 10 e 15%. Porém, tal como se pode observar na figura 4-12 esse comportamento depende da espessura de WO_3 , para espessuras de WO_3 muito elevadas (aproximadamente 600nm) a resposta estabiliza ao fim de 200 segundos com um valor de transmitância máxima muito baixo (aproximadamente 40%) o que faz com que a janela fique muito escura. Assim esta espessura não é viável para o tipo de aplicação que se pretende.

Quanto às outras duas espessuras utilizadas, 360nm e 400 nm, os resultados após estabilização são similares. O intervalo entre as transmitâncias máxima e mínima tende para valores da ordem dos 15%.

O tempo de vida das janelas, foi estimado fazendo a intersecção das duas rectas definidas pelos pontos de transmitância máxima e mínima. Na intersecção das duas rectas pode se estimar o tempo e número de ciclos que as janelas suportam até degradar completamente.

A tabela abaixo mostra os valores obtidos:

Tabela 4-5- Cálculo do tempo de vida das melhores janelas testadas

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% de intervalo de transmitância) em ciclos	Tempo de vida (0% de intervalo de transmitância) em ciclos
A4	$y = -0,00272x + 74,102$	43	89
	$Y = 0,00273x + 54,59$		
B4	$Y = -0,00388x + 74,65$	42	66
	$Y = 0,00659x + 47,09$		
C4	$Y = -0,00109x + 38,49$	51	124
	$Y = 0,00234x + 21,53$		

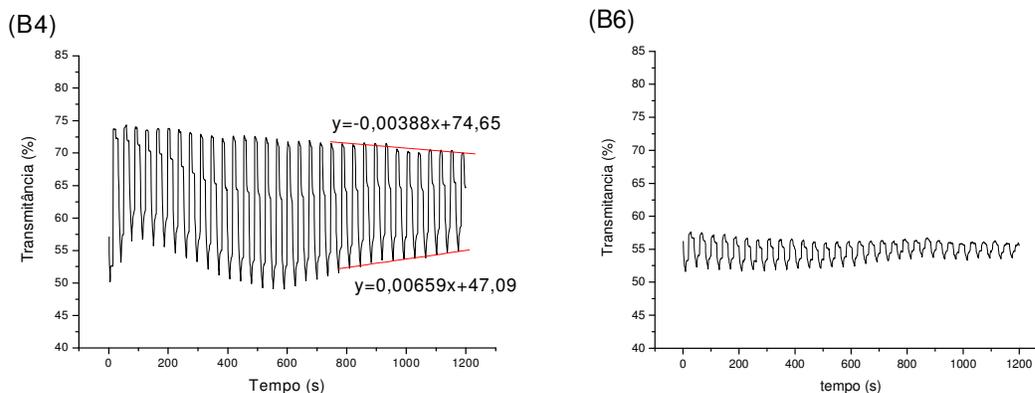


Analisando os resultados anteriores podemos observar que para um intervalo de coloração/descoloração $\Delta T \approx 10\%$, as janelas c4) e c5) apresentam tempo de vida similar. A janela c4) apresenta um valor superior na transmitância máxima (cerca de 40%) quando a reacção estabiliza, tal deve-se ao facto da espessura de WO_3 ser muito elevada.

Sabendo o número de ciclos da melhor janela, podemos interpolar e calcular uma aproximação do tempo de vida em anos da janela. Assumindo que uma janela faz 2 ciclos por dia (um de manhã e outro à tarde) podemos dizer que a janela teoricamente iria durar 21 dias até atingir um intervalo de transmitância de 10% e 33 dias até deixar de colorar/descolorar completamente.

Como já foi referido anteriormente, este trabalho foi realizado em simultâneo com outros estudos sobre electrólitos. Assim optou-se por verificar também o comportamento de mais três electrólitos que estavam a ser estudados.

A figura 4-13 mostra as respostas das janelas formadas com os electrólitos 6, 7 e 8 e respectiva comparação com o electrólito 4.



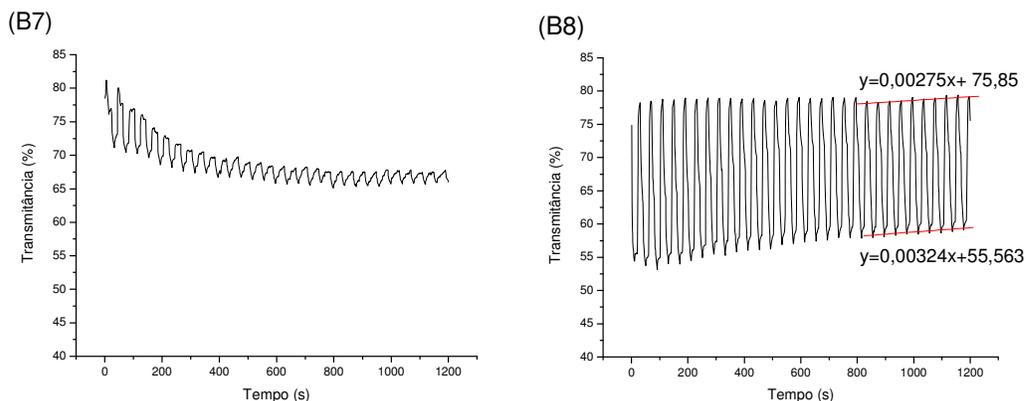


Figura 4-13- Resposta temporal das janelas B4 (electrólito 4), B6 (electrólito 6), B7 (electrólito 7) e B8 (electrólito 8) ao ciclo aplicado

Os resultados indicam claramente que os electrólitos 4 e 8 são os que têm um comportamento melhor ao ciclo estudado, mantendo a variação de transmitância por mais tempo, apresentando, portanto uma maior longevidade.

O estudo efectuado permitiu determinar qual o electrólito mais resistente quando aplicado um ciclo de tensão ON muito agressivo, que implica uma contínua coloração/descoloração e portanto a troca de iões através do polímero é contínua o que implica a sua degradação acelerada. Por outro lado, o ciclo estudado não corresponde a uma situação real do funcionamento das janelas.



Para além disso, uma análise mais detalhada da resposta das janelas testadas, parece indicar que o tempo sem aplicação de tensão é muito curto, não permitindo que o material electrocrómico responda convenientemente.

Deste modo, nos estudos seguintes vamos variar o ciclo de tensão aplicado e ver o comportamento das janelas com diferentes ciclos.

4.3. Influência do ciclo de tensão aplicado Vs electrólito utilizado

Estudou-se o comportamento das janelas a diferentes ciclos de tensão aplicados. O objectivo foi o de determinar qual a origem da inflexão da curva de transmitância máxima, que aparece em todos os gráficos obtidos e tentar aumentar o tempo de vida, dado que os valores obtidos para o tempo de vida da janela são muito reduzidos, com o ciclo de tensão aplicado tal como se mostra na figura 4-16. Por outro lado, este ciclo também não reflecte a operação real da janela. No estudo subsequente pretendeu-se aumentar o tempo sem aplicação de tensão e verificar como influência o tempo de vida da janela. Após esse estudo optou-se por variar também o tempo de aplicação do sinal e estudar a respectiva influência no tempo de vida das janelas. A tabela 4.6 resume o tipo de ciclos de polarização estudados.

Tabela 4-6 - Caracterização dos ciclos aplicados

	V_{ON}^+	V_{OFF}	V_{ON}^-	V_{OFF}
Ciclo 1	10s; +3V	40s; 0V	10s; -3V	40s; 0V
Ciclo 2	10s; +3V	140s; 0V	10s; -3V	140s; 0V
Ciclo 3	10s; +3V	290s; 0V	10s; -3V	290s; 0V
Ciclo 4	5s; +3V	445s; 0V	5s; -3V	445s; 0V
Ciclo 5	20s +3V	430s; 0V	20s; -3V	430s; 0V
Ciclo 6	0V->3V->0V;120s	---	0V->-3V->0V;120s	---
Ciclo 7	2400s; +3V	---	---	---
Ciclo 8	---	---	2400s; -3V	---
Ciclo 9	2400s; +3V	---	2400s; -3V	---

As janelas estudadas foram identificadas por:

- B4; B6; B7 e B8.

Verificou-se pela resposta de algumas janelas que os ciclos aplicados são severos acabando por queimar o electrólito. Na figura 4-14 estão representadas fotografias de algumas dessas janelas.

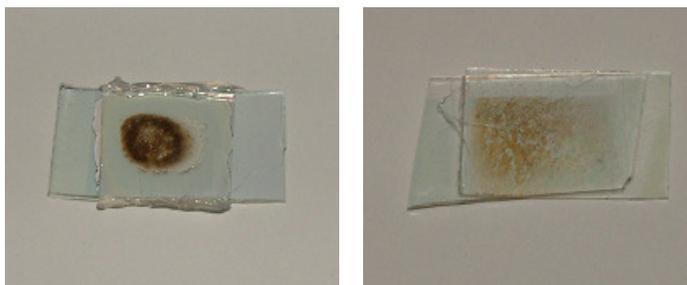


Figura 4-14- Fotografias de duas janelas com electrólito queimado após aplicação de vários ciclos de tensão.

Após alguns ciclos e apesar de não queimar o electrólito, o electrólito de gelatina (electrólito 8) seca, e diminui de volume, o que faz com que deixe de ter contacto com toda a superfície da janela e conseqüentemente perde a capacidade de coloração homogénea, um desses exemplos pode observar-se na figura 4-15.



Figura 4-15- Fotografia de uma janela com electrólito de gelatina após alguns ciclos

4.3.1. Ciclo 1

Neste ciclo aumentou-se o tempo sem aplicação de tensão (em relação aos testes efectuados anteriormente) para 40 segundos, mantendo o tempo de aplicação nos 10 segundos.

$$V_{ON}^+ = 10s; +3V$$

$$V_{OFF} = 40s; 0V$$

$$V_{ON}^- = 10s; -3V$$

$$V_{OFF} = 40s; 0V$$



O período do ciclo aplicado está representado na figura 4-16:

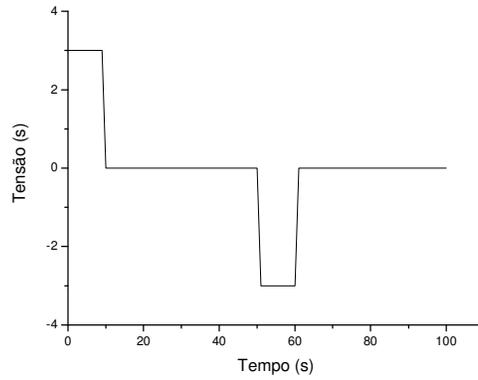
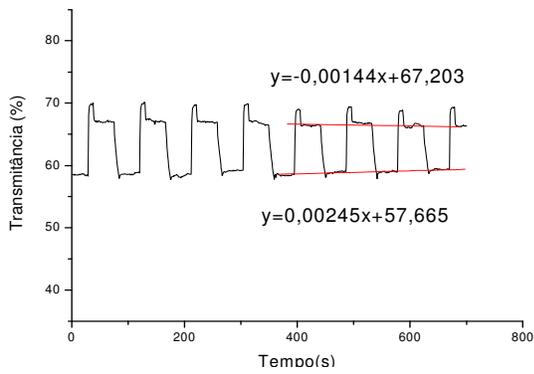
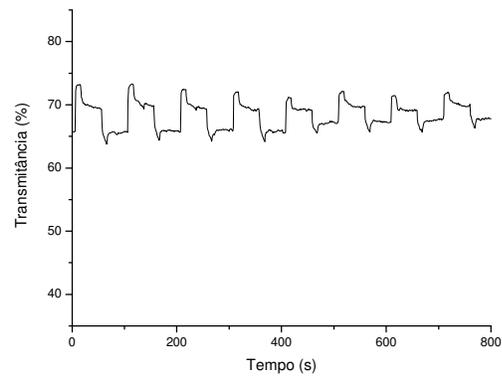


Figura 4-16- Período do ciclo 1

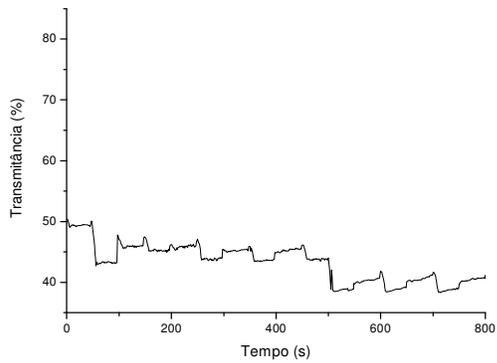
(B4)



(B6)



(B7)



(B8)

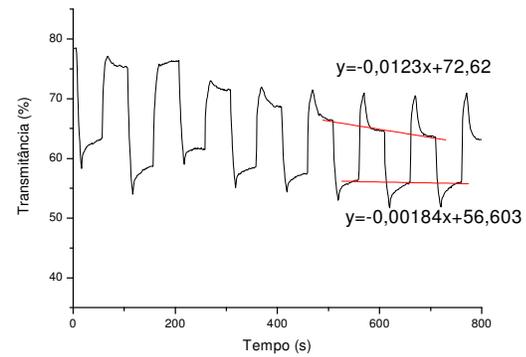


Figura 4-17- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 1



Os resultados mostram em primeiro lugar que as quatro janelas têm comportamentos muito distintos e que as janelas B4 e B6 são as que se apresentam mais estáveis ao longo do tempo.

