

Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromáticas: Uma Revisão

P. H. C. Lima¹, D. F. Fonseca¹, C. J. F. Braz², C. T. C. Cunha^{3*}

¹ Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-900.

² Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-900

^{3*} Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-900.

(Recebido em 20/03/2018; revisado em 24/04/2018; aceito em 12/07/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho propõe ampliar o conhecimento sobre os polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas. Para isto, foi feita uma revisão na literatura buscando apresentar o histórico, as sínteses e as possíveis aplicações industriais desses materiais. Ficou evidenciado que o processo de dopagem de determinados polímeros é o método aplicado para torná-los condutores, e que este processo pode ser de modo intrínseco e extrínseco. Foi verificado que a propriedade eletrocromática pode ser obtida do resultado de uma diferença de potencial elétrico. Os polímeros condutores: polipirrol (PPy) e o politiofeno (PT), assim como, os seus derivados, foram apresentados desde sua síntese e finalizando com suas aplicações industriais, destacando-se o uso em lentes e janelas inteligentes. Busca-se proporcionar ao leitor uma nova visão a cerca destes novos materiais.

Palavras-chave: polímeros condutores; propriedade eletrocromática; polipirrol; politiofeno; aplicações.

Abstract:

This work proposes to expand the knowledge about conducting polymers with electrochromic properties. For this, a review was made in the literature aiming to present the history, synthesis and possible industrial applications of these materials. It was evidenced that the process of doping of certain polymers is the method applied to make them conductors and this process can be of intrinsic and extrinsic way. It was shown that the electrochromic properties can be the result of an electric potential difference. The conducting polymers: polypyrrole (PPy) and polythiophene (PT), as well as their derivatives, have been presented from their synthesis to their industrial applications, especially the use in lenses and smart windows. The article provides the reader with a new insight into these new materials.

Key-words: conductive polymers; electrochromic property; polypyrrole; polythiophene; applications.

1. Introdução

Os polímeros são amplamente conhecidos pelas suas características físicas, estruturais, por serem leves, flexíveis e isolantes. Grande parte dos polímeros não apresentam eficiência ao conduzir eletricidade, pois não possuem quantidade de elétrons livres suficiente para compartilhar no processo de condução. Nesse contexto, nos últimos anos, uma nova classe de materiais vem sendo objeto de estudos em aplicações específicas, que agreguem propriedades tidas como tradicionais de um polímero aliada a capacidade condutiva, estes são denominados polímeros condutores [1-2].

Os primeiros polímeros condutores foram relatados em 1862, quando sintetizou-se por via eletroquímica o poli(anilina) (PANI). No entanto, foi no final da década de 1970, através da descoberta das propriedades semicondutoras do poliacetileno (PAC) por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid [3,

4] que o estudo da condutividade elétrica em materiais poliméricos foram aperfeiçoadas. Eles verificaram que ao tratar o poliacetileno, com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a sua condutividade em até 13 ordens de grandeza [5]. Este processo englobava a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, processo este que passou a ser denominado de *dopagem* [6].

Depois dessas descobertas, várias pesquisas foram realizadas sobre condução em polímeros e novos polímeros foram descobertos ou modificados. Consequentemente, isto possibilitou aos polímeros competirem, como materiais condutores, e serem amplamente utilizados [2]. Suas propriedades semicondutoras e eletroquímicas resultaram em uma série de aplicações de dispositivos, como diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromáticos, fotovoltaicos, sensores e transistores de efeito de campo, entre muitos outros [7, 8].

*Email: carlos.thiago@ufcg.edu.br (C. T. C. Cunha)

Uma das características mais importantes dos polímeros condutores é a capacidade eletrocromica, que consiste na possibilidade de um material mudar, reversivelmente, de cor, quando aplicada uma tensão elétrica externa [9]. Essa mudança de coloração ocorre quando há uma redução, ou oxidação, pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico [10]. Todos os polímeros condutores têm potencial para serem eletrocromicos, mas os mais utilizados são os aromáticos derivados de polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e politiofeno (PT), que apresentam condução quando estão no estado sólido após transferência de elétrons [11]. As mudanças de cor em um objeto são produto de sinais visuais que podem ser modulados por absorção seletiva ou transmissão de luz e devem acontecer a partir de um estímulo químico ou físico externo [12].

Os materiais eletrocromicos foram primeiramente sugeridos por Platt [13] e, posteriormente, apresentados por Deb [14]. Nas décadas de 1970 e 1980, a maioria das pesquisas foram focadas nos materiais eletrocromicos inorgânicos, como aqueles derivados do óxido de tungstênio (WO_3). No entanto, esses materiais apresentam alto custo de fabricação e um tempo de resposta relativamente lento. Então, uma alternativa viável para substituí-los são os polímeros eletrocromicos [15].

Atualmente, os polímeros eletrocromicos alcançaram proeminência devido a sua facilidade de processamento, baixo custo, fácil controle de cores e outras propriedades [12]. Os polímeros eletrocromicos apresentam uma longa vida útil, alto contraste ótico, estados de oxirredução estáveis, excelente reprodutibilidade de troca de cor e flexibilidade, e o mais importante, muitos deles apresentam mais de dois estados de oxirredução e possibilitam múltiplas colorações [12, 16].

Este trabalho busca ampliar o conhecimento sobre os polímeros condutores que podem apresentar propriedades eletrocromicas. Para isto, uma revisão na literatura foi realizada e visando apresentar um breve histórico, a síntese e as possíveis aplicações industriais destes novos e proeminentes materiais inteligentes.

2. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores também são conhecidos como polímeros eletrônicos ou metais sintéticos e são subdivididos em duas categorias: polímeros condutores extrínsecos e polímeros condutores intrínsecos (PIC) [30]. Os polímeros condutores extrínsecos foram obtidos com a inserção de cargas condutivas, como o negro de fumo ou fibras metálicas, à matriz polimérica. No caso dos polímeros condutores intrínsecos, o próprio polímero se torna um condutor, após ser submetido a um processamento específico. Os PIC mais estudados são o politiofeno (PT), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI), suas estruturas químicas estão representadas na Figura 1 [31, 32].

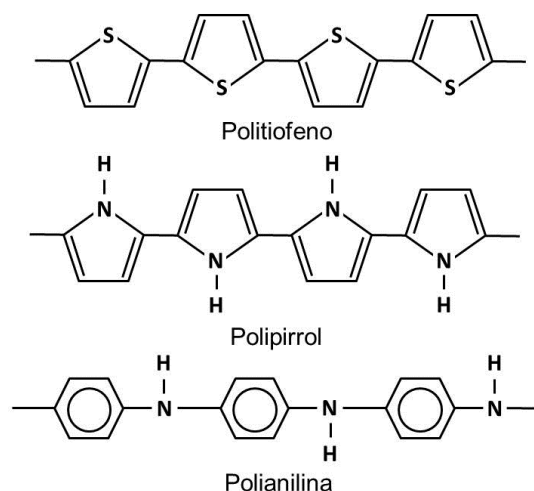


Figura 1 - Estrutura de polímeros condutores intrínsecos (PIC) [31].

Nesse contexto, a capacidade de condução elétrica desta classe de material deve-se não apenas a estrutura do polímero, constituído por uma alternância de ligações simples e duplas (conjugação), mas também ao processo de adição de cargas. Assim, os elétrons presentes nas duplas ligações (C=C) precisam ser retirados ou adicionados através do processo de dopagem e a condução vai ocorrer por causa da movimentação dos elétrons e/ou vacâncias [2, 12, 29].

Inúmeras pesquisas visam o uso de polímeros condutores, buscando possibilidade de diferentes aplicações: sensores [33-35], filmes [36-38], revestimento anticorrosivo [39, 40], dispositivos eletroquímicos [41, 42], baterias [43-45], capacitores e supercapacitores conversor de energia solar [46-48].

Histórico

Acostumou-se entender os polímeros com sendo isolantes e os metais condutores. No entanto, foi verificado a possibilidade de características semicondutoras em polímeros, quando em 1958, Natta e colaboradores, prepararam uma amostra de poliacetileno pela polimerização do acetileno em hexano catalisada por $Et_3Al/Ti(OPr)_4$ (Et = etil, Pr = propil). Eles descobriram que as moléculas orgânicas que apresentavam esta característica era devido a presença das duplas ligações conjugadas. O desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato de que as cadeias rígidas, em uma estrutura conjugada, também produzem uma intratabilidade extrema, apesar de possuírem alta cristalinidade e estrutura regular [2].

Mas foi em 1974, que Hideki Shirakawa, na tentativa de reproduzir a síntese do poliacetileno errou os cálculos da reação e adicionou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que o necessário [6]. Nessa síntese, obteve-se um material brilhante, prateado e flexível. Apesar da aparência metálica, não era um condutor. Então, em 1977, considerado o marco inicial dos polímeros condutores, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger descobriram que a técnica de oxidação com vapor de cloro, bromo ou iodo possibilitava produzir

filmes poliacetileno 10^9 vezes mais condutores do que o original. Os primeiros filmes de poliacetileno apresentaram condutividade entre 10^{-13} e 10^{-3} S/cm, dependendo da rota de síntese [49].

O tratamento de dopagem é um termo utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores [50]. São inseridos átomos que podem ser de elementos como arsênio, boro, fósforo, gálio, entre outros [32]. Em ambos os casos, a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. No entanto, na dopagem de um polímero, os átomos não são introduzidos na cadeia, mas sim, nas regiões intermoleculares, e a interação eles vai gerar além de deformações, um carregamento localizada, responsável pelo aumento na condutividade [3]. A forma dopada de poliacetileno possui uma condutividade de 10^3 S/cm, sendo mais elevada do que a de qualquer polímero previamente conhecido. Como o teflon que possui uma condutividade de 10^{-16} S/cm e a prata e o cobre 10^6 S/cm [49, 51].

Segundo Davis e colaboradores [10], foram registradas cerca de 90 publicações apenas em 1977, posteriormente aos resultados do poliacetileno. Levando a um salto para aproximadamente 2000 em 1991. Na década de 1980, Tang e VanSlyke [52] e, na década de 1990, Burroughes e colaboradores [53] manifestaram a possibilidade de obter condutividade e luminescência a partir de matrizes orgânicas. Esses novos materiais eram chamados de “metais sintéticos”. Os primeiros resultados obtidos a partir desses materiais quando comparados aos inorgânicos mostraram ser inferiores, além do descobrimento dos nanotubos de carbono em 1991. Isso levou a uma perda brusca na produção científica de semicondutores orgânicos a partir de 1992. Um novo aumento

da produção científica foi registrado em 1998, que se confirma em anos subsequentes, graças à busca de novas fontes de energias. O reconhecimento final, por esta pesquisa, foi reconhecido pela comunidade científica internacional, na entrega do Prêmio Nobel de Química, em 2000, MacDiarmid, Heeger e Shirakawa [10, 29, 54].

Condução em Polímeros

A capacidade que o átomo tem de perder ou ganhar elétrons pode ser dada de três formas atrito, contato ou indução. A condutividade do material está relacionada com a quantidade de elétrons livres que ele pode apresentar, assim, quanto maior for a quantidade de elétrons livres, maior será sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Esses elétrons livres apresentam como características a facilidade de sair ou entrar em um átomo, e estão localizados na última ou na penúltima camada da eletrosfera [1, 55].

A explicação da condutividade elétrica, de acordo com a física no estado sólido, é dada pela teoria de bandas, a qual está esquematicamente ilustrada na Figura 2 [1]. Segundo essa teoria, no estado sólido, os orbitais atômicos de cada átomo se sobrepõem com os mesmos orbitais de seus átomos vizinhos em todas as direções e produzem orbitais moleculares semelhantes aos de moléculas pequenas. Formam-se assim, agregados de átomos que geram sólidos. Ao analisar o princípio de exclusão de Pauli, tem-se que dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia, então cada orbital se subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos. Esses estados vão formar bandas de energia com a forma e a largura que vão depender do tipo de átomo envolvido e da sua distância de equilíbrio [2, 56].

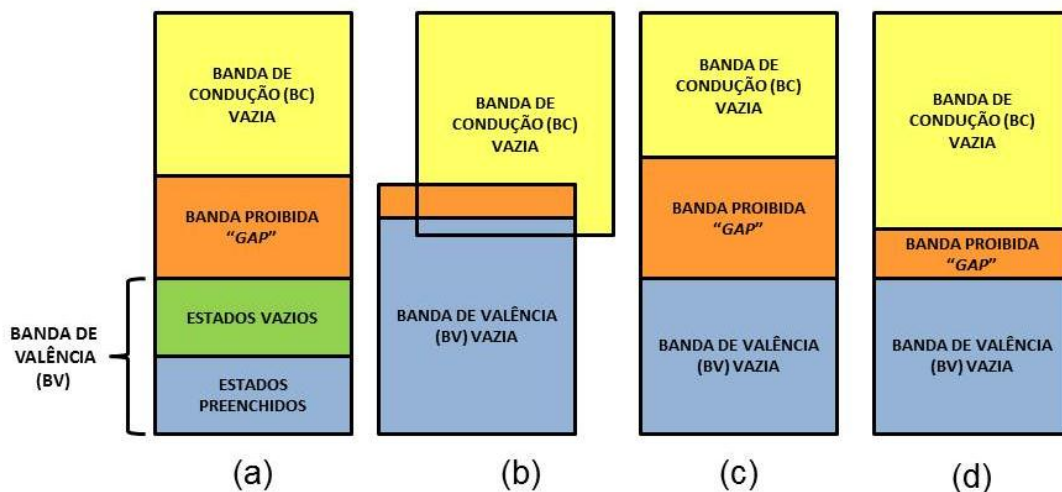


Figura 2 - Representação das bandas de energias: (a) banda de valência (BV) parcialmente preenchida, típica de metais que têm um único elétron no subnível s , como o cobre; (b) BV totalmente preenchida e sobrepondo a banda de condução (BC), ocorre comumente quando há superposição de subníveis durante a formação de ligação química, no caso do magnésio metálico; (c) BV totalmente preenchida e uma banda larga de energia proibida separando-a da BC, característica dos materiais isolantes; (d) BV totalmente preenchida e uma banda estreita de energia proibida separando-a da BC, característica dos semicondutores [1].

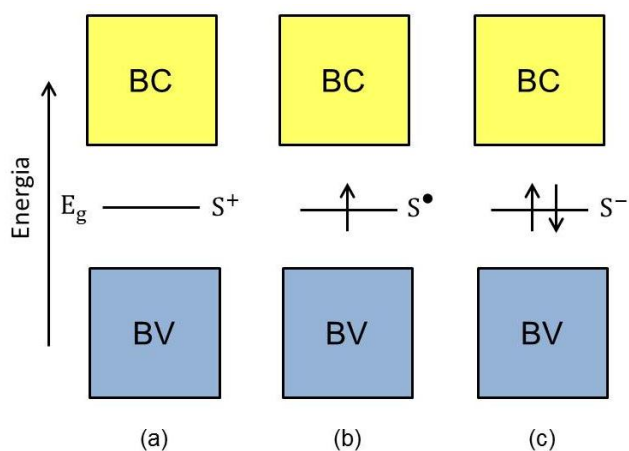


Figura 3 - Sóliton (a) positivo (b) neutro e (c) negativo [2].

O número de estados dentro de cada banda é igual ao total de todos os estados contribuídos pelos N átomos. Além disso, as bandas contêm os elétrons que residiam nos níveis correspondentes dos átomos isolados. Obviamente, existem bandas vazias e, possivelmente, bandas que são parcialmente preenchidas. O maior nível de energia ocupado pelos elétrons é denominado de nível de energia de Fermi (E_F). As propriedades elétricas de um material sólido são consequências de sua estrutura de bandas de elétrons, isto é, as disposições das bandas de elétrons mais externas e a forma como elas são preenchidas com elétrons [1, 2].

O modelo de bandas se destaca como base para os primeiros modelos de condutividade dos polímeros condutores, ao considerar que os elétrons provenientes da dopagem eram removidos da banda condução. Contudo, com a descoberta dos polímeros condutores de estrutura aromática, como polipirrol e politiofeno, notou-se que a condutividade desses polímeros estava associada a portadores de carga de spin nulo e não apenas ao movimento de elétrons desemparelhados [58]. Para considerar a condutividade sem momento de spin foi considerado o conceito de transporte via defeitos estruturais na cadeia polimérica, criado durante a polimerização e/ou via reações de oxirredução. Por oxidação ou redução, é possível remover ou adicionar um elétron formando cátions (sólitons carregados) com spins zero e constatar que a condução envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental, conforme Figura 3 [2]. O sóliton localiza-se em um nível de energia equivalente à metade da largura da banda de energia proibida. Os sólitons, positivo e negativo, são formados, respectivamente, através da dopagem do tipo- p e tipo- n , e têm spin zero [2, 32, 58].

O mecanismo de condutividade explicado apenas por sólitons não explica o comportamento de alguns polímeros, como polipirrol, politiofeno, polianilina e o poli (p-fenileno) [32, 58]. No caso do polipirrol, a transferência inicial de um elétron da cadeia, que leva a criação de um estado eletrônico, chamado polaron (cátion-radical), está aliada a uma distorção da cadeia na forma aromática para a forma quinônica. A forma quinônica apresenta uma energia de formação menor e uma afinidade eletrônica maior do que a forma aromática. Com isso, a posição da carga na cadeia polimérica vai ser

beneficiada energeticamente, sob oxidação, com distorção na cadeia [2, 58].

No caso da oxidação, ou seja, quando há a transferência de um elétron da cadeia, vai haver a formação de um cátion-radical, que também vai ser chamado de polaron em química de sólidos. Entende-se por polaron uma redistribuição de elétron π que polariza a cadeia polimérica apenas localmente e causa uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos [58]. Nas condições químicas, um polaron se baseia em um íon radical com carga unitária e associado a uma interferência no retículo e ao surgimento de estados localizados na banda de *gap*, apresentado na Figura 4. No processo de formação do polaron, a banda de valência continua cheia e a banda de condução vai estar vazia e não há manifestação de caráter metálico, visto que o nível parcialmente ocupado está localizado na banda de *gap* [32, 59]. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia, pode-se ter dois casos: o elétron é removido da cadeia polimérica e ocasiona a formação de mais um estado polaron ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, existe formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (com spin = 0, associado a uma forte perturbação do retículo). Em relação à formação de dois polaron, a formação de um bipolaron vai ser favorecida, dado que o ganho de energia subsequente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulombiana entre as cargas de mesmo sinal [2, 32, 58].