Em segundo lugar este teste confirma a origem da tal inflexão observada nos primeiros testes. Isto é, quando $V=0$ existe um decaimento da transmitância máxima da janela B4 e também na mínima das janelas B6 e B8.

A janela B7 degradou ao fim do primeiro ciclo. Provavelmente porque o tempo de aplicação da tensão é curto não dando tempo a que a reacção se dê completamente. Uma vez que, com $V=0$ existe um decaimento de transmitância, é conveniente verificar se esse tende a manter-se constante ou decai continuamente. Assim é necessário aumentar mais o tempo sem aplicação de tensão.

Os resultados apresentam-se nos ciclos seguintes.

4.3.2. Ciclo 2

Neste ciclo vai-se aumentar o tempo sem aplicação de tensão para 140 segundos, mantendo o tempo com aplicação de tensão nos 10 segundos (positiva e negativa) caracterizando-se da seguinte forma:

$$V_{ON}^+ = 10s; +3V$$

$$V_{OFF} = 140s; 0V$$

$$V_{ON}^- = 10s; -3V$$

$$V_{OFF} = 140s; 0V$$



O período do ciclo aplicado está representado na figura 4-18:

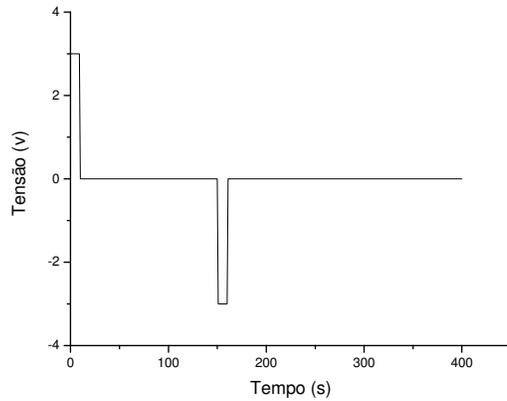
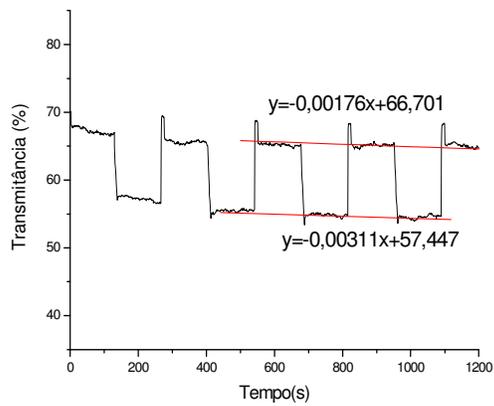
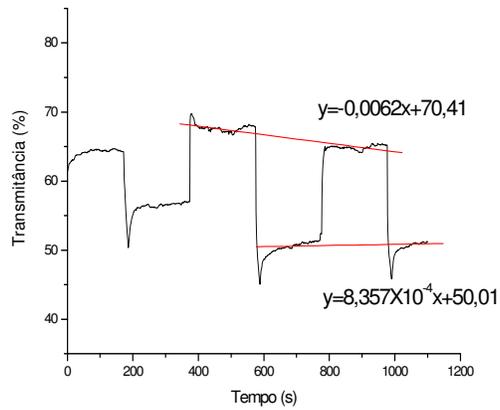


Figura 4-18- Período do ciclo 2

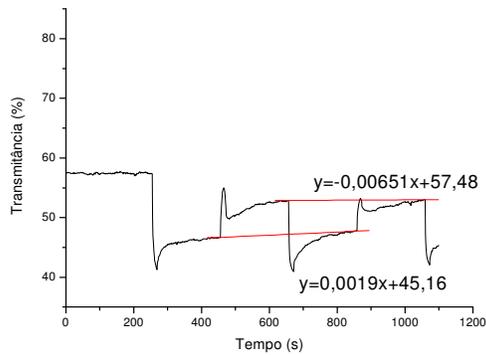
(B4)



(B6)



(B7)



(B8)

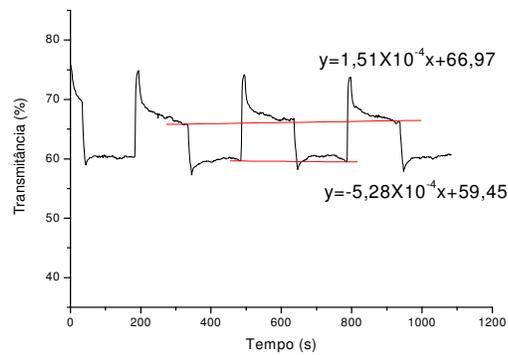


Figura 4-19- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 2



Verifica-se um comportamento na janela B4, onde após retirar o sinal de tensão a transmitância máxima decai 5% e mantém-se constante enquanto que a transmitância mínima se mantém constante com ou sem tensão aplicada. Observa-se o mesmo comportamento na janela B6 embora a variação entre transmitância mínima e máxima seja menor. A janela B7 tem um comportamento inverso ao das janelas anteriormente referidas. Na janela B7 verifica-se o decaimento da transmitância máxima e mínima quando se deixa de aplicar tensão (quer para a coloração ou a descoloração).

Comparando com os resultados obtidos no ciclo 1, o comportamento das janelas é semelhante especialmente na janela B4, em que a transmitância, sem aplicação de tensão, tem um decaimento de cerca de 5%, e este mantém-se constante no intervalo de tempo sem aplicação de tensão. Verifica-se ainda um aumento na amplitude de transmitância máxima e mínima, o que poderá estar relacionado com o tempo de estabilização das reacções de oxidação/redução envolvidas. Tal pode ser verificado aumentando ainda mais o intervalo de tempo sem aplicação de tensão. Os resultados obtidos estão indicados nas figuras seguintes.

4.3.3. Ciclo 3

Neste caso as janelas vão ser testadas com um ciclo onde é aplicada tensão durante 10 segundos com um intervalo de tempo sem aplicação de tensão de 290 segundos:

$$V_{ON}^+ = 10s; +3V$$



$V_{OFF}=290s; 0V$

$V_{ON}=10s; -3V$

$V_{OFF}=290s; 0V$

O período do ciclo aplicado é o indicado na figura 4-20:

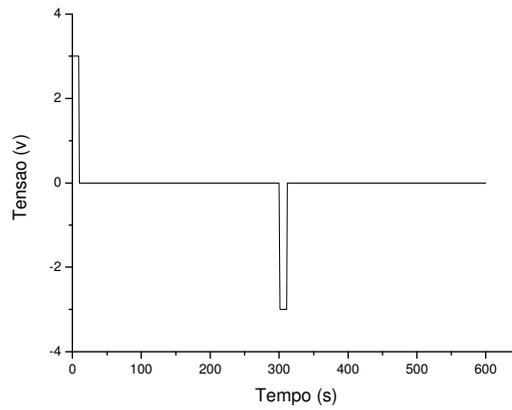
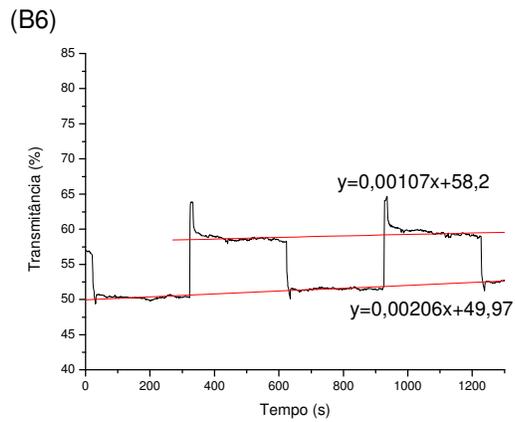
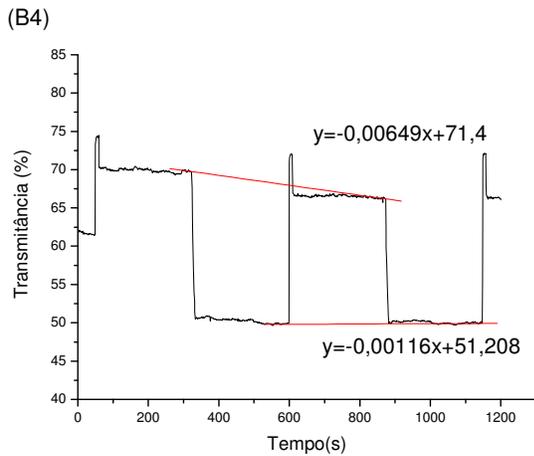


Figura 4-20- Período do ciclo 3



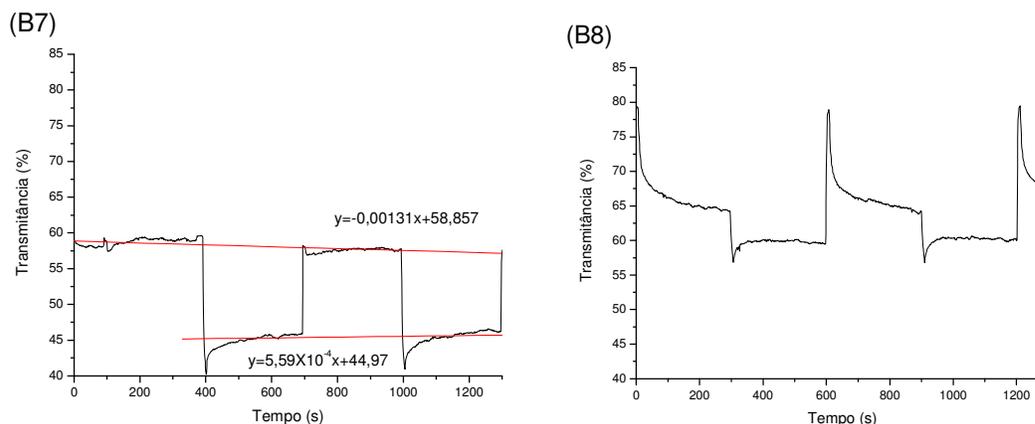


Figura 4-21- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 3

Pode observar-se em todas as janelas, que após a aplicação de tensão, seja positiva ou negativa, existe um pico de transmitância máximo e mínimo respectivamente, correspondendo ao tempo em que a tensão está aplicada e quando a tensão é retirada ($V=0$) o valor de transmitância máximo ou mínimo decai, tendendo a estabilizar após alguns segundos.

Comparando com os ciclos anteriores verifica-se de facto uma melhoria no intervalo da transmitância máxima e mínima em todas as janelas, levando a concluir que é necessário algum tempo para que a reacção de oxidação e redução estabilize. Os resultados seguintes mostram a influência da aplicação de tensão na resposta das janelas.



4.3.4. Ciclo 4

Como se concluiu através dos testes anteriores, o tempo sem aplicação de tensão não era o ideal para otimizar o intervalo de transmitância, assim neste caso, vamos utilizar um ciclo com 445 segundos sem aplicação de tensão (de modo a que a reacção tenha tempo de estabilizar) e diminuir o tempo de aplicação de tensão para 5 segundos.

$$V_{ON}^+ = 5s; +3V$$

$$V_{OFF} = 445s; 0V$$

$$V_{ON}^- = 5s; -3V$$

$$V_{OFF} = 445s; 0V$$

O período do ciclo aplicado é o representado na figura 4-22:

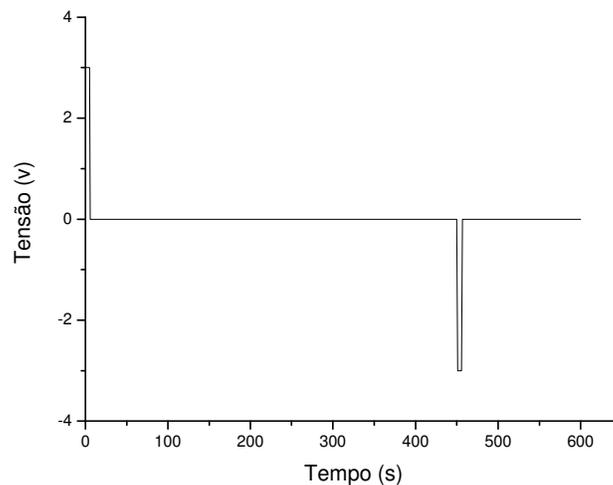


Figura 4-22- Período do ciclo 4

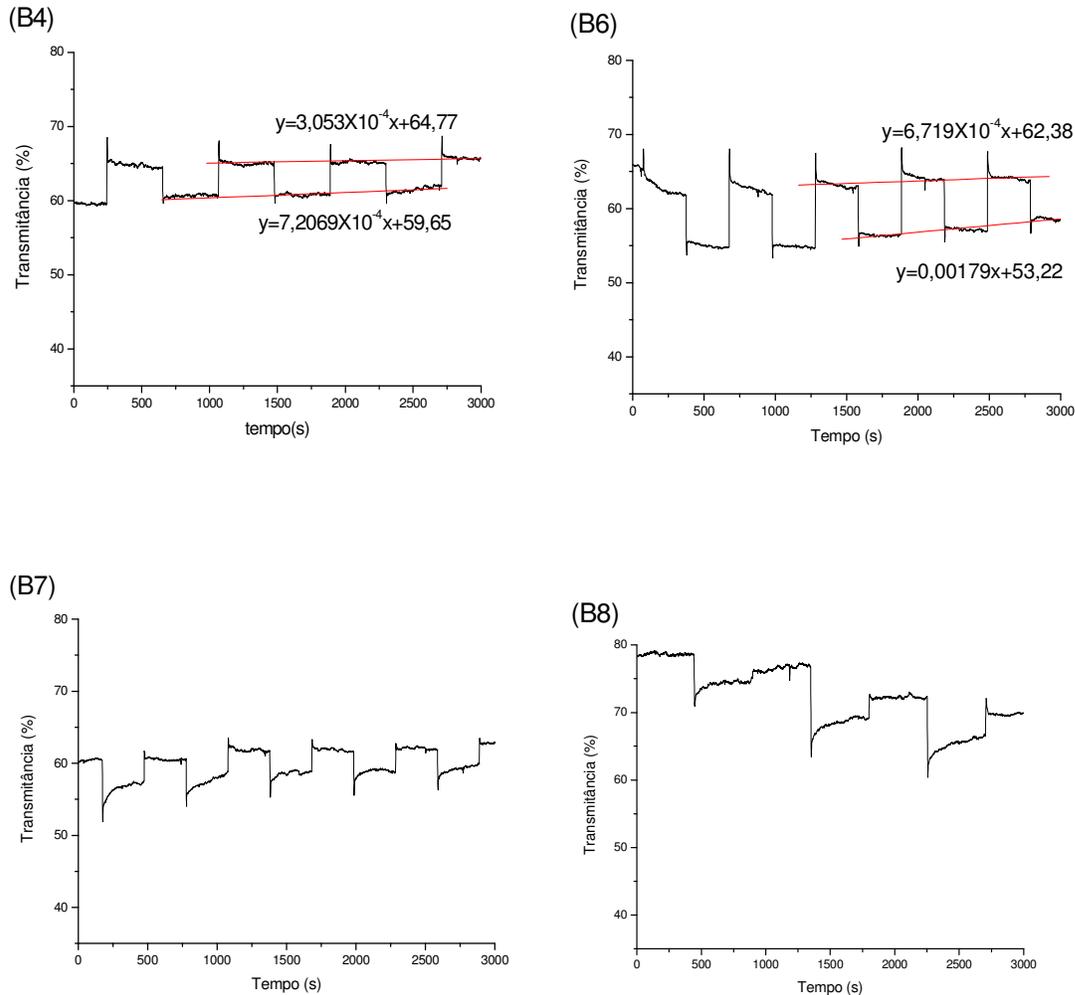


Figura 4-23- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 4

No geral as janelas apresentam um intervalo de transmitância, muito pequeno embora se mantenha estável ao longo do tempo (excepto a B8). Claramente o tempo de aplicação de tensão é insuficiente para que haja transferência de iões para o



electrocromico. Assim, no teste seguinte, aumentou-se o tempo de aplicação da tensão.

4.3.5. Ciclo 5

Tendo em conta os resultados obtidos nos testes anteriores, neste teste vai ser aplicada tensão durante 20 segundos e o tempo sem aplicação de tensão 430 segundos, simulando uma situação em que o tempo com aplicação de tensão à janela é maior em relação ao teste anterior.

$$V_{ON}^+ = 20s; +3V$$

$$V_{OFF} = 430s; 0V$$

$$V_{ON}^- = 20s; -3V$$

$$V_{OFF} = 430s; 0V$$

O período do ciclo aplicado é o representado na figura 4-24:

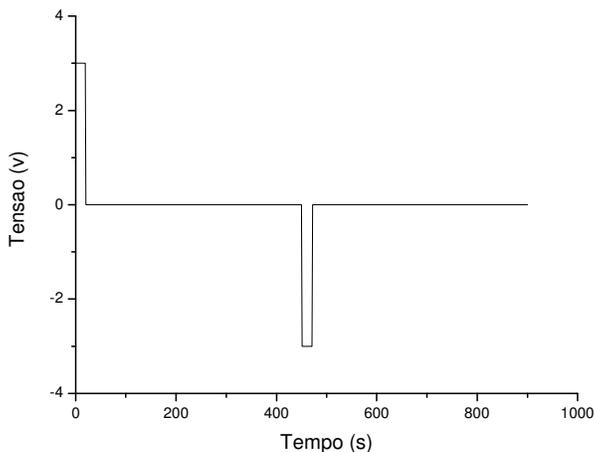


Figura 4-24- Período do ciclo 5

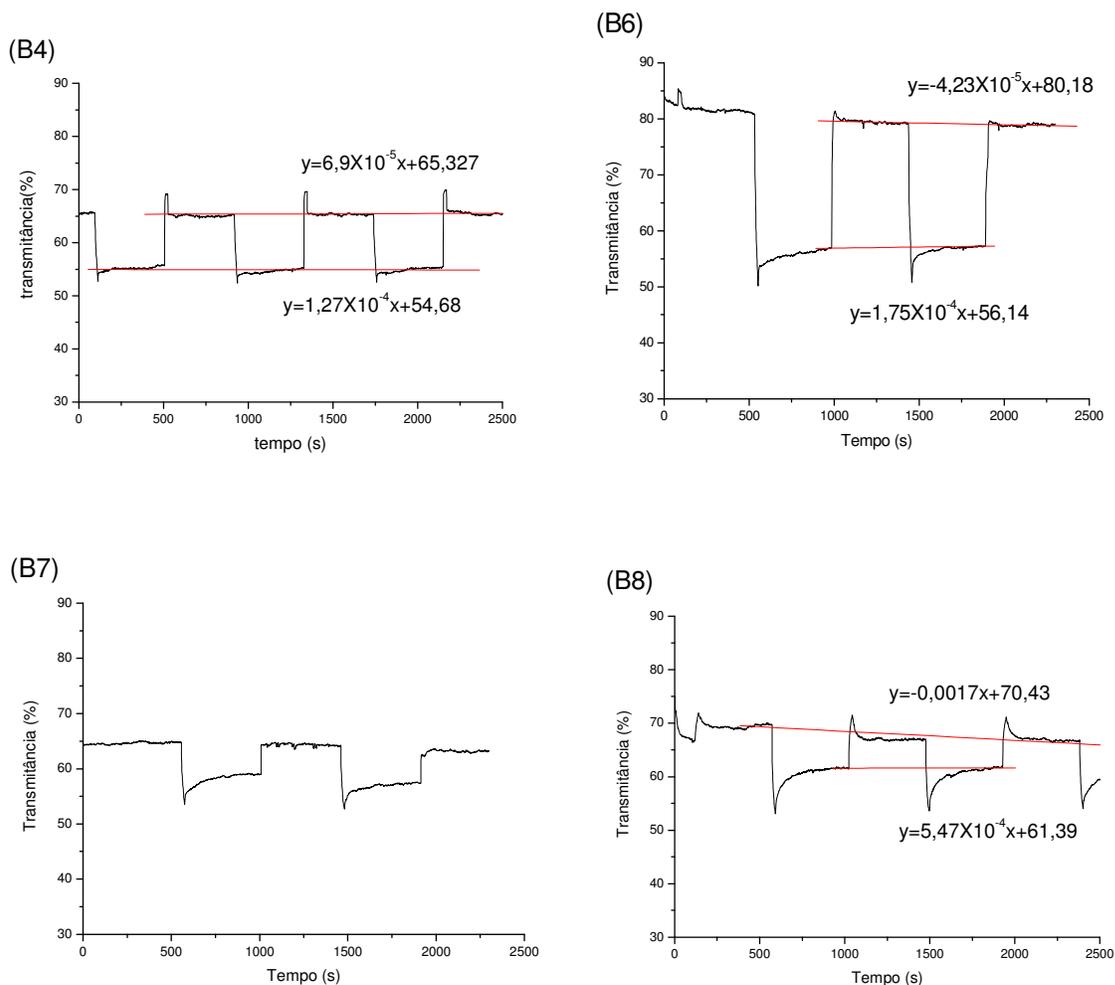


Figura 4-25- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 5

Em geral a transmitância de todas as janelas aumenta relativamente ao teste anterior, sendo esse mais visível na B4 e B6.

A nível de intervalo de transmitância a janela B6 é a que melhores resultados apresenta em termo de intervalo de transmitância máxima e mínima (>20%), seguindo-se a B4 com cerca de 10%. Para as B7 e B8 é inferior a 10% além de a reacção não ser estável. Atendendo aos resultados anteriores seria expectável que o



intervalo entre a transmitância máxima e mínima fosse maior do que o obtido no ciclo 3, na janela B4. Tal não aconteceu o que podemos associar a alguma variação na espessura de WO_3 das duas janelas. Porém na janela B6 esse aumento no intervalo de transmitância verifica-se. As janelas B7 e B8 continuam com os mesmos problemas de estabilidade, amplitude de transmitância e tempo de vida.

Tabela 4-7- Comparação do tempo de vida das janelas B4 e B6, quando aplicado o ciclo 5 e o ciclo mais agressivo (inicial)

Janela	Ciclo agressivo		Ciclo 5	
	Tempo de vida ($\Delta Tr = 10\%$) em ciclos	Tempo de vida ($\Delta Tr = 0\%$) em ciclos	Tempo de vida ($\Delta Tr = 10\%$) em ciclos	Tempo de vida ($\Delta Tr = 0\%$) em ciclos
B4	42	66	12	203
B6	---	---	71	122

Na tabela 4-7 compara-se o tempo de vida da janela com o ciclo agressivo e com o ciclo 5.

Os resultados mostram que o tempo de vida aumenta muito para um intervalo de transmitância de 0%, no entanto para um intervalo de transmitância de 10% diminui.

O facto de a janela B4 apresentar menor tempo de vida com o ciclo 5 até atingir um intervalo de transmitância de 10%, pode dever-se a vários factores, entre eles, uma possível diferença de espessura de WO_3 .

4.3.5.1. Influência da tensão aplicada na reposta das janelas

De forma a compreender o comportamento das janelas com a tensão aplicada vamos enquadrar o ciclo de tensão aplicado com a transmitância obtida. Este estudo, realizado apenas para o ciclo 5, apresenta-se na figura 4-26.

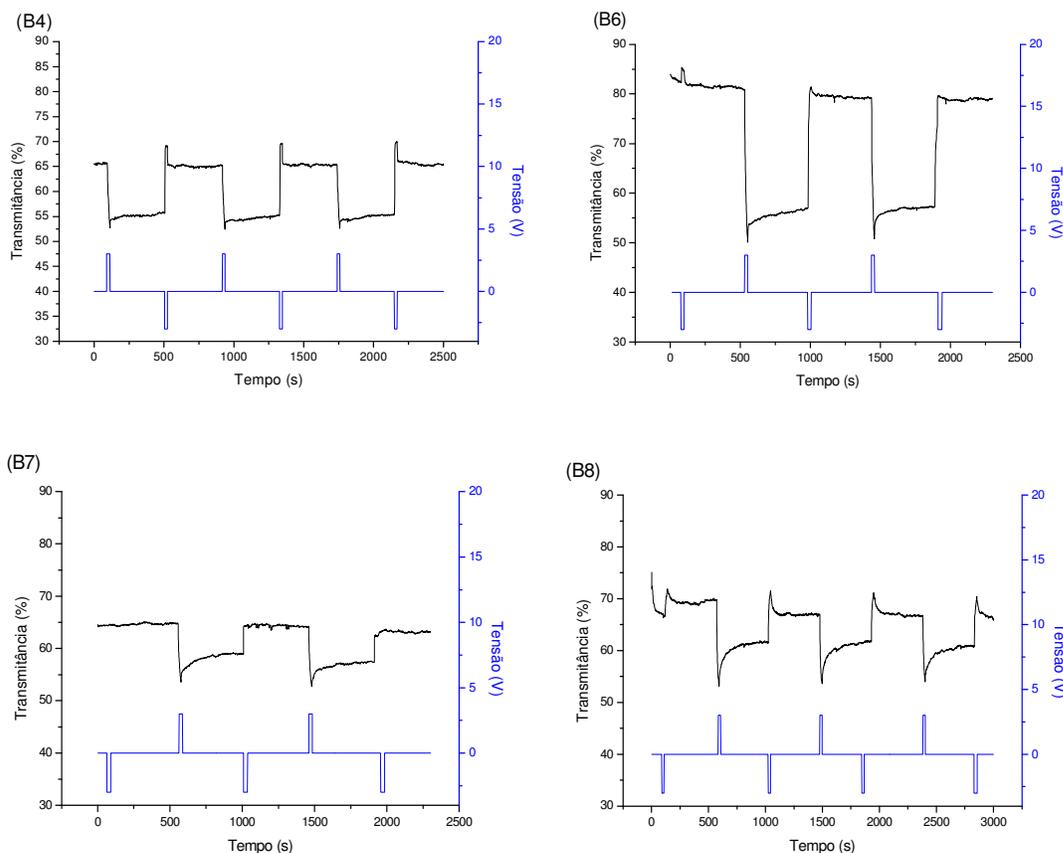


Figura 4-26 - Comparação das melhores respostas obtidas com ciclo aplicado.