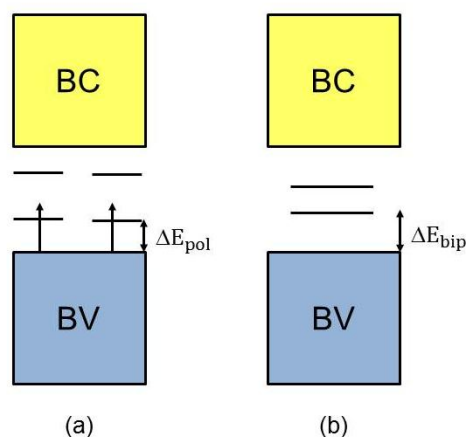


Figura 4 - Modelo de bandas para um polímero condutor: a) polaron e b) bipolaron [32].

O método pelo qual um grande número de elétrons livres e buracos são gerados nos polímeros condutores é complexo e não muito entendido. Simplificadamente, acredita-se que os átomos dopantes levam à formação de novas bandas de energia, que se sobrepõem às bandas de valência e de condução do polímero intrínseco, dando origem a uma faixa parcialmente preenchida e a produção, à temperatura ambiente, de uma alta concentração de elétrons livres ou buracos [60]. Quando se orientam as cadeias poliméricas mecanicamente ou magneticamente, a síntese vai resultar em um material altamente anisotrópico com uma condutividade máxima ao longo da direção de orientação. Este fenômeno é

observado em alguns polímeros e cada um destes contém um sistema de ligações simples e duplas alternadas e/ou unidades aromáticas na cadeia [50]. Por exemplo, a estrutura da cadeia do poliacetileno (Figura 5) [1].

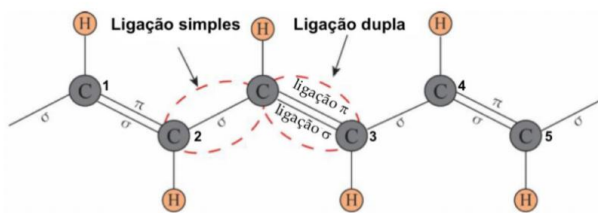


Figura 5 - Estrutura química do poliacetileno, onde é possível observar as ligações duplas conjugadas [87].

Dopagem

Os polímeros condutores podem ser dopados reversivelmente usando técnicas eletroquímicas acompanhadas de mudanças significativas na condutividade [57, 61]. É de grande importância ressaltar que a dopagem de polímeros orgânicos não é similar à dopagem de semicondutores inorgânicos, como a dopagem do silício por boro ou fósforo [50]. No caso dos polímeros condutores, pode-se constatar que a fração molar que será adicionada do dopante é muito maior, ou seja, tipicamente na ordem de 10^{-2} a 10^{-1} (mol/mol de monômeros) comparada com 10^{-5} a 10^{-8} (mol/mol), nos semicondutores inorgânicos e, diferentemente dos semicondutores, o dopante, que pode ser átomos ou moléculas, não substitui átomos da cadeia polimérica [2]. No estado "dopado", a estrutura de um polímero condutor consiste em um sistema π deslocado. No estado não dopado, o polímero pode ter uma estrutura, tal como no trans- $(CH)_x$ que vai se repetir em uma forma modificada após a dopagem [62, 63]. Os elétrons π da dupla ligação (C=C) podem ser tirados ou adicionados com grande facilidade para formar um íon polimérico. A oxidação/redução da cadeia polimérica é feita por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), os quais vão converter o polímero de isolante em condutor ou semicondutor [57]. Esses agentes são denominados de "dopantes", em analogia a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito elevadas, pois a massa do dopante pode chegar até a 50% da massa total do composto [32, 64].

2.3.1. Formas de Dopagem

Dopagem redox

Nas reações redox, o doador de elétrons é oxidado e o receptor reduzido. A energia livre que impulsiona a reação é a diferença nos potenciais de redução entre o doador e o receptor [50, 65]. A dopagem redox pode acontecer por meio de reações oxirredução, tanto via eletroquímica como via química, a qual ocorre em todos os polímeros conjugados e sob as condições em que o número de elétrons associados com a cadeia polimérica pode mudar. Esse tipo de dopagem pode ser do tipo *n* ou tipo *p* [2, 65, 66].

Dopagem sem íons dopantes

Em todos os processos químicos e eletroquímicos do tipo *p* e *n* descobertos para $(CH)_x$ e para processos análogos em outros polímeros condutores são introduzidos os íons dopantes. No entanto, o conceito de dopagem se estende consideravelmente além dos processos de dopagem onde não há envolvimento de contraíons dopantes, isto é, os processos de dopagem em que são produzidas espécies dopadas transitórias que vão possuir assinaturas espectroscópicas semelhantes a polímeros que contêm íons dopantes. Este tipo de dopagem pode fornecer informações não obtidas por dopagem química ou eletroquímica, como a fotodopagem e a dopagem de injeção de cargas [50, 67, 68].

Dopagem não redox

Este tipo de dopagem difere da dopagem por oxirredução, na medida em que o número de elétrons associados à estrutura do polímero não muda durante o processo de dopagem [50]. Os níveis de energia são rearranjados durante a dopagem. A polianilina na forma esmeraldina foi o primeiro polímero a ser dopado por este processo, produzindo um cátion-radical denominado de poli (semiquinona) que é estável nas condições ambientais [2, 50]. Ele é obtido por meio do tratamento da esmeraldina com um ácido protônico aquoso e é acompanhado por um aumento de condutividade de nove a dez de magnitude (até cerca de 3 Scm^{-1}) para produzir a base protonada. A dopagem do ácido protônico foi subsequentemente estendida para sistemas como o poli (vinileno heteroaromáticos) [50, 69, 70].

As pesquisas referentes à dopagem dos polímeros, visando torná-los condutores, buscam desde a autodopagem [71], separação de íons por eletroforese capilar [72], sensores biônicos [25], dispositivos eletroquímicos [73], fotoeletroquímicos [46], fotoindutores [68] e óticos [74] entre outros.

3. Eletrocromismo

O eletrocromismo é o fenômeno o qual uma espécie eletroativa exibe novas bandas de absorção óticas, que revelam uma nova coloração, ao ocorrer transferência de elétrons ou reação de oxirredução, na qual há um ganho ou perda de elétron, conforme a reação oxidativa que gera eletrocromismo (Figura 6) [11, 13, 24, 75].

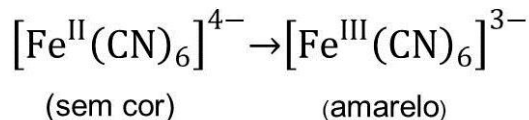


Figura 6 - Reação de oxidação eletroquímica do hexacianoferrato (II) em meio aquoso [11].

Os materiais eletrocromicos são capazes de modificar suas propriedades óticas sob a aplicação de uma corrente, ou tensão, elétrica, podendo ser incorporados a dispositivos e assim, modular sua absorção, transmitância, refletância e

emissão. Isso ocorre porque, após gerar um campo elétrico, as cargas são conduzidas através do eletrodo pela movimentação de íons (Figura 7) [16, 66, 76].

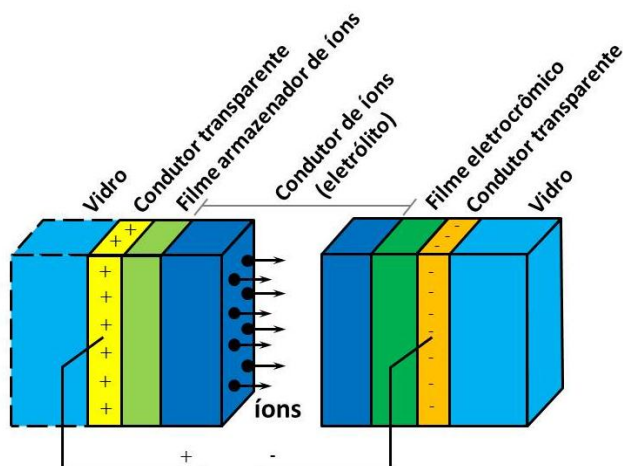


Figura 7 - Dispositivo eletrocrômico com cinco camadas. O movimento dos íons é representado pelas setas [66].

Alguns materiais condutores incluem metais sólidos, como prata e ouro, e líquidos como o mercúrio, carbono na forma de grafite e semicondutores, como silício [66] e óxido de índio dopado com estanho (ITO) [77, 78]. Os eletrólitos mais utilizados estão na forma de solução e contêm íons como os de hidrogênio, sódio e cloro, em meio a solvente aquoso ou não aquoso. Para ser eficiente na célula eletroquímica, o sistema solvente/eletrólito deve estar suficientemente condutivo, isto é, com baixa resistência [78]. Os eletrólitos sólidos também existem como o sódio β -alumínio, no qual as cargas são levadas pelos íons de sódio, que se movimentam entre as folhas do óxido de alumínio. Já os menos convencionais são os eletrólitos de sais fundidos e os polímeros condutores [79].

3.1 Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas

Os polímeros eletrocrômicos são polímeros condutores capazes de conduzir cargas através de suas ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia. Estas estruturas macromoleculares conjugadas amplamente alargadas permitem o deslocamento de cargas induzidas pela oxidação ou redução e distingue-se de outros sistemas conjugados moleculares [66].

Entre os polímeros condutores, dois merecem destaque: o politiofeno [24, 78] e o polipirrol [38, 80], bem como seus respectivos derivados [18, 19, 22, 81-84], pois apresentam boa condutividade elétrica e estabilidade química [49, 85]. Eles são estruturalmente versáteis, permitindo a adaptação de suas

propriedades eletrônicas e eletroquímicas pela manipulação da estrutura do monômero [57, 86, 31].

Pesquisas mostraram que polímeros derivados do polipirrol e do politiofeno, tais como: PEDOT, PEDOP, ProDOT, ProDOP, PProDOT-Me₂, PProDOP-Et₂ e o polímero dopado PEDOT:PES são os mais usuais quando se trata do princípio de controle de luz [9, 15, 17-24].

3.2 Dispositivos Eletrocrômicos

Um dispositivo eletrocrômico (ECD, do inglês *Electrochromic Devices*) funciona como uma célula eletroquímica recarregável, com cada um contendo um mínimo de dois eletrodos separados por uma camada de eletrólito contendo íons [66, 88]. Um eletrólito líquido, gel ou sólido, é intercalado entre o eletrodo eletroquímico primário e um eletrodo secundário de balanceamento de carga. A troca de cores ocorre na carga e descarga por aplicação de um potencial elétrico apropriado [88].

Um ECD é projetado para operar em modo absorvedor e transmissivo ou reflexivo. Para os dispositivos absorventes / transmissores, a reação de oxirredução do eletrodo secundário é escolhida para ser um sistema em que existe uma mudança de cor visível imperceptível ou como um sistema eletrocrômico em que a mudança de cor é complementar à cor no eletrodo eletroquímico primário [65]. Para dispositivos reflexivos, tradicionalmente um dos eletrodos é de prata, ou a platina polida é usada para atuar como o espelho e o eletrodo de suporte [24].

Polímeros condutores têm sido os mais promissores entre os eletrocrômicos orgânicos por causa da sua facilidade de obtenção, quando comparado aos inorgânicos. Além disso, há um alto grau de personalização de cores por ajuste fino da energia de *gap* (E_g) e eficiência de coloração [24, 84]. Os ECDs, baseados em polímeros, são mais vantajosos, pois requerem energia somente durante a troca; pequenas voltagens de troca (1 a 5 V) são apropriadas para a operação, baixa polarização, boa memória ótica, facilidade de fabricação e aplicação em inúmeras áreas [19, 76].

O eletrólito é o componente-chave em qualquer dispositivo eletrocrômico, pois ele determina a faixa de tensão e temperatura, taxas de carga / descarga e estabilidade do dispositivo. Em qualquer dispositivo eletrocrômico, as principais preocupações com a síntese de eletrólitos em polímeros são a manutenção de alta condutividade iônica, alta transparência ótica, alta estabilidade, ampla gama de temperaturas de trabalho, atuar como novo separador, facilidade de processamento, boa estabilidade química e eletroquímica, boa resistência mecânica e robustez (Figura 8) [24, 66].



Figura 8 - Principais considerações para escolha do eletrólito [66].

Todos os ECDs exigem pelo menos um eletrodo opticamente transparente. Os dispositivos que trabalham em um modo absorvente / transmissivo, como óculos, visores ou janelas inteligentes, exigem um segundo eletrodo opticamente transparente, como contra eletrodo, ao contrário dos dispositivos que operam em modo reflexivo, como displays e espelhos antirreflexo [89].

Os substratos de eletrodo compreendem uma película eletricamente condutora, transparente, revestida em vidro ou politereftalato de etileno (PET) flexível e um filme eletricamente transparente e eletricamente condutor geralmente de um óxido condutor transparente, como o ITO, é utilizado [2, 76].

Estima-se que os dispositivos eletrocromáticos são a alta promessa do mercado atual. De acordo com a *BCC Research*, o mercado global de produtos inteligentes cresceu a uma taxa anual de cerca de 22% entre 2011 e 2016 e atingiu uma receita global de quase US\$ 4,0 bilhões. O setor de transporte e aeroespacial representou 92% do mercado de lentes inteligentes [66]. Estima-se que o mercado global de lentes inteligentes deva atingir cerca de US\$ 20,0 bilhões em 2022, tendo cerca de US\$ 340 milhões apenas em 2017, a uma taxa de crescimento anual de 125% [90].

3.3 Polipirrol

O polipirrol (PPy) é um dos polímeros condutores que mais tem atraído à atenção de pesquisadores, por causa da sua alta condutividade, estabilidade química e síntese relativamente simples. Suas propriedades elétricas, de oxirredução e óticas os tornam potenciais para variadas aplicações, como, dispositivos eletrocromáticos, baterias,

capacitores eletrolíticos, supercapacitores e sensores [29, 38, 65-67, 78, 88, 91].

Os polipirroles são amplamente estudados e podem ser facilmente sintetizados, quimicamente ou eletroquimicamente, com uma variedade de propriedades óticas e eletrônicas disponíveis através da substituição de alquila e alcóxi. Os filmes finos do polímero principal (pirrol) são de verde-amarelo ($E_g \sim 2,7$ eV), no estado isolante não dopado, e azul-violeta no estado condutor dopado [24, 25, 31].

3.3.1 Síntese do polipirrol

O polipirrol (PPy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, pela oxidação química do pirrol. Contudo, apenas em 1968 que foi publicado o primeiro artigo que descreveu a síntese e as propriedades condutoras desse polímero. Essa síntese foi realizada pelo método eletroquímico usando eletrodos de platina e uma solução de pirrol em ácido sulfúrico 0,1 N [2].

As cadeias poliméricas do PPy são compostas de unidades aromáticas, ligadas por meio de átomos de carbono. Como os outros polímeros condutores, o PPy apresenta altas condutividades elétricas e boa estabilidade oxidativa, algo difícil de se conseguir com essa classe de polímeros [58, 67, 92].

Existem duas formas de sintetizar o PPy: com a polimerização química e a eletroquímica [32, 80]. A polimerização química facilita a produção em larga escala por um baixo custo e na preparação de blendas com outros polímeros além de uma melhor processabilidade. Já na síntese eletroquímica é possível a polimerização *in situ*, maior condutividade elétrica, porém a produção em grande escala é

limitada pela área do eletrodo. Por mais que o produto final seja o mesmo e os mecanismos de polymerização semelhantes, a morfologia depende da rota de síntese [67]. O mecanismo de polymerização eletroquímica do polipirrol está representado na Figura 9 [2, 32].

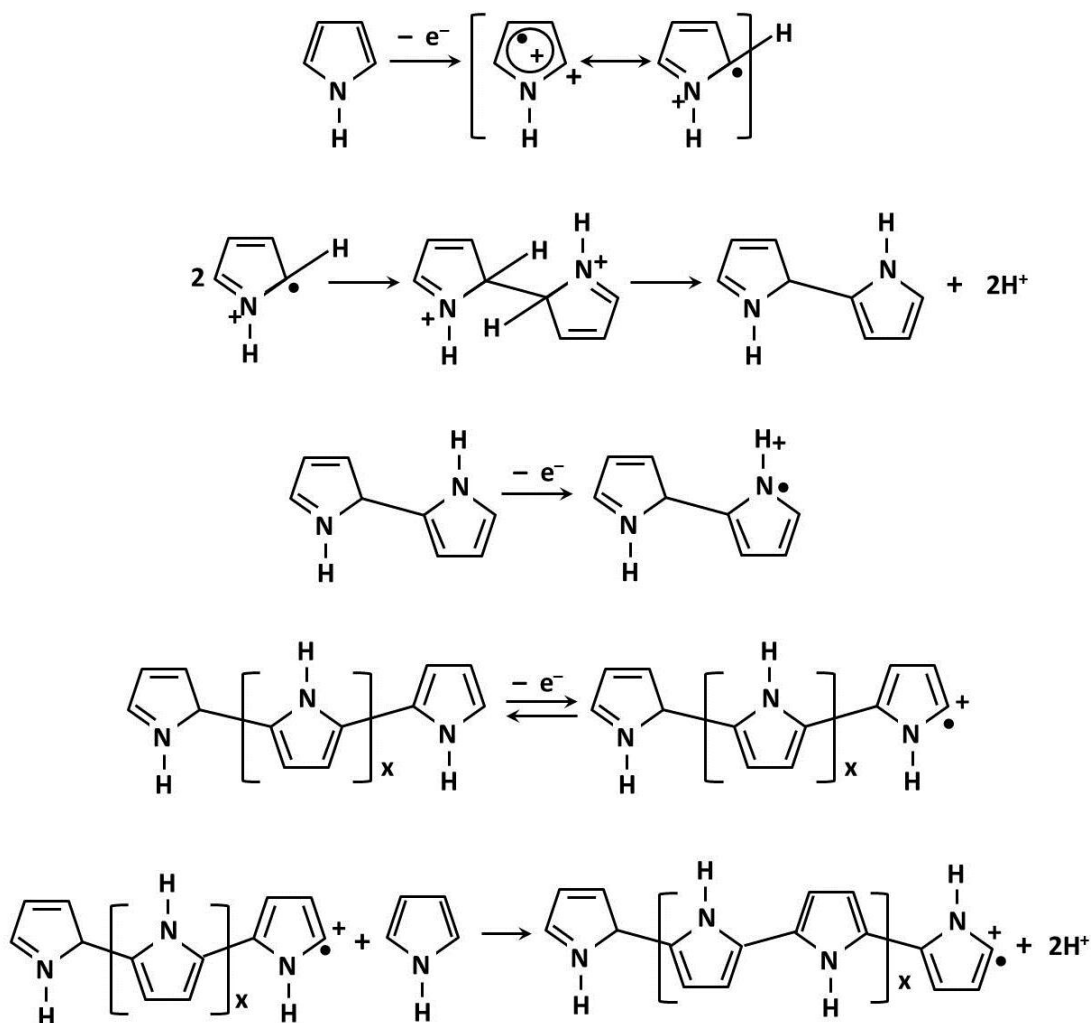


Figura 9 - Mecanismo de polymerização eletroquímica do polipirrol (PPy) [2].