Analisando as figuras, observa-se em todas as janelas que o valor de transmitância máximo e mínimo corresponde ao intervalo de tempo de tensão aplicada. No intervalo de tempo sem tensão aplicada o comportamento é distinto de janela para janela. Nas janelas B7 e B6 a descoloração (Tmax) mantém-se estável durante o período sem aplicação de tensão, enquanto que nas janelas B4 e B8 a transmitância máxima decai cerca de 5% mantendo-se depois constante. Na coloração (transmitância mínima) mantém-se constante, após retirar a aplicação de tensão, apenas na janela B4, nas restantes há um aumento de transmitância que tende a estabilizar.



Este tipo de comportamento pode-nos indicar que a reacção não está estabilizada quando se deixa de aplicar tensão. A ampliação dos gráficos, permite analisar com maior detalhe a evolução da transmitância durante o intervalo de tempo sem aplicação de tensão.

Na figura 4-27 mostra-se uma ampliação dos gráficos da figura 4-26. Nesta ampliação é visível o decréscimo e aumento dos valores de transmitância máxima e mínima, respectivamente.

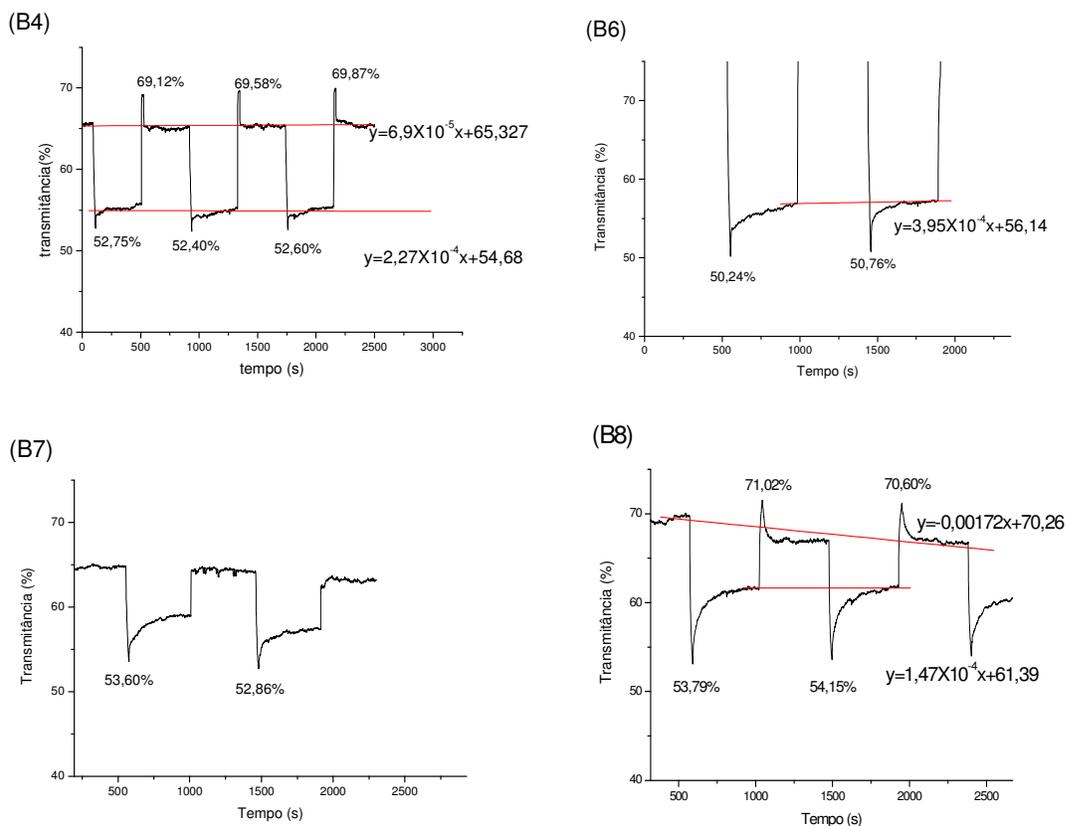


Figura 4-27 – Ampliação dos gráficos da figura 4-26.

Com a ampliação dos gráficos é possível observar com maior precisão o valor do decaimento e aumento da transmitância máxima e mínima respectivamente, quando



é retirada a tensão aplicada à janela. Assim, na janela B4 podemos observar uma variação de transmitância entre 4 a 5% entre a aplicação de tensão positiva e o instante imediatamente a seguir sem aplicação de tensão, e quando se deixa de aplicar tensão negativa a transmitância varia entre 2 a 3%. Na janela B6 a variação de transmitância, no estado colorido, quando se deixa de aplicar tensão positiva ronda os 4 a 5%. Este intervalo de variação de transmitância aumenta na janela B7, onde a reacção nunca chega a estabilizar no intervalo de tempo sem tensão aplicada. O comportamento da janela B8 é semelhante ao da janela B7, onde a transmitância também não estabiliza quando se deixa de aplicar tensão positiva. Porém, na descoloração, após aplicação de tensão negativa a transmitância diminui cerca de 4% a 5% e estabiliza.

4.3.5.2. Períodos de tensão com amplitude variável

O objectivo da aplicação de tensão variável à janela foi o de observar o seu comportamento em função da amplitude do sinal de tensão aplicado e definir de que modo se deve polarizar a janela para obter o máximo de transmitância e a máxima duração da mesma. Para tal, foram estudados dois tipos de variação incremental nos valores de amplitude da tensão aplicada. Num, a tensão variou entre V_{on}^+ e V_{on}^- com uma amplitude de +0,5V e -0,5V durante 250 segundos aumentando a tensão de $\pm 0,5V$ após cada período. Na figura 4-28 está representada a variação de tensão aplicada às janelas. A variação da transmitância e da corrente em função da tensão aplicada está representada na Figura 4-29.

O ciclo aplicado está descrito na figura 4-28:

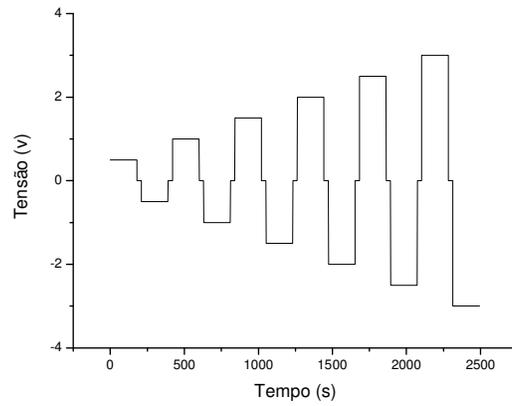
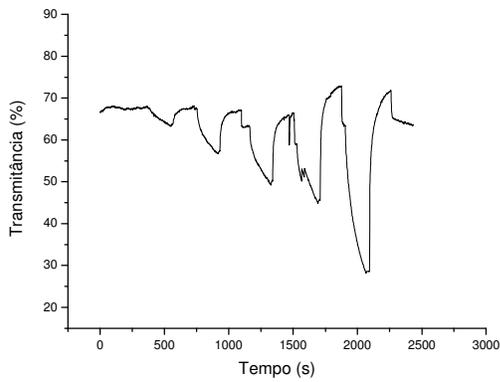
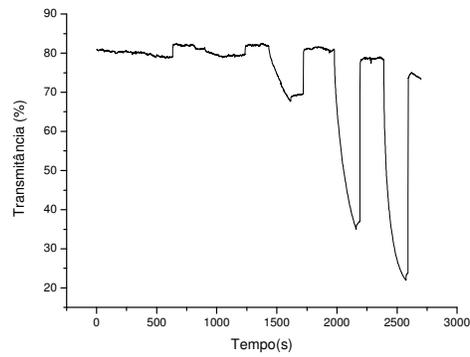


Figura 4-28- Ciclo aplicado de tensão variável

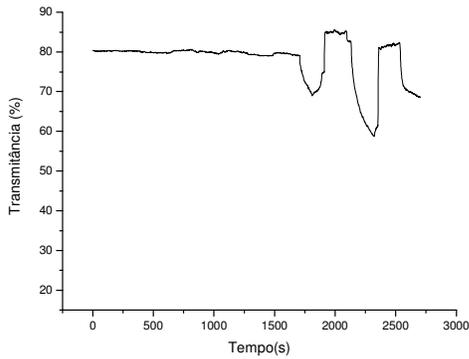
(B4)



(B6)



(B7)



(B8)

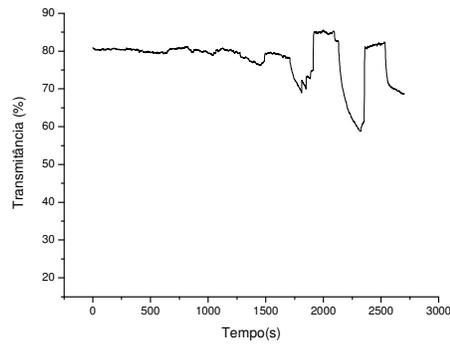


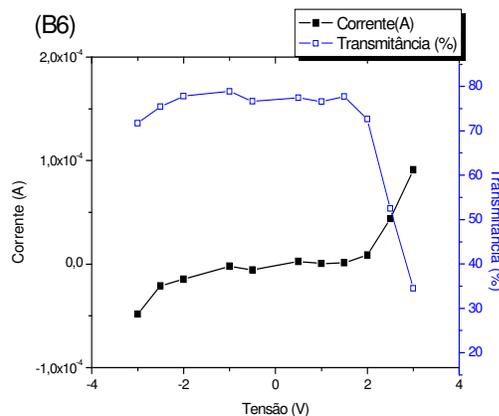
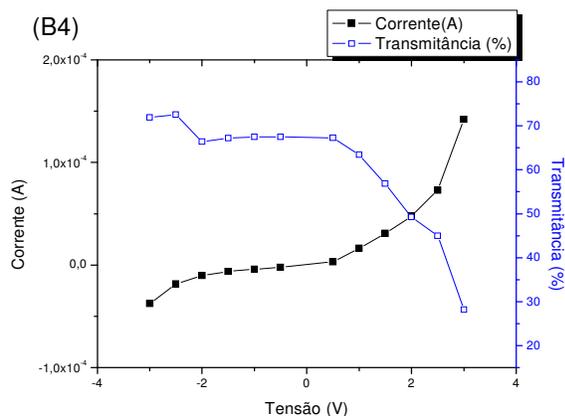
Figura 4-29- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo de tensão variável



Através dos gráficos apresentados na Figura 4-29, podemos observar que a variação na transmitância é diferente para as quatro janelas (quatro polímeros) testadas.

Com o polímero 4 (janela B4) existe uma pequena variação de transmitância, mesmo para valores de V_{on} muito baixos (na ordem de 1V) e o incremento da transmitância é proporcional à variação de tensão. Isto é, existe uma variação em T_{min} que parece variar linearmente com o aumento de V_{on}^+ . Nas outras janelas B6, B7 e B8 só há uma resposta significativa para os valores de tensão superiores a 2V.

Para melhor se compreender a influência da tensão aplicada na variação da transmitância da janela fez-se um estudo onde se variou a tensão entre -3V e +3V medindo-se simultaneamente o valor da transmitância e corrente para cada valor de tensão aplicado. As medidas foram realizadas com um tempo de espera em cada valor de tensão de 30 segundos.



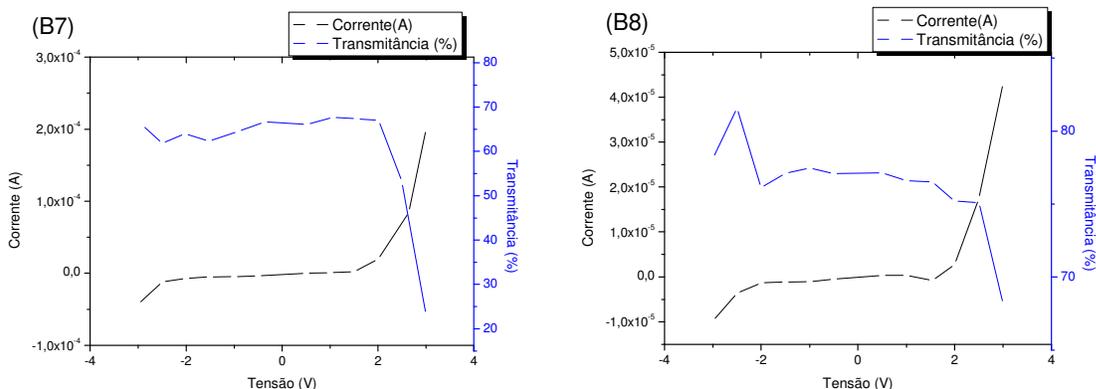


Figura 4-30- Relação entre corrente e transmitância em função da tensão aplicada nas janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo de tensão variável

Os gráficos mostram que as janelas atingem valores de transmitância elevados mesmo para valores de tensão negativos baixos. Na janela B4 para valores de tensão positivos a transmitância diminui linearmente até 2,5 V, a partir deste valor a variação é mais acentuada.

Este resultado indica que será possível aumentar o tempo de vida da janela aplicando uma tensão da ordem dos 2,5V e aumentar o tempo de aplicação desta para obter uma maior coloração.

4.3.5.3. Tensão incremental positiva e negativa

Nos testes anteriores, o incremento do valor de tensão foi alternando entre V_{on}^- e V_{on}^+ , por essa razão pode estar implícito algum efeito de carga e descarga no valor da variação de transmitância com a tensão aplicada à janela. Por esse motivo,



optou-se por realizar outro teste em que o aumento de tensão V_{on}^+ é sequencial realizando depois o aumento na amplitude do sinal V_{on}^- .

A figura 4-38 mostra a sequência de tensões aplicadas.

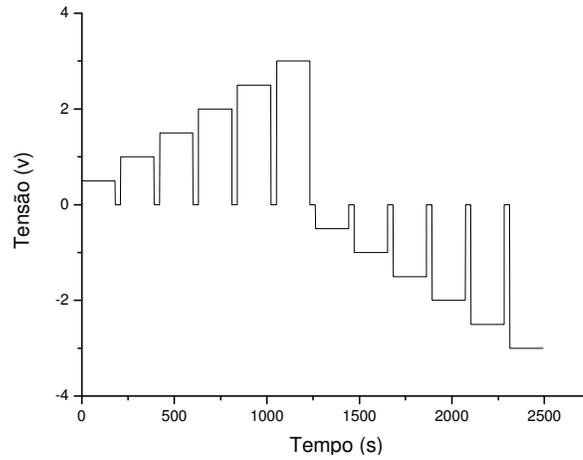


Figura 4-31- Ciclo aplicado de tensão incremental

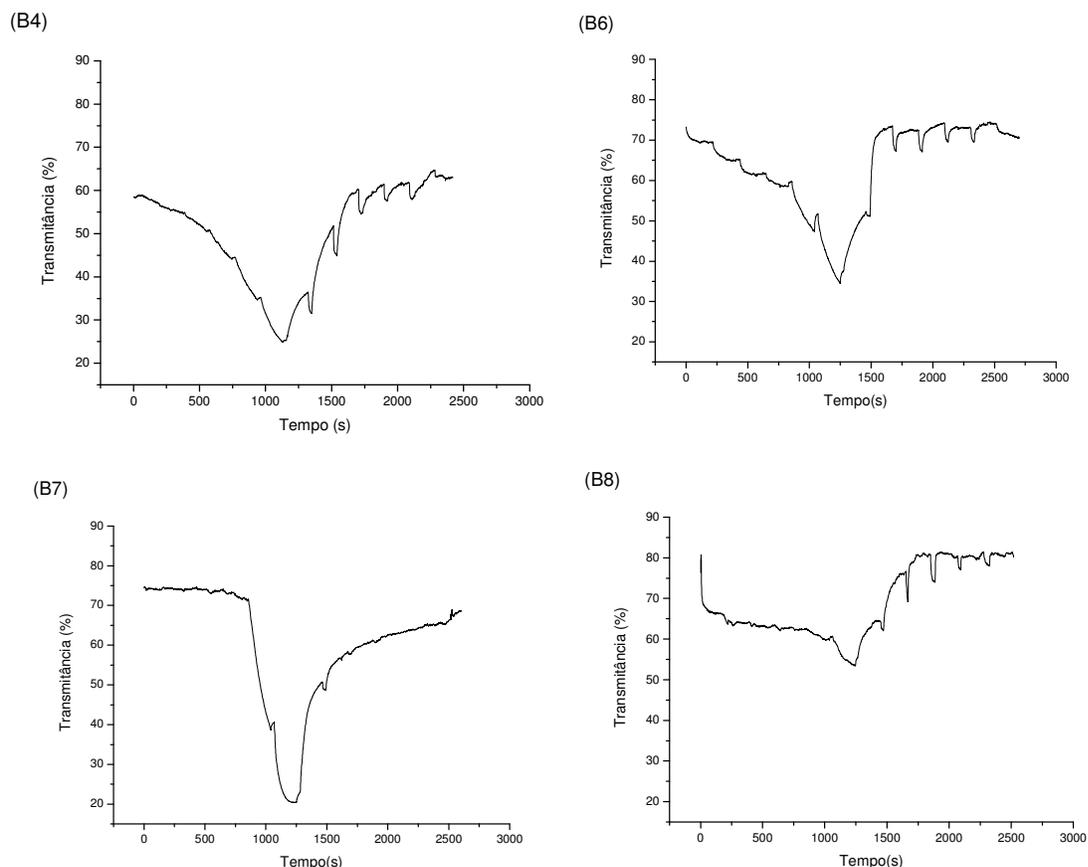


Figura 4-32- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo de tensão incremental

Em todas as janelas se verifica que a tensão necessária aplicar para que a janela fique com transmitância inicial é muito inferior ao valor necessário para colorar completamente. Nos casos das janelas B4, B6 e B7 é necessário aplicar 3V para colorar, enquanto que 1V a 1,5V é suficiente para a janela descolorar. Na janela 4, o aumento progressivo da tensão provoca uma diminuição incremental da transmitância (aumento da coloração) atingindo o valor de T_{\min} para o valor de V_{\max} (3V). Quando se inverte o sinal de tensão, a janela começa a descolorar, e aumenta a transmitância na mesma proporção em que a tensão aumenta com as inflexões



devidas à retirada do sinal de tensão. O mesmo tipo de comportamento pode ser observado na janela B6. Na janela B7, a transmitância só varia para valores de tensão superiores a 2V. Com a inversão do sinal a recuperação de transmitância, ou seja, a descoloração não é completa, talvez devido a alguma degradação do electrólito. A janela B8 apresenta uma fraca capacidade de coloração e descoloração quando comparado com as outras janelas sujeitas ao mesmo ciclo, uma vez que, o intervalo de transmitância observado neste ciclo é cerca de 25% e nas restantes janelas ronda os 40%.

Entre os -2,5V e os -3V a transmitância máxima não se altera muito, com -2,5V consegue-se obter bons resultados de transmitância máxima.

4.3.6. Ciclo 6: Onda triangular

Neste caso foi aplicado um ciclo de tensão com uma onda triangular com período de 4 minutos e variação de tensão (V) de $\pm 3V$.

Basicamente este ciclo pretende simular uma situação em que a tensão é aplicada continuamente variando entre os valores máximos positivos (3V) e negativos (-3V).

A Figura 4-33 mostra o ciclo de tensão aplicado:

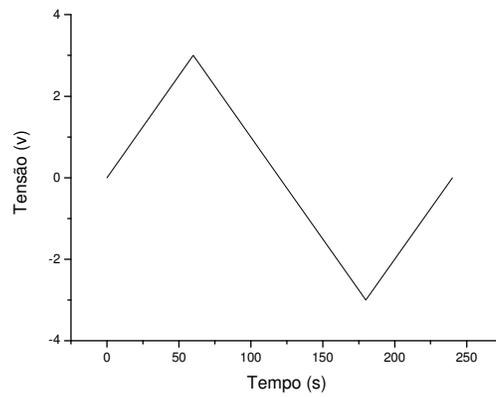


Figura 4-33- Ciclo aplicado no teste 6

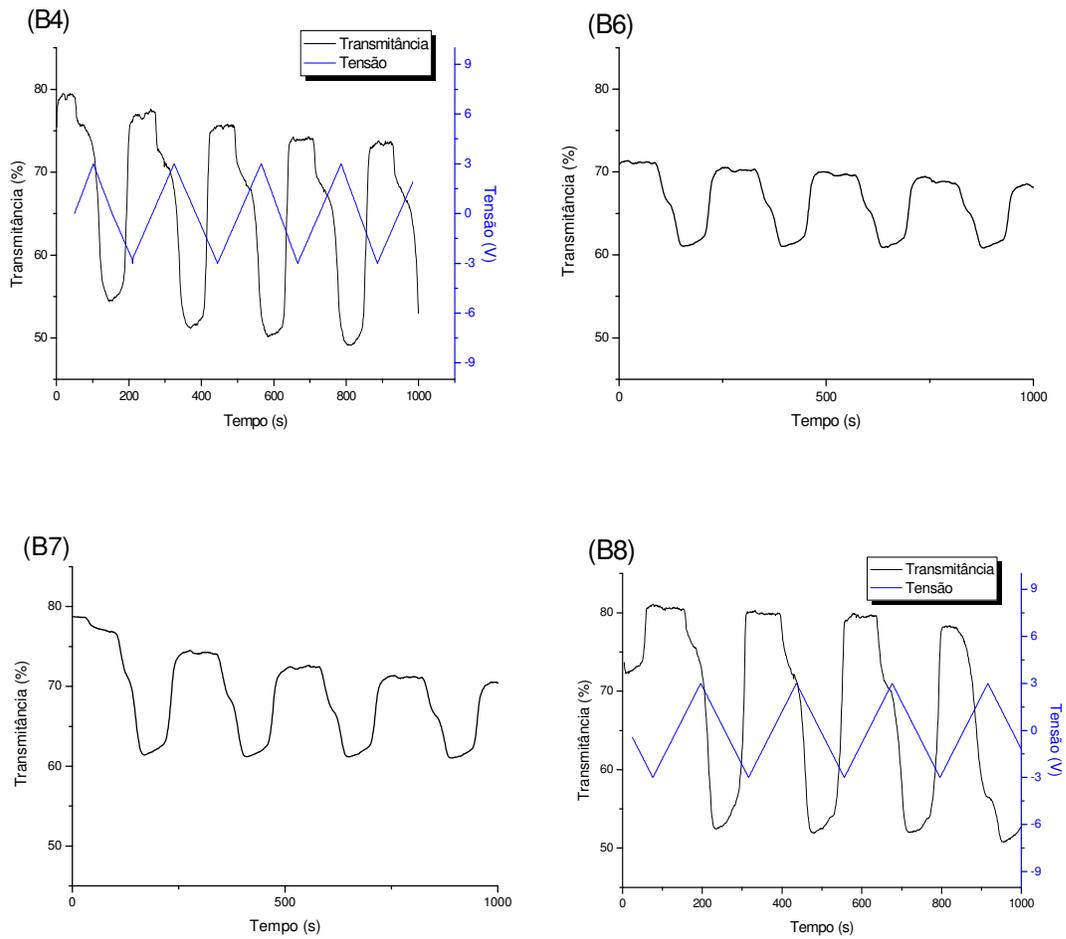


Figura 4-34- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 6



A variação da transmitância ao longo do tempo evidencia uma resposta das janelas muito diferente da resposta espectável (também “triangular”), como mostra a figura 4-34.

A transmitância logo após a aplicação da tensão positiva diminui, mantendo-se constante até que a tensão é nula. Para tensões negativas aumenta rapidamente (descoloração da janela) mantendo-se algum tempo até que a tensão toma valores positivos, pelo que a transmitância aumenta mesmo para valores de V muito pequenos. Este comportamento é idêntico em todas as janelas, independentemente do tipo de polímero utilizado.

De realçar também que neste tipo de variação de tensão a degradação das janelas é mais lenta, apesar da variação de transmitância ser dependente do polímero utilizado. A janela que apresenta maior variação de transmitância e estabilidade, mantendo-se esta variação por mais tempo é a janela B8. A janela B4 apresenta também uma variação de transmitância elevada, cerca de 25% e mantém-se também ao longo dos 16 minutos de duração do teste.

4.3.7. Ciclo 7

O facto das janelas produzidas apresentarem uma variação de transmitância que varia com o tipo de polímero utilizado, mas em que para o mesmo polímero varia com o tempo de aplicação do sinal de tensão, levou-nos a estudar qual o tempo necessário para que a reacção de oxidação-redução originasse a transformação da transmitância máxima da janela até à transmitância mínima.



Para tal estudou-se a variação da transmitância da janela quando aplicada uma tensão positiva constante de 3V durante 2400 segundos.

$$V_{ON}^+ = 2400s; +3V$$

Os resultados mostram-se na Figura 4-35.