Visto que o solvente tem que ser compatível com o monômero e o agente oxidante, a escolha do solvente é limitada. Entretanto, a polymerização química é de grande importância para intuito de processamento, uma vez que é mais fácil de ser realizada em grandes escalas e resulta na formação de pós ou dispersões coloidais [32]. Além do mais, é possível usar a deposição química para recobrir materiais não condutores [2, 75].

Uma dopagem por oxidação da cadeia aromática neutra do polipirrol está representada na Figura 10. Inicialmente, a transferência de um elétron da cadeia leva à criação de um estado eletrônico denominado pólaron, associado à distorção da cadeia e a redistribuição dos elétrons, e produz uma modificação na distribuição espacial dos elétrons ao longo de quatro meros (Figura 10-b). À proporção que mais elétrons

são tirados da cadeia principal do PPy, perto da região do estado pólaron, mais provável será criar um estado bipólaron (Figura 10-c) do que um novo pólaron, pois a estrutura quinônica possui energia de ionização menor e mais semelhança eletrônica do que a aromática. Assim, usa-se o conceito de defeitos carregados com portadores de carga do polipirrol, o qual se aplica uma diferença de potencial elétrico em uma amostra e obtém-se como resposta uma corrente gerada com movimento dos pólarons e/ou bipólarons ao longo das cadeias pelo rearranjo das ligações duplas e simples. O movimento de cargas elétricas entre as cadeias de PPy por saltos intermoleculares também contribuem para a corrente elétrica [67].

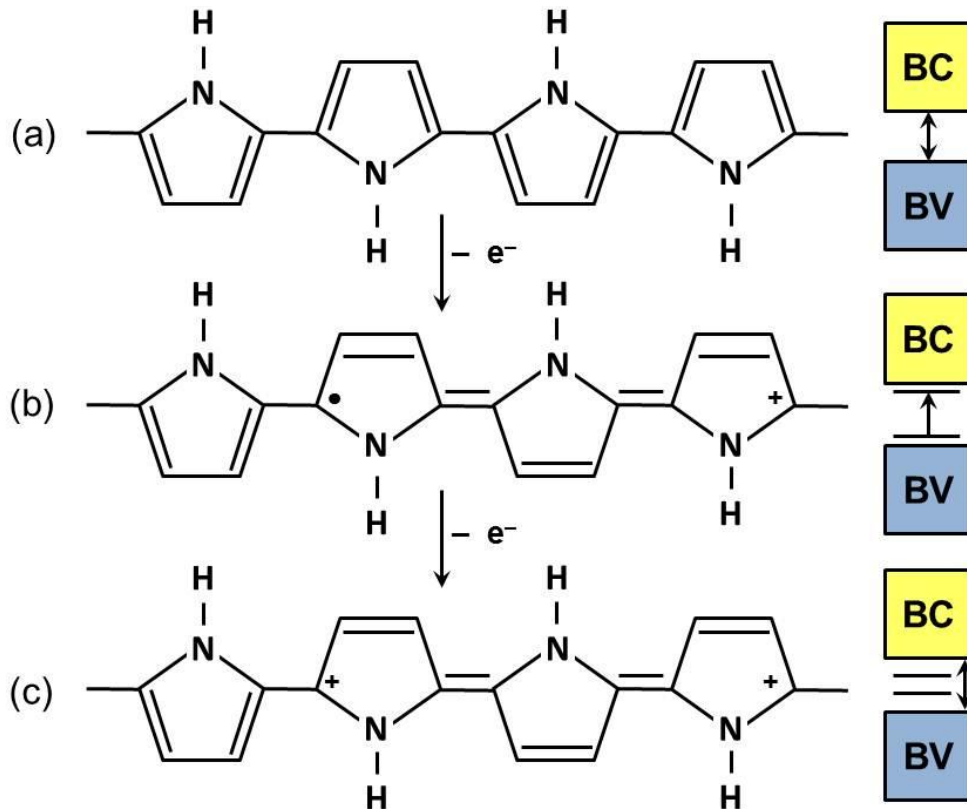


Figura 10 - Estruturas do polipirrol: (a) neutro (b) polaron e (c) bipolaron [67].

3.3.1 Derivados do Polipirrol

É possível encontrar uma série de derivados de polipirrol, que podem apresentar propriedades eletrocromáticas e que são de interesse para dispositivos eletrocromáticos [89, 93, 94]. Um filme polimérico deve ter alto contraste cromático, alta eficiência eletrocromática, baixo tempo de resposta, boa estabilidade e memória ótica para cumprir os requisitos [95].

O poli (3,4-propilenodioxipolipirrol) (ProDOP) (Figura 11-a) é um dos polipirroles, que no estado neutro, é laranja, e na dopagem intermediária, passa o marrom e, finalmente, a luz cinza-azul após a oxidação total [65, 96].

O poli-3,3-dimetil-3,4-di-hidro-2H,7H-pirrol dioxepina (PProDOP-Et₂) (Figura 11-b) pode ser polimerizado eletroquimicamente em solução eletrolítica não aquosa [20, 97]. O filme pode ser alternado entre cor e estados transparentes repetidamente, resultando em alta relação de contraste [98].

3.4 Politiofeno

O politiofeno é um polímero condutor que se destaca por sua notória estabilidade nos estados dopados e não dopados, isto é, quando impurezas químicas são ou não inseridas no sistema, porém, quando dopados, apresentam condutividade na ordem de 10 a 100 Scm⁻¹ [85, 99, 100]. Esse material orgânico também mostra versatilidade em aplicações em sensores poliméricos, uma vez que as estruturas conjugadas das cadeias do politiofeno e de seus derivados confere aos mesmos propriedades de condução, luminescência e cromismo [12, 56, 65, 101, 102].

Os politiofenos (PT) são de interesse como eletrocromos devido a sua relativa facilidade de síntese química e eletroquímica, estabilidade e processabilidade [103, 104]. Os filmes poliméricos finos do politiofeno primário são azuis no estado dopado (oxidado) e vermelho na forma não dopada [65]. A grande vantagem desse material em relação aos demais polímeros conjugados é a facilidade de síntese química e a relativa facilidade de funcionalização de suas cadeias laterais [31, 101].

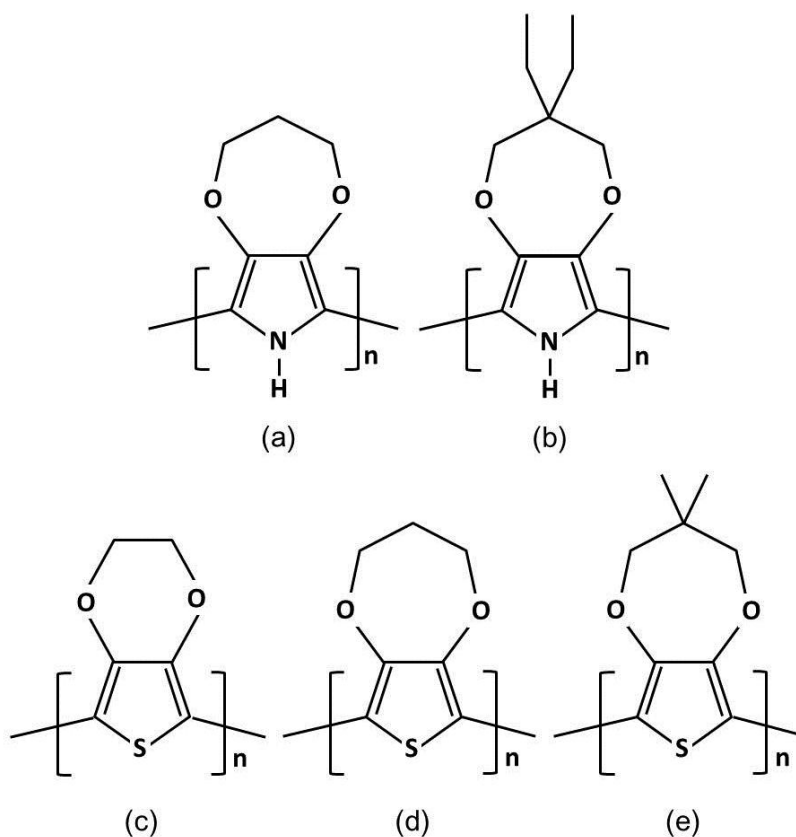


Figura 11 - Estrutura do (a) PProDOP [65], (b) PProDOP-Et₂ [97], (c) PEDOT [81], (d) ProDOT [24] e (e) PProDOT-Me₂ [19].