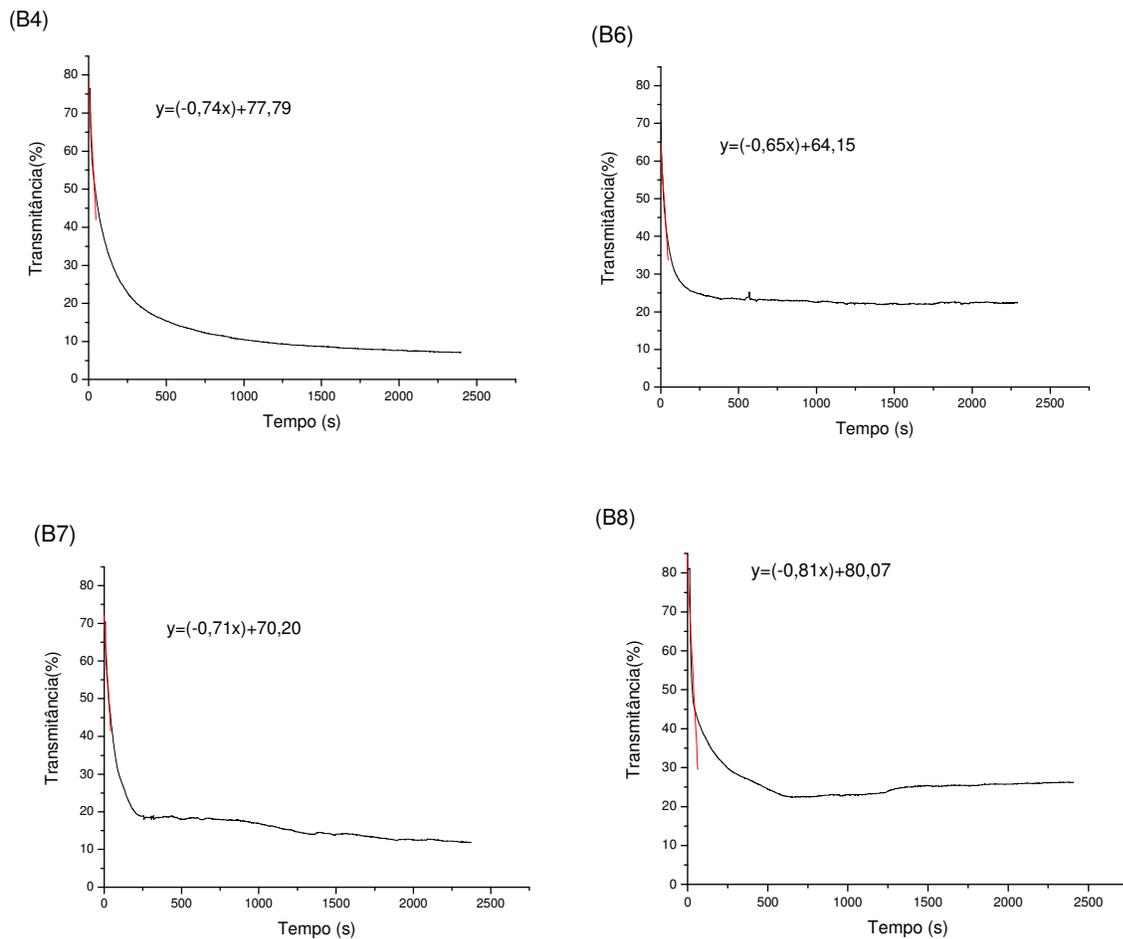


Figura 4-35- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo 7

Apesar do comportamento das janelas ser similar existem alguns pontos específicos em cada janela. As janelas B5, B6, B7 e B8 têm todas um comportamento similar em termos de variação de transmitância ao longo do tempo.



Apresentam um decaimento com comportamento exponencial como se pode observar na figura 4-30. No entanto a forma como a transmitância diminui, bem como os valores atingidos e o tempo que demoram a ficar totalmente coloridas é diferente. A tabela 4-8 resume o comportamento de cada janela durante este teste.

Tabela 4-8- Tabela resumo do comportamento de coloração para as janelas B4, B6, B7 e B8

	Janela B4	Janela B6	Janela B7	Janela B8
Equação da regressão	$y=(-0,74x)+77,79$	$y=(-0,65x)+64,15$	$y=(-0,71x)+70,20$	$y=(-0,81x)+80,07$
Declive	-0,74	-0,65	-0,71	-0,81
Tempo para T_{min}	78s	43s	73s	40s
Intervalo de transmitância (%)	60%	45%	48%	58%

A janela B4 é a que consegue atingir o valor mais baixo de transmitância, e ao fim de 78s a transmitância diminui de 70% para 30%. Ao fim de 2500s a janela apresenta uma transmitância de 10%. A transmitância da janela B6 varia de 80% para 35% em 43s, a transmitância mínima obtida não é a mais baixa (25%), e estabiliza ao fim de 500s. A janela B7 apresenta um tempo de coloração de 73s, correspondendo a uma variação no valor de transmitância de 70% para 40%. A transmitância de 20% é atingida ao fim de 250s e ao fim de 2500s decresce, de um modo linear, para 10%. A janela B8 apresenta o menor tempo de resposta, 40s para uma variação de transmitância de 80% para 40% e ao fim de 500s estabiliza com uma transmitância de 20%.



Com este estudo concluímos então que o tempo de aplicação V_{ON} nos ciclos anteriores não é o ideal para permitir, que a janela atinja o estado colorado de menor transmitância.

Para além disso importa ainda verificar a estabilidade da janela quando sujeita a uma tensão ON durante um período de tempo elevado.

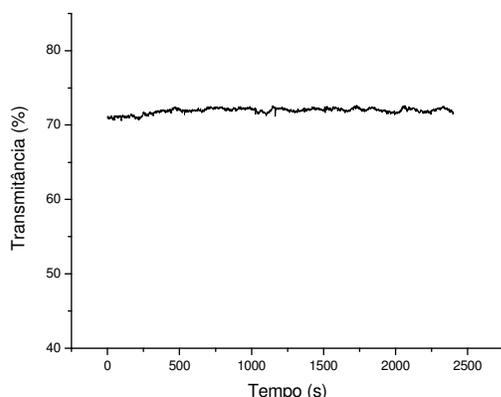
4.3.8. Ciclo 8

A estabilidade em termos de transmitância máxima e mínima ao longo do tempo é outro factor importante no estudo de durabilidade das janelas.

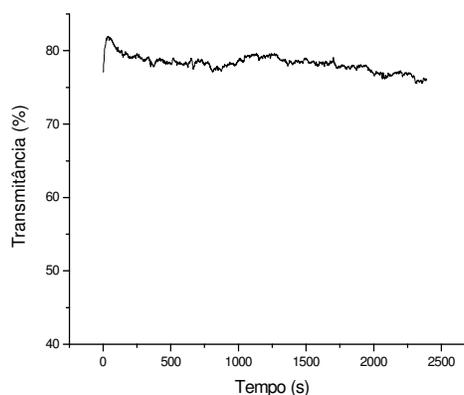
Neste teste foi aplicada uma tensão de -3volts durante 2400 segundos, para se estudar o comportamento da degradação do electrólito com a aplicação de tensão negativa, mantendo a transmitância máxima da janela.

$V_{ON} = 2400s; -3V$

(B4)



(B6)



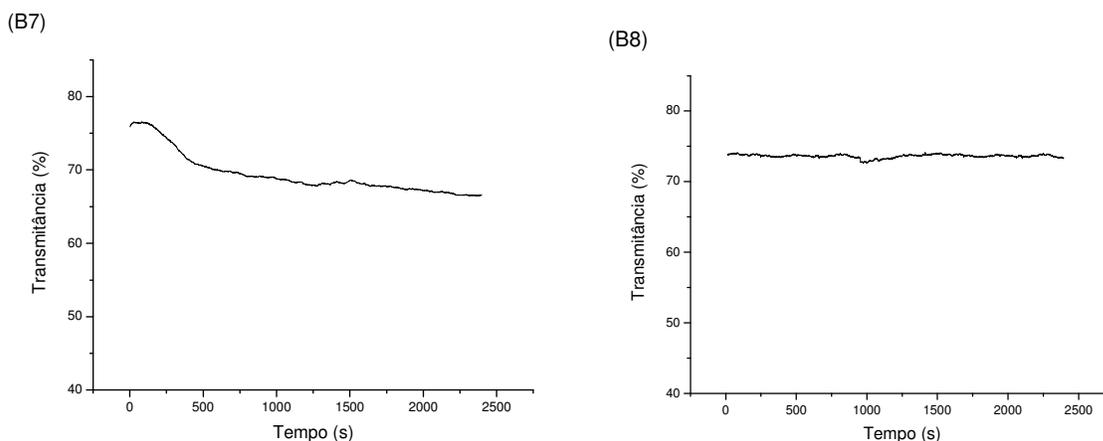


Figura 4-36- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo aplicado no teste 8

Os resultados da variação da transmitância ao longo do tempo para uma tensão negativa constante aplicada, mostram que a transmitância na janela B7 diminui substancialmente, cerca de 10%, indicando que o electrólito se degrada com a aplicação de tensão negativa. Nas restantes janelas, B4 e B8, a transmitância mantém-se ao longo do tempo de aplicação do sinal.

4.3.9. Ciclo 9

Dos testes efectuados com o ciclo 7 foi possível determinar que o tempo de resposta das janelas é da ordem dos 60-70s se se pretender obter uma variação de transmitância elevada, e com o ciclo 8, que a maioria das janelas é estável quando se aplica uma tensão negativa para a descoloração.

Assim foi também estudada a variação de transmitância máxima e mínima para um ciclo de tensão muito longo.



Para tal foi aplicada uma tensão de 3 volts durante 2400 segundos, seguindo-se de uma tensão de -3volts durante o mesmo tempo.

$$V_{ON}^+ = 2400s; +3V$$

$$V_{ON}^- = 2400s; -3V$$

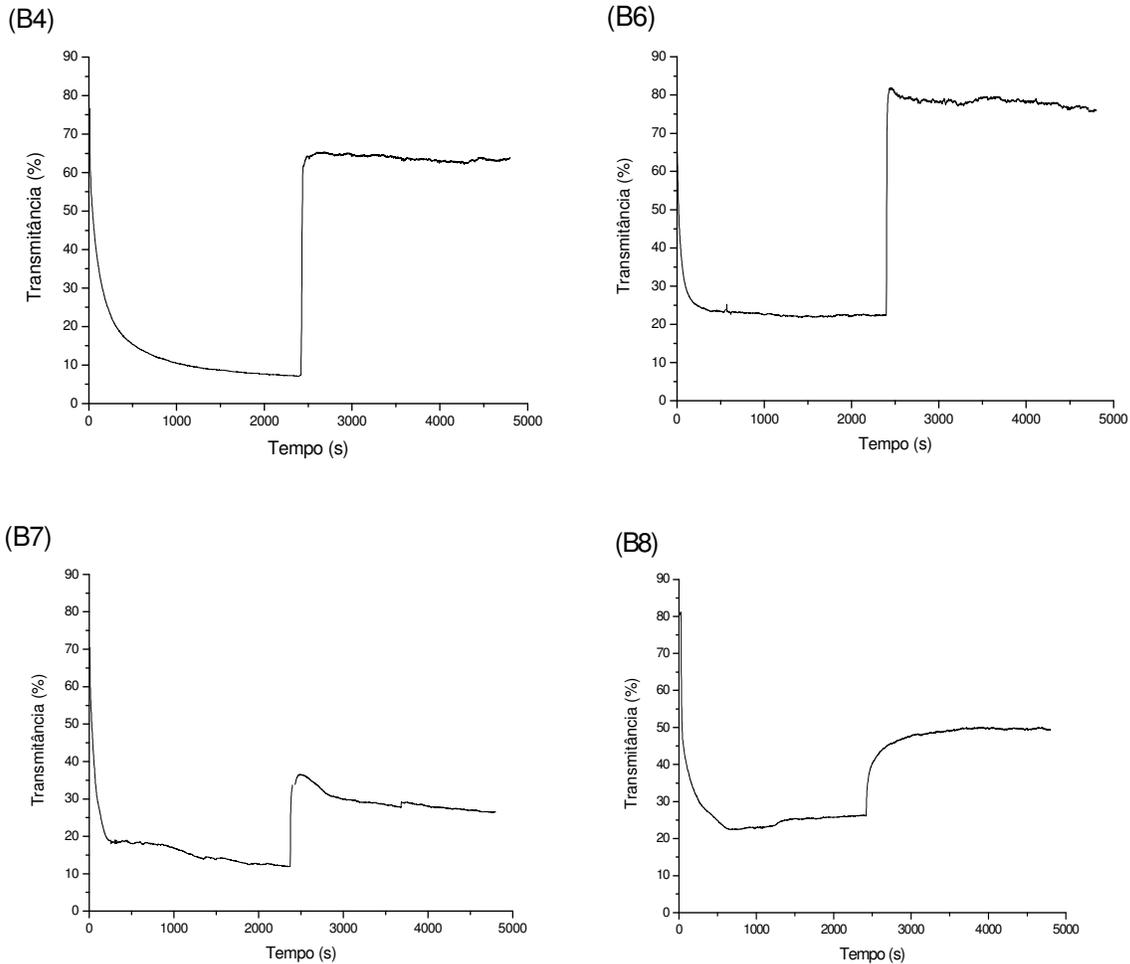


Figura 4-37- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo aplicado no teste 9

Com a aplicação deste ciclo foi possível atingir os valores de transmitância mínima da janela e verificar-se que após 40 minutos de aplicação de tensão as janelas B4 e B6 recuperam o seu valor de transmitância inicial.



À semelhança dos testes anteriores, podemos observar a falta de capacidade de coloração a partir de determinada altura na janela B8 e a degradação do electrólito na janela B7, com a aplicação de tensão negativa. Além disso podemos observar que tanto na janela B7 como na B8 a transmitância máxima obtida, após a coloração é muito inferior à inicial.

A tabela 4-9 resume os valores obtidos.

Tabela 4-9- Tabela resumo da resposta das janelas ao ciclo 9

	Janela B4	Janela B6	Janela B7	Janela B8
Tr(max)_i/Tr(Max)_f	75% / 65%	72% / 80%	70% / 30%	80% / 50%
Tempo de descoloração (s)	57s	28s	30s	50s
Varição de transmitância (descolorar) %	56%	58%	20%	12%

4.4. Influência do armazenador de iões e selagem da janela no seu comportamento

Nos testes realizados anteriormente foram utilizadas janelas com estrutura simples e sem estarem seladas. No que se segue apresenta-se o mesmo estudo em janelas simples com selagem e janelas com armazenador de iões. Neste estudo, utilizou-se o ciclo 5 (figura 4-24) para efeitos de comparação.

Os resultados apresentados são referentes às janelas B4, B6, B7 e B8 seladas com cola epoxi. A espessura de armazenador de iões (V₂O₅) utilizada é 120 nm, a de WO₃ 400 nm, os electrólitos são depositados da mesma forma como foram nas janelas anteriores tal como o filme de óxido condutor.



4.4.1. Influência da selagem nas janelas

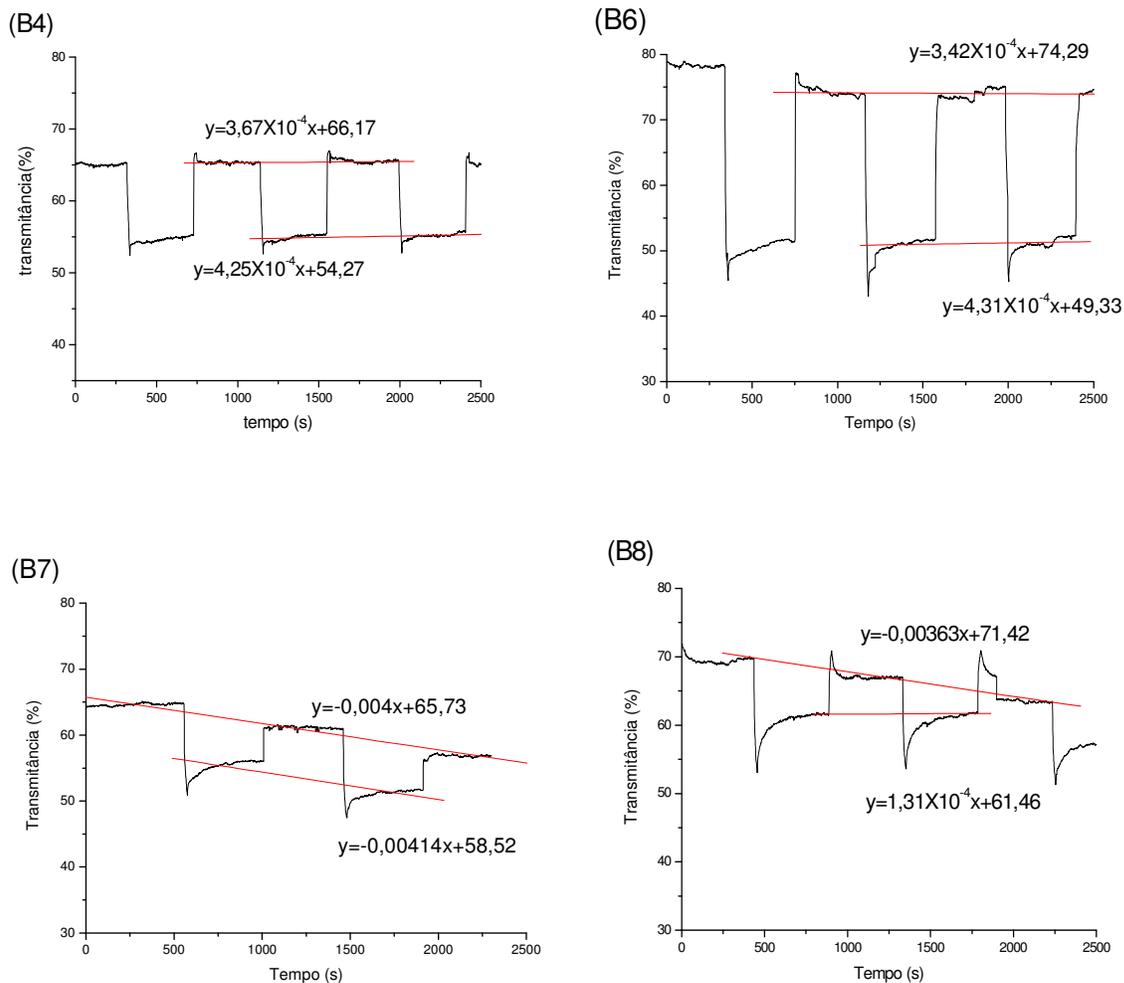


Figura 4-38- Resposta temporal das janelas B4, B6, B7 e B8 ao ciclo aplicado no teste 5.

À semelhança do que aconteceu no teste do ciclo 5, as janelas B7 e B8 apresentam um pequeno intervalo de variação de transmitância e rápida degradação. As janelas B4 e B6 apresentaram os melhores resultados, exibindo um



bom intervalo de variação de transmitância, uma boa transmitância mínima e a coloração/descoloração é bastante estável.

Calculando o número de ciclos de cada janela, podemos comparar com as janelas usadas no ciclo 5 e verificar que ocorreram melhorias significativas no seu tempo de vida. Para $\Delta T=0\%$ o tempo de vida da janela B4 passou de 203 ciclos para 227 ciclos, enquanto a janela B6 passou de 122 para 311.

Tabela 4-10- Tempo de vida das janelas B4, B6, B7 e B8 seladas.

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% de intervalo de transmitância) em ciclos	Tempo de vida (0% de intervalo de transmitância) em ciclos
B4	$y=3,67 \times 10^{-4}x+66,17$	36	227
	$y=4,25 \times 10^{-4}x+54,27$		
B6	$y=3,42 \times 10^{-4}x+74,29$	186	311
	$y=4,31 \times 10^{-4}x+49,33$		

O número de ciclos permitidos pela janela e B8 é muito baixo, o electrólito terá de ser melhorado para este tipo específico de utilização, em janelas de transmitância regulável, a sua aplicação não é viável.

4.4.2. Influência do armazenador de iões

Neste caso vamos testar o comportamento das janelas, quando na sua estrutura é inserido um armazenador de iões. A espessura do armazenador de iões (V_2O_5) utilizada é de 120 nm e todas as outras camadas são similares à janela B4, fazendo variar o electrólito entre o 4 e o 6 por apresentarem os melhores resultados para

utilização em janelas tanto no teste 5 como no teste anterior com a janela selada. Para efeitos de comparação também estas janelas foram sujeitas ao ciclo 5. A estrutura da janela está representada na figura 4-39.

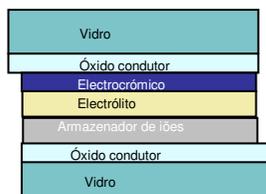
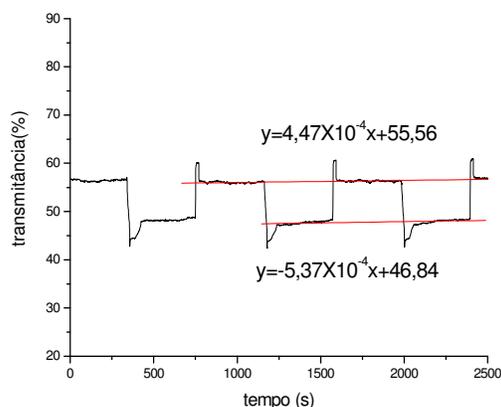


Figura 4-39- Estrutura das janelas com armazenador de iões.

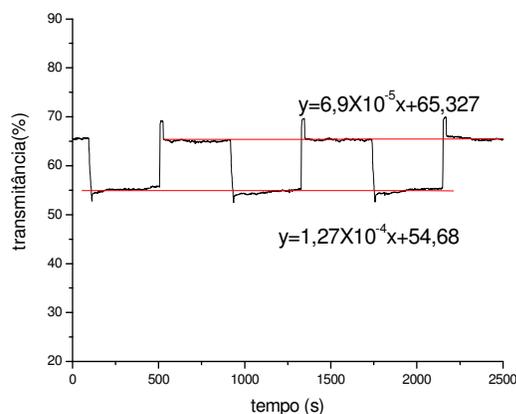
O comportamento das janelas com armazenador de iões ao ciclo aplicado vai ser neste caso comparado com as janelas sem armazenador de iões, para facilitar a comparação dos resultados obtidos.

Nos gráficos da figura 4-40 compara-se o comportamento ao ciclo 5 das janelas com e sem armazenador de iões.

(B4) Com armazenador de iões



(B4)



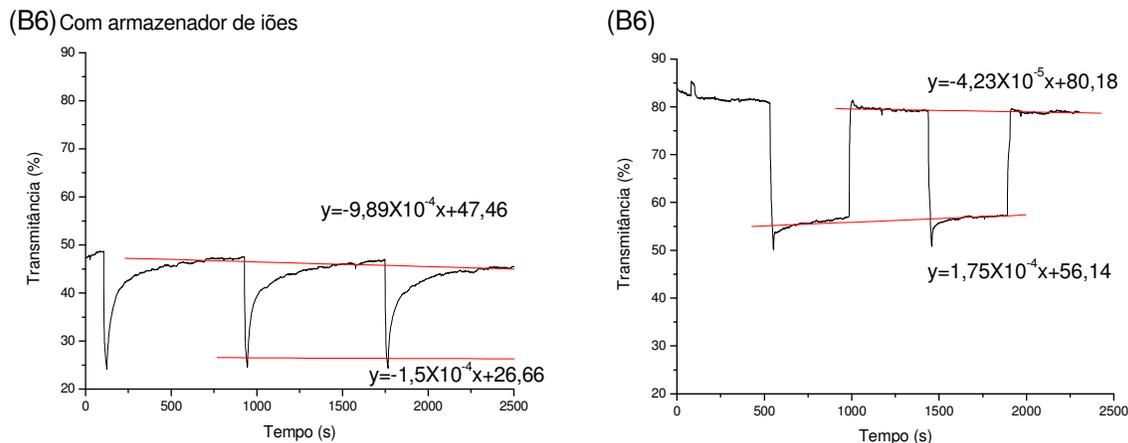


Figura 4-40- Comparação da resposta temporal das janelas B4 e B6 com armazenador de iões (à esquerda) e sem armazenador de iões (à direita), quando aplicado o ciclo 5.

A utilização do armazenador de iões diminuiu a transmitância máxima em todas as janelas como seria de esperar, pois o armazenador é mais uma camada introduzida no dispositivo.

Para além disso, observa-se na janela B4 que quando colorada, após retirar a tensão aplicada, a transmitância mínima aumenta mais do que anteriormente. Em termos de estabilidade não se verificam melhorias significativas.

Em resumo podemos referir que os resultados obtidos permitiram concluir que dos electrólitos estudados apenas os 4 e 6 poderão ser usados em janelas electrocrómicas por apresentarem uma maior longevidade.

Foi demonstrado também neste estudo, que o ponto crítico das janelas electrocrómicas é a degradação acentuada do electrólito orgânico, não só em termos funcionais como em termos tecnológicos. Assim, o ideal seria conseguir um electrólito sólido com uma maior longevidade e que pudesse ser obtido pelos mesmos processos das outras camadas.

Neste trabalho foram realizados alguns testes de produção de electrólito sólido.

4.5. Janelas com electrólito sólido

A estrutura da janela é semelhante às anteriores, no entanto leva menos um substrato de vidro, sendo todas as camadas depositadas sobre o mesmo substrato.

A janela tem a configuração apresentada na figura 4-41.



Figura 4-41- Representação da estrutura de uma janela com electrólito sólido.

Como TCO foi utilizado o IZO, o electrólito sólido é o LiAlF₄ e o material electrocromico o WO₃ com uma espessura de 400nm. Verificou-se que as janelas produzidas não funcionaram.



Foi então feita uma tentativa de utilizar SiO_2 , obtido por evaporação térmica resistiva que normalmente dá origem a filmes porosos, entre o electrólito e o material electrocrómico. O SiO_2 teria como função servir de meio permeável e através da sua porosidade servir de transporte de iões para que a reacção de oxidação-redução ocorresse, foi utilizado também por ser transparente, minimizando a sua influência a nível de transmitância máxima da janela.

A estrutura utilizada neste caso está representada na figura 4-42.



Figura 4-42- Estrutura da janela sólida com SiO_2

A camada de SiO_2 não resolveu a questão do curto-circuito, impedindo a corrente de atravessar o material electrocrómico e conseqüentemente fazendo com que as suas propriedades ópticas não se alterassem.