3.4.1 Síntese do Politiofeno

Desde muito tempo, descreve-se a síntese dos derivados de tiofeno, quando em 1883, a purificação do tiofeno com ácido sulfúrico produziu um material escuro e solúvel. Desde então, esses derivados têm sido produzidos através de reações de polimerização eletroquímica e química. No entanto, apenas nos anos 1980, o politiofeno foi sintetizado de maneira

controlada pelo método de Grignard, por acoplamento 2,5-dibromotiofeno [101]. Apesar do mecanismo não ser totalmente compreendido, é geralmente proposto que a polimerização ocorre via acoplamento de dois cátions radicais formados por oxidação do monômero, conforme Figura 12 [2].

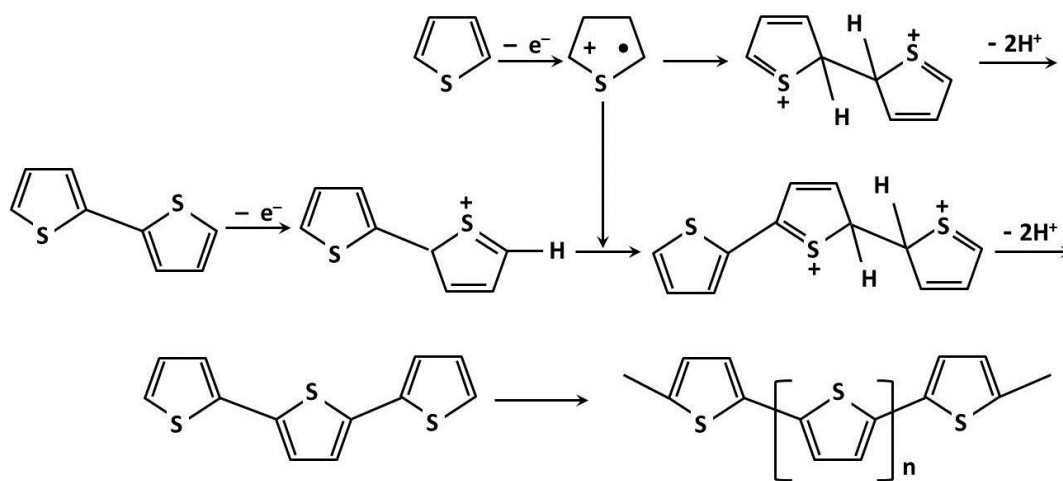


Figura 12 - Polimerização eletroquímica do tiofeno [2].

3.4.2. Derivados de Politiofeno

Os estudos dos efeitos dos fatores estéricos são fornecidos pelas propriedades eletrônicas do politiofeno com substituintes 3,4-dialquilo. Em princípio, a dupla substituição nas posições 3 e 4 deve fornecer a base sintética para polímeros regulares [72, 85]. No entanto, esta abordagem é severamente limitada pelas interações estéricas entre substituintes, que levam a uma diminuição no tempo de conjugação do polímero. Na verdade, os poli (3,4-dialquiltiofeno) têm potenciais de oxidação mais elevados, maior energia de *gap* ótica e condutividades eletrônicas mais baixas do que o poli (3-alquiltiofeno). O movimento cíclico entre a posição 3 e 4 alivia os tiofenos dos impedimentos estéricos, mas muitos tiofenos são mais difíceis de sintetizar por eletropolimerização. O efeito doador de grupos alcóxíis oferece uma solução na utilização como grupos substituintes em politiofenos são intensivamente investigadas devido às suas propriedades eletrocromáticas [24, 99, 105].

O poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) (Figura 11-c) exibe uma cor azul de alta densidade ótica em seu estado reduzido e uma cor azul transparente de baixa densidade ótica em seu estado oxidado. Isso o torna um excelente candidato para aplicações eletrocromáticas na região de comprimento de onda visível, como janelas inteligentes para edifícios e indústria automotiva [23, 81, 94, 106].

O PEDOT é um polímero altamente condutor e um material eletrônico orgânico valioso. Ele é insolúvel em muitos solventes, mas pode ser disperso em água na presença de poliestireno sulfonado (PES), do inglês PSS [18, 19, 29], como agente dopante. No caso do polímero eletrocromático dopado PEDOT:PES, a dopagem é possível através da interação do grupo funcional de sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) de PES com PEDOT, convertendo PEDOT neutro em condutor [81, 82, 107]. A síntese de dispersões aquosas de PEDOT utilizando PES como agente de dopagem é bem conhecida (Figura 13).

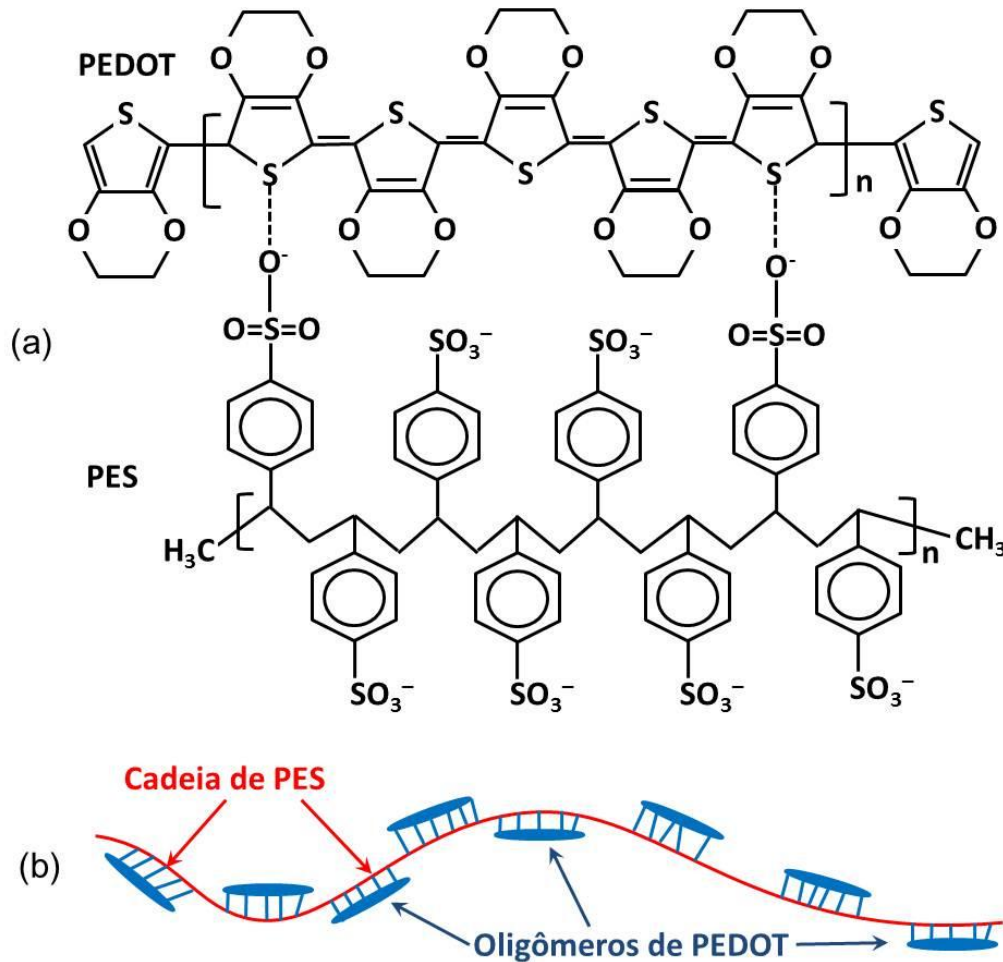


Figura 13 - (a) Estrutura primária e (b) esquematização da estrutura secundária do PEDOT dopado com PES [72, 108].

A dispersão pode ser convenientemente preparada por polimerização oxidativa do monômero EDOT (3,4-etilenodioxítiofeno) na presença de PES [19, 72, 81, 108]. Esta reação resulta em segmentos PEDOT dispersos em meio aquoso pela formação de complexos PEDOT:PES onde os segmentos PEDOT carregados positivamente estão firmemente presos (dopados) ao PES com carga negativa mais alta. As dispersões PEDOT dopadas com PES resultam em filmes com várias propriedades vantajosas, como baixo potencial de oxidação, energia de *gap* moderada com muito boa estabilidade no estado dopado. Essas propriedades tornam o PEDOT processável uma escolha popular como material condutor para a fabricação de dispositivos eletrônicos [65, 66, 96]. Por causa da habilidade de funcionalidade que a posição 2 do anel de propileno possui, o poli (3,4-propilenodioxítiofeno) (ProDOT) (Figura 11-d) tem ganhado bastante destaque no uso de dispositivos eletrocrômicos [72, 85]. Polímeros heterocíclicos, como ProDOT têm sido sintetizados através dos pentâmeros polimerizáveis para produzir polímeros conjugados e polímeros verdes processáveis que exibem rápida troca de cor e altas energias de oxidação [24, 67].

Mudanças distintas são exibidas nas propriedades físicas do ProDOT comparadas ao PEDOT. À temperatura ambiente, o PEDOT é líquido, já o ProDOT é sólido. Isso faz com que a purificação por recristalização e a obtenção de ProDOT de alta pureza seja mais fácil [72]. (Figura 11-e) pode ser usado como um polímero de coloração catódica e produz uma cor azul escuro na sua forma totalmente reduzida e uma cor azul claro muito transmissível na sua forma oxidada. No entanto, o poli-3,3-dimetil-3,4-di-hidro-2H-tieno [3,4-b] [1,4] dioxepina (PProDOT-Me₂) mostra uma percentual de taxa de transmitância ($\Delta T\%$) de cerca de 78%, o que é significativamente maior que os 62% de PProDOT ou os 45% de PEDOT [19, 93].

3.5 Principais Aplicações de Polímeros Eletrocrômicos

As aplicações comerciais dos materiais eletrocrômicos em dispositivos englobam espelhos de automóveis antirreflexos, janelas inteligentes, com base na modulação da radiação solar transmitida ou refletida, para uso em carros, aeronaves e edifícios [11, 24, 109]. Os polímeros eletrocrômicos foram explorados significativamente durante a última década e elaborados para novos sistemas solúveis com novas cores, contrastes mais altos e estabilidade melhorada [93].

Alguns destes polímeros, suas sínteses, ou modificações já estão patenteados, tais como, melhoramento da condução elétrica do PEDOT [82] polímeros eletrocrômicos transmissivos [88], janelas comutáveis [98], óculos inteligentes, capacete e protetores faciais [110] entre outras.

Os polímeros eletrocrômicos estão sendo amplamente usados em aplicações em lentes inteligentes que para capacetes, protetores faciais e óculos de sol. Os óculos de sol inteligentes exibem a capacidade de mudar seu desempenho ótico, transparente ou colorido, em função do potencial aplicado [74, 111]. Enquanto isso, a transmitância da luz no

estado colorido pode ser ajustada aplicando diferentes potenciais [15, 21, 110].

Tiras eletrocrômicas, como indicadores de estado de carga da bateria e óculos de sol eletrocrômicos. Os aplicativos propostos incluem rótulos de preços reutilizáveis, óculos de proteção, cobertura de aeronaves controláveis, sistemas de redução de brilho para escritórios, dispositivos para monitoramento de alimentos congelados, materiais de camuflagem, tecidos camaleônicos, controle térmico de nave espacial, uma íris ótica para uma lente de câmera e dispositivos de exibição de luz controláveis ou transmissores de luz para informação e armazenamento óticos [24, 65, 66, 75].

Chao e Chunye [17] projetaram, fabricaram e caracterizaram um óculos de proteção com transmitância de luz ajustável, com várias camadas, uma destas sendo de feita de PProDOT-Me₂. O material exibiu uma rápida adaptação à luz, alterando sua coloração em poucos segundos, necessitou de baixa voltagem, apresentou uma alta durabilidade, alta flexibilidade e um baixo peso comparados aos óculos de proteção usuais, podendo assim ser fabricado em grande escala.

Marks *et al.* [19] demonstraram um filme ótico difrativo ajustável feito com o polímero conjugado eletrocrômico PEDOT:PES e um gel eletrólito para lentes. Eles analisaram que com uma voltagem no intervalo de -1 a 1 V o material muda do transparente para o colorido rapidamente. Por causa da baixa voltagem, baixa faixa de voltagem e sua biocompatibilidade, as lentes possuem um potencial na área biomédica, como na fabricação de lentes de contato.

Algumas outras aplicações abrangem produtos como os *e-papers*, persianas óticas, displays transmissivos e reflexivos, dispositivos de espelho de autoescurecimento ou memórias óticas.

Pascual e colaboradores [27] analisaram filmes de revestimento de polipirrol / dodecil benzeno sulfonato (PP-DBS) de um eletrodo de platina e os submeteram a diferentes taxas de varredura, a fim de verificar se o polímero é um material reativo de ação de detecção de sensores. Observaram que a energia elétrica consumida seguiu uma queda rápida quando a taxa de varredura aumenta descrita pela adição de duas funções de detecção exponencial.

Hong e Chen [18] propuseram a implementação de uma tinta feita do polímero conjugado eletrocrômico PEDOT:PES como solvente para nanopartículas de na fabricação de lentes inteligentes. Observaram que o PEDOT:PES não só agiu como um atador transparente e condutor, mas também como um pseudocapacitor que segurou a carga elétrica para facilitar a transferência eletrônica entre as nanopartículas, podendo ser aplicado para outras lentes eletrocrômicas.

Polímeros conjugados também oferecem processos aprimorados através da deposição eletroquímica, revestimento por centrifugação, moldagem por gota e até mesmo revestimento e impressão por pulverização. Outra vantagem destes polímeros em relação a outros materiais eletrocrômicos é o maior grau de capacidade de cor por modificação estrutural [67]. No caso das janelas eletrocrômicas, esperava-se uma adoção iminente para a última década, mas as

previsões ainda não se concretizaram. No entanto, o segmento se prepara para o crescimento sem precedentes [15, 89, 110, 112, 113].

Conclusão

A realização desse breve levantamento bibliográfico demonstrou a importância a respeito dos polímeros condutores com ênfase nas propriedades eletrocromáticas. Observou-se, nas últimas décadas, um crescente interesse na fabricação desses dispositivos, especialmente, nas aplicações aeroespaciais, automobilísticas e construção civil, estimando-se uma receita de aproximadamente US\$ 20 bilhões até o início da próxima década. Ficou evidenciado que a condução elétrica em polímeros pode ser dada por razões de natureza intrínseca e extrínseca, destacando a dopagem como método mais empregado. Foi verificado que a possibilidade de eletrocromismo em polímeros condutores proporciona uma variedade de aplicações tecnológicas em várias áreas com destaque para os polímeros polipirrol e o politiofeno, assim como seus derivados. Estes surgem como substitutos viáveis aos materiais inorgânicos, uma vez que apresentam baixo custo, flexibilidade, boas propriedades e estabilidade química. Por fim, foi observado que esta tecnologia é de interesse de mercados não só de janelas inteligentes, como também do automobilístico, do aeroespacial, do militar, do de diversão, entre outros, que podem possibilitar grande movimentação financeira.

Referências

- [1] Callister, W. D., Rethwisch, D. G. *Materials science and engineering: An introduction*. 9 ed. New York: John Wiley & Sons; 2016.
- [2] Medeiros, E. S., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C. *Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 7, 62-77, 2012.
- [3] Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 124, 578-80, 1977.
- [4] Chiang, C. K., Fincher Jr, C., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Physical Review Letters, 39, 1098-101, 1977.
- [5] Santos, M. A. d., Mattoso, L. H., Defácio, R., Avlyanov, J. *Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 126-34, 2001.
- [6] Shirakawa, H., Ikeda, S. *Cyclotrimerization of acetylene by the tris (acetylacetonato) titanium (III)-diethylaluminum chloride system*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 12, 929-37, 1974.
- [7] Granlund, T., Nyberg, T., Stolz Roman, L., Svensson, M., Inganäs, O. *Patterning of polymer light-emitting diodes with soft lithography*. Advanced materials, 12, 269-73, 2000.
- [8] Holdcroft, S. *Patterning π -Conjugated Polymers*. Advanced materials, 13, 1753-65, 2001.
- [9] Xingming, W., Jianming, Z., Chunye, X. *A newly-designed self-powered electrochromic window*. Science China Chemistry, 60, 84-9, 2016.
- [10] Davis, F., Law, K. A., Bridge, K., Higson, S. P. J. *Electrochromic effects from a simple commercial polymer membrane*. Electrochimica Acta, 52, 6911-5, 2007.
- [11] Monk, P. M., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: fundamentals and applications*. New York: VCH Publisher; 2008.
- [12] Ribeiro, A. S., Mortimer, R. J. *Electrochromic polymers*. Encyclopedia of polymer science and technology. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc; 2015. p. 1-27.
- [13] Platt, J. R. *Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field*. The Journal of Chemical Physics, 34, 862-3, 1961.
- [14] Williams, C. R., Bees, M. A. *Photo-gyrotactic bioconvection*. Journal of Fluid Mechanics, 678, 41-86, 2011.
- [15] Chao, M., Minoru, T., Chunye, X. *Smart sunglasses based on electrochromic polymers*. Polymer Engineering and Science, 48, 2224-8, 2008.
- [16] Abidin, T., Zhang, Q., Wang, K.-L., Liaw, D.-J. *Recent advances in electrochromic polymers*. Polymer, 55, 5293-304, 2014.
- [17] Chao, M., Chunye, X. *Smart goggles based on all-plastic electrochromic devices*. In: Leng J, Asundi AK, Ecke W, editors. International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. 2 ed 2009. p. 74931C-1 - C-6.
- [18] Hong, S.-F., Chen, L.-C. *Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic windows*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 104, 64-74, 2012.
- [19] Marks, Z. D., Glugla, D., Friedlein, J. T., Shaheen, S. E., McLeod, R. R., Kahook, M. Y., Nair, D. P. *Switchable diffractive optics using patterned PEDOT:PSS based electrochromic thin-films*. Organic Electronics, 37, 271-9, 2016.
- [20] Chunye, X., Lu, L., Legenski, S. E., Ning, D., Taya, M. *Switchable window based on electrochromic polymers*. Journal of Materials Research, 19, 2072-80, 2011.
- [21] Chunye, X., Xiangxing, K., Liu, L., Fengyu, S., Sooyeun, K., Minoru, T. *Smart Glass Based on Electrochromic Polymers*. In: Proceedings of SPIE; 2006.