A figura 4-43 mostra uma fotografia das janelas produzidas.

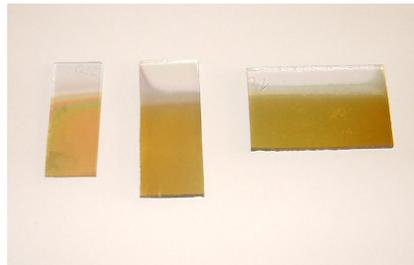


Figura 4-43- Janelas sólidas produzidas

O estudo do electrólito sólido revelou-se mais complexo necessitando de vários testes e poderá dar origem a outra tese.



5. Conclusões e perspectivas futuras

Em resumo podemos concluir que os objectivos do trabalho, 1- estudar a durabilidade de diferentes electrólitos em janelas electrocrómicas e 2- estudar o efeito do ciclo de tensão na degradação dessas janelas, foi conseguido.

O trabalho realizado permitiu definir a melhor espessura de material electrocrómico, a melhor tensão a aplicar, o melhor ciclo de tensão e o melhor electrólito, de modo a obter uma janela a funcionar durante o maior período de tempo.

A espessura de WO₃ tem muita influência na transmitância e durabilidade das janelas. Das três espessuras estudadas, 360nm, 400nm e 600nm a que mostrou melhores resultados para utilização em janelas foi a de 400nm, pois permite um intervalo de transmitância aceitável em relação às outras espessuras, com transmitância máxima de 70%.

Dos electrólitos aplicados concluímos que os mais resistentes aos ciclos de oxidação/redução são o 4 e o 6. As janelas produzidas apresentam uma durabilidade média de 200 ciclos. Esta durabilidade é função também de outros parâmetros como o tipo de ciclo de tensão, a selagem da janela ajuda também a aumentar o tempo de vida. Nas janelas testadas, com o armazenador utilizado verificou-se que este não contribui para o aumento do tempo de vida da janela.

Deste estudo verificou-se que as janelas produzidas necessitam de uma tensão de 3V para colorar a janela, com tensão positiva relativamente ao eléctrodo contendo o filme electrocrómico, e que esta seja aplicada durante pelo menos um minuto para



que a reacção seja completa e a janela atinja a máxima coloração, equivalente à transmitância mínima. Em termos de descoloração a tensão necessária para reverter a reacção é inferior, aproximadamente 2V e pode ser aplicada durante um período de tempo mais curto (50s). Verificou-se também que sem tensão aplicada as janelas mantêm o seu estado colorado ou transparente com um pequeno decaimento (inferior a 5%) do valor de transmitância máxima ou mínima relativamente ao valor registado quando aplicada a respectiva tensão.

Como corolário do trabalho foi realizada uma janela de 10cm x 10cm tendo ainda sido solucionados alguns problemas no escalonamento das dimensões de 2cm x 2cm para estas dimensões maiores.

Como trabalho futuro seria interessante acoplar uma célula solar devidamente dimensionada de modo a tornar a janela auto regulável, permitindo a sua auto-coloração e auto-descoloração consoante a intensidade da luz exterior é maior ou menor, respectivamente.

Do ponto de vista tecnológico a realização de uma janela electrocrómica integralmente sólida, terias várias vantagens em termos do número de etapas necessárias realizar o que se reflectiria também no aumento do tempo de vida e diminuição dos custos de produção. Como trabalho futuro sugere-se também a pesquisa e desenvolvimento de janelas electrocrómicas sólidas.



6. Bibliografia

- [1] - Lampert, C. M., *Chromogenic Smart Materials*, Materials Today, 2004
- [2] - Granqvist, C.G., *Novel Electrochromic Materials and Device*, Society of Vacuum Coaters, 2003
- [3] - http://www.donnelly.com/xchg/vision_systems/XSL/standard.xsl/-/content/41_64.htm [Consultado em Fevereiro de 2009]
- [4] - Somani, P, “Electrochromic materials and devices: present and future”, Elsevier, 2001
- [5] - Cui, H. N., et al, *Electrochromic coating for smart windows*, Surface Science, 532-535, 2003
- [6] - Byker, H, *Electrochromic and polymers*, Electrochromic acta, **46**, 2015-2022, 2001
- [7] - www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann/WO3.gif [Consultado em 2006]
- [8] – Cronin, J. P. et al , *Electrochromic Glazing*, *Materials Research*, Vol. 2, No. 1, 1-9, 1999
- [9] - <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-01022002-114630/publico/08-Introducao.pdf> [Consultado em Fevereiro de 2009]
- [10] - <http://disciplinas.dcm.fct.unl.pt/micro/> [Consultado em 2006]
- [11] – Vossen, J.L., et al, *Thin Film Process*, Academic Press, Inc, 1978
- [12] - www.howstuffworks.com [Consultado em 2007]
- [13] – Papaefthimiou, S., et al, *Energy Performance Assessment of an Electrochromic Window*, Proceeding of the 5th international conference on coating on glass, ICCGS, 2004



[14] - http://eetd.lbl.gov/newsletter/nl5/electro_window.html [Consultado em Fevereiro 2009]

[15] - http://www.smartglass.com/spd.asp?sec=photo_gallery [Consultado em Fevereiro 2009]

[16] - Trabalho de engenharia dos materiais no âmbito da cadeira de Optoelectrónica “*Materiais Electrocrómicos e Aplicações*” realizado por Ana Filipa Aresta, Hugo Alexandre Moura, José Valadas, Fevereiro de 2005.

[17] - <http://www.ainonline.com/news/single-news-page/article/a350xwb-will-offer-electrochromic-cabin-windows/> [Consultado em Fevereiro 2009]

[18] - www.nature.com [Consultado em Fevereiro 2009]

[19] - <http://orgel.itn.liu.se/research> [Consultado em Fevereiro 2009]

[20] - www.samsung.com [Consultado em Fevereiro 2007]

[21] - http://www.ntera.com/technology/elec_displays.asp [Consultado em 2006]

[22] - <http://www.idtechex.com/research/> [Consultado em Fevereiro 2009]

[23] – Valente, Prudência Maria Barreira, *Desenvolvimento de um electrólito Polimérico para Mostradores Electrocrómicos*, Lisboa 2007

[24] - E. Fortunato *, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, “*High mobility amorphous/nanocrystalline indium zinc oxide deposited at room temperature*” Elsevier ScienceDirect, 29 August 2005

[25] - E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, L. Tomás, E. Ferreira, I. Ferreira, R. Martins, A. Viana, J. Bela, J. Borges, “*Correlation between the electrical and optical*



properties presented by WO₃ prepared by RF magnetron sputtering", Materials 2003,

April 2003

[26] - http://www.nrel.gov/buildings/electrochromic_basics.html [Consultado em 2006]



7. ANEXOS

Anexo A- tabela do tempo de vida das janelas em função da espessura de WO_3

Tabela 7-1- Calculo do tempo de vida das janelas em função da espessura de WO_3

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
a1	$y = -0,00339x + 60,85$	18	145
	$y = -0,00142x + 49,455$		
a2	$y = -0,00384x + 74,51$	21	44
	$y = 0,0071x + 55,46$		
a3	$y = -0,00108x + 76,05$	24	37
	$y = 0,01759x + 48,27$		
a4	$y = -0,00272x + 74,102$	43	89
	$y = 0,00273x + 54,59$		
a5	$y = -0,001x + 77,101$	--- ⁽³⁾	67
	$y = 0,00213x + 68,769$		
b1	$y = -0,00494x + 80,28$	--- ⁽³⁾	40
	$y = 3,899 \times 10^{-4}x + 71,79$		
b2	$y = 0,00192x + 71,296$	--- ⁽³⁾	80
	$y = 0,00285x + 68,32$		
b3	$y = -0,00171x + 79,29$	17	38
	$y = 0,0105x + 60,96$		
b4	$y = -0,00388x + 74,65$	42	66
	$y = 0,00659x + 47,09$		
b5	$y = -7,413 \times 10^{-4}x + 71,014$	16	35
	$y = 0,01123x + 53,18$		
c1	$y = -8,59 \times 10^{-4}x + 39,15$	--- ⁽⁴⁾	--- ⁽³⁾
	$y = -0,0017x + 25,54$		
c2	$y = -5,113 \times 10^{-4}x + 43,16$	--- ⁽³⁾	137
	$y = 6,768 \times 10^{-4}x + 36,55$		
c3	$y = 3,193 \times 10^{-4}x + 37,09$	250	931
	$y = 5,805 \times 10^{-4}x + 27,36$		
c4	$y = -0,00109x + 38,49$	51	124
	$y = 0,00234x + 21,53$		
c5	$y = -5,85 \times 10^{-4}x + 31,263$	81	151
	$y = 0,0014x + 19,198$		

⁽³⁾ O intervalo de transmitância inicial é inferior a 10%, logo não se consegue obter um valor válido em tempo(s).

⁽⁴⁾ As rectas de regressão divergem com o aumento do tempo, logo o valor obtido para o tempo de ciclos aplicados, não pode ser usado, uma vez que iria ser um valor negativo.



Anexo B- Influência do ciclo de tensão aplicado no tempo de vida das janelas em função do electrólito utilizado.

Tabela 7-2- Tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 1

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=-0,00144x+67,203$	--- ⁽³⁾	24,5
	$y=0,00245x+57,665$		
B6		--- ⁽⁵⁾	--- ⁽⁵⁾
B7		--- ⁽⁵⁾	--- ⁽⁵⁾
B8	$y=-0,0123x+72,62$	5,8	15,3
	$y=-0,00184x+56,603$		

Tabela 7-3-Tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 2

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=-0,00176x+66,701$	--- ⁽³⁾	6,3
	$y=0,00311x+57,447$		
B6	$y=-0,0062x+70,41$	4,9	9,7
	$y=8,357 \times 10^{-4}x+50,01$		
B7	$y=-0,00651x+57,48$	0,9	4,9
	$y=0,0019x+45,16$		
B8	$y=1,51 \times 10^{-4}x+66,97$	--- ⁽⁴⁾	--- ⁽⁴⁾
	$y=-5,28 \times 10^{-4}x+59,45$		

Tabela 7-4-Tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 3

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=-0,00649x+71,40$	3,2	6,3
	$y=-0,00116x+51,208$		
B6	$y=0,00107x+58,20$	--- ⁽³⁾	13,9
	$y=0,00206x+49,97$		
B7	$y=-0,00131x+58,857$	3,5	12,4
	$y=5,59 \times 10^{-4}x+44,97$		
B8		--- ⁽⁵⁾	--- ⁽⁵⁾

⁽⁵⁾ O intervalo de transmitância é inferior a 10% e não é estável, o que impossibilita a sua utilização como janela.



Tabela 7-5- Tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 4

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=3,053 \times 10^{-4}x+64,77$	---(3)	13,7
	$y=7,2069 \times 10^{-4}x+59,65$		
B6	$y=6,719 \times 10^{-4}x+62,38$	---(3)	9,1
	$y=0,00179x+53,22$		
B7		---(5)	---(5)
B8		---(5)	---(5)

Tabela 7-6- Tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 5

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=6,9 \times 10^{-5}x+65,327$	12,4	204,0
	$y=1,27 \times 10^{-4}x+54,68$		
B6	$y=-4,23 \times 10^{-5}x+80,18$	71,8	122,9
	$y=1,75 \times 10^{-4}x+56,14$		
B7		---(5)	---(5)
B8	$y=-0,0017x+70,43$	---(3)	4,5
	$y=5,47 \times 10^{-4}x+61,39$		



Anexo C- Influência do armazenador de iões e selagem da janela no seu tempo de vida.

Tabela 7-7- Comparação do tempo de vida das janelas seladas e não seladas sujeitas ao ciclo 5.

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4	$y=3,67 \times 10^{-4}x+66,17$	36,4	228,0
	$y=4,25 \times 10^{-4}x+54,27$		
B6	$y=3,42 \times 10^{-4}x+74,29$	186,8	311,6
	$y=4,31 \times 10^{-4}x+49,33$		
B7	$y=-0,004x+65,73$	---(4)	---(4)
	$y=-0,00414x+58,52$		
B8	$y=-0,00363x+71,42$	0,0	2,9
	$y=1,31 \times 10^{-4}x+61,46$		

Tabela 7-8- Comparação do tempo de vida das janelas sujeitas ao ciclo 5, com e sem armazenador de iões

Janela	Equações das regressões	Tempo de vida (10% Δtr) em ciclos	Tempo de vida (0% Δtr) em ciclos
B4 com armazenador de iões	$y=4,47 \times 10^{-4}x+55,56$	---(4)	---(4)
	$y=-5,37 \times 10^{-4}x+46,84$		
B4	$y=6,9 \times 10^{-5}x+65,327$	12,4	204,0
	$y=1,27 \times 10^{-4}x+54,68$		
B6 com armazenador de iões	$y=-9,89 \times 10^{-4}x+47,46$	14,3	27,5
	$y=-1,5 \times 10^{-4}x+26,66$		
B6	$y=-4,23 \times 10^{-5}x+80,18$	71,8	122,9
	$y=1,75 \times 10^{-4}x+56,14$		