- [22] Wu, X., Zheng, J., Xu, C. Highly optical performance photoelectrochromic device based on $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ electrolyte. *Electrochimica Acta*, 191, 902-7, 2016.
- [23] Kawahara, J., Ersman, P. A., Engquist, I., Berggren, M. Improving the color switch contrast in PEDOT: PSS-based electrochromic displays. *Organic Electronics*, 13, 469-74, 2012.
- [24] Mortimer, R. J. Electrochromic materials. *Annual Review of Materials Research*, 41, 241-68, 2011.
- [25] Otero, T. F., Sanchez, J. J., Martinez, J. G. Biomimetic dual sensing-actuators based on conducting polymers. Galvanostatic theoretical model for actuators sensing temperature. *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 5279-90, 2012.
- [26] Ramôa, S. D. A. d. S., Merlini, C., Barra, G. M. d. O., Soares, B. G. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24, 57-62, 2014.
- [27] Pascual, V. H., Otero, T. F., Schumacher, J. Biomimetic reactions in conducting polymers for artificial muscles: sensing working conditions. 10162, 101620D, 2017.
- [28] Skotheim, T. A. *Handbook of conducting polymers*. Boca Raton, FL: CRC press; 2007.
- [29] Rocha-Filho, R. C. Nobel 2000. Polímeros condutores: descoberta e aplicações. *Química Nova na Escola*, 12, 11-4, 2000.
- [30] Adamian, R., Medina, H. V., Weisz, J. *Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos*. Rio de Janeiro: Escola Politécnica - UFRJ; 2009.
- [31] Maia, D. J., De Paoli, M.-A., Alves, O. L., Zarbin, A. J., Neves, S. d. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, 2000.
- [32] Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S. d., Kosima, O. K., Ruggeri, G., Paoli, M.-A. D. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, 11, 13-8, 2000.
- [33] Arrigan, D., Bartlett, P. A scanning force microscopy study of poly (phenol) films containing immobilized glucose oxidase. *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 293-304, 1998.
- [34] Kros, A., Nolte, R. J., Sommerdijk, N. A. Conducting polymers with confined dimensions: track-etch membranes for amperometric biosensor applications. *Advanced materials*, 14, 1779-82, 2002.
- [35] James, D., Scott, S. M., Ali, Z., O'hare, W. T. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 149, 1-17, 2005.
- [36] Pereira, R. P., Wardell, J. L., Rocco, A. M. Electrosynthesis and characterisation of polypyrrole doped with $[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$. *Synthetic metals*, 150, 21-6, 2005.
- [37] da Cruz, A. G. B., Wardell, J. L., Rangel, M. V., Simão, R. A., Rocco, A. M. Preparation and characterization of a polypyrrole hybrid film with $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, bis (1, 3-dithiole-2-thione-4, 5-dithiolate) nickellate (II). *Synthetic metals*, 157, 80-90, 2007.
- [38] Arantes, C., Rocco, M. L. M., da Cruz, A. G. B., Rocco, A. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. *Química Nova*, 31, 61, 2008.
- [39] Tallman, D. E., Spinks, G., Dominis, A., Wallace, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6, 73-84, 2002.
- [40] Roth, S., Graupner, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. *Synthetic metals*, 57, 3623-31, 1993.
- [41] Cong, H. N., De la Garza Guadarrama, V., Gautier, J., Chartier, P. $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ mixed valence oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes for oxygen reduction. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5, 35-40, 2002.
- [42] Molina, J., Del Rio, A., Bonastre, J., Cases, F. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA. *European Polymer Journal*, 45, 1302-15, 2009.
- [43] Huguenin, F., Torresi, R. M., Buttry, D. A. Lithium electroinsertion into an inorganic-organic hybrid material composed from V_2O_5 and polyaniline. *Journal of The Electrochemical Society*, 149, A546-A553, 2002.
- [44] Ferreira, M., Huguenin, F., Zucolotto, V., Pereira da Silva, J. E., Córdoba de Torresi, S. I., Temperini, M. L., Torresi, R. M., Oliveira, O. N. Electroactive multilayer films of polyaniline and vanadium pentoxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8351-4, 2003.
- [45] Malta, M., Louarn, G., Errien, N., Torresi, R. M. Nanofibers composite vanadium oxide/polyaniline: synthesis and characterization of an electroactive anisotropic structure. *Electrochemistry communications*, 5, 1011-5, 2003.
- [46] Hao, Y., Yang, M., Yu, C., Cai, S., Liu, M., Fan, L., Li, Y. Photoelectrochemical studies on acid-doped polyaniline as sensitizer for TiO_2 nanoporous film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56, 75-84, 1998.
- [47] Hong, J. S., Joo, M., Vittal, R., Kim, K.-J. Improved photocurrent-voltage characteristics of Ru (II)-dye sensitized solar cells with polypyrrole-anchored TiO_2 films. *Journal of The Electrochemical Society*, 149, E493-E6, 2002.
- [48] Ding, H., Ram, M. K., Nicolini, C. Nanofabrication of organic/inorganic hybrids of TiO_2 with substituted phthalocyanine or polythiophene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 207-13, 2001.

- [49] Shirakawa, H., MacDiarmid, A., Heeger, A. Twenty-five years of conducting polymers. Chemical Communications, 2003, 1-4, 2003.
- [50] MacDiarmid, A. G. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2581-90, 2001.
- [51] Kumar, D., Sharma, R. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34, 1053-60, 1998.
- [52] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 913-5, 1987.
- [53] Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R., Burns, P., Holmes, A. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539, 1990.
- [54] Heeger, A. J., MacDiarmid, A. G., Shirakawa, H. The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences, 1-16, 2000.
- [55] Aiub, J. E., Filoni, E. *Eletrônica: eletricidade – corrente contínua*. São Paulo: Érica; 1992.
- [56] Kanatzidis, M. Conductive polymers. *C&EN Special Report*, 36-54, 1990.
- [57] Malhotra, B. D., Chaubey, A., Singh, S. Prospects of conducting polymers in biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 578, 59-74, 2006.
- [58] Bredas, J. L., Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18, 309-15, 1985.
- [59] Kanatzidis, M. Conductive polymers. *C&EN Special Report*, 36, 1990.
- [60] Bakhshi, A., Bhalla, G. Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63, 715-28, 2004.
- [61] Saxman, A., Liepins, R., Aldissi, M. Polyacetylene: Its synthesis, doping and structure. *Progress in Polymer Science*, 11, 57-89, 1985.
- [62] MacDiarmid, A. G. Synthetic metals: A novel role for organic polymers. *Current Applied Physics*, 1, 269-79, 2001.
- [63] Scrosati, B. *Applications of Electroactive Polymers*. London: Springer Science; 1993.
- [64] Riande, E., Diaz-Calleja, R. Electrical properties of polymers. In: Kutz M, editor. *Handbook of measurement in science and engineering*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2013. p. 1291-342.
- [65] Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2007.
- [66] Mortimer, R., Rosseinsky, D., Monk, P. *Electrochromism and electrochromic devices*. Weinheim, GE: Wiley-VCH; 2015.
- [67] Skotheim, T. A., Reynolds, J. R. *Handbook of conducting polymers - conjugated polymers theory, synthesis, properties, and characterization*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2007.
- [68] Venugopal, G., Quan, X., Johnson, G., Houlihan, F., Chin, E., Nalamasu, O. Photoinduced doping and photolithography of methyl-substituted polyaniline. *Chemistry of Materials*, 7, 271-6, 1995.
- [69] Salaneck, W. *Science and applications of conducting polymers*: Hilger Bristol; 1991.
- [70] Baker, C. O., Huang, X., Nelson, W., Kaner, R. B. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. *Chemical Society reviews*, 46, 1510-25, 2017.
- [71] Malinauskas, A. Self-doped polyanilines. *Journal of Power Sources*, 126, 214-20, 2004.
- [72] Diah, A. W., Quirino, J. P., Belcher, W., Holdsworth, C. I. Investigation of the doping efficiency of poly(styrene sulfonic acid) in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid) dispersions by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 35, 1976-83, 2014.
- [73] Kumar, R., Singh, S., Yadav, B. C. Novel architectures for flexible electrochemical devices and systems. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2, 2015.
- [74] Panero, S., Passerini, S., Scrosati, B. Conducting polymers: new electrochromic materials for advanced optical devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 229, 97-109, 2010.
- [75] Somani, P. R., Radhakrishnan, S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 117-33, 2003.
- [76] Bamfiel, P., Hutchings, M. G. *Chromic phenomena - technological applications of colour chemistry*. 2nd ed. Cambridge, UK: RSC Publishing; 2010.
- [77] Garcia, G., Buonsanti, R., Runnerstrom, E. L., Mendelsberg, R. J., Llordes, A., Anders, A., Richardson, T. J., Milliron, D. J. Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals. *Nano Letters*, 11, 4415-20, 2011.
- [78] Rosseinsky, D. R., Mortimer, R. J. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Advanced materials*, 13, 783-93, 2001.
- [79] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., Zoski, C. G. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- [80] Campos, R. A. M., Faez, R., Rezende, M. C. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24, 2014.
- [81] Nagata, T., Oh, S., Chikyow, T., Wakayama, Y. Effect of UV-Ozone Treatment On Electrical Properties of

- PEDOT:PSS Film. *Organic Electronics*, 12, 279-84, 2011.
- [82] Ouyang, J., Xia, Y. Method of improving electrical conductivity of PEDOT:PSS. WO 2012/158125 A1. H01L31/18 ed. Singapore: National University of Singapore; 2011.
- [83] Jeong, Y. S., Akagi, K. Control of chirality and electrochromism in copolymer-type chiral pedot derivatives by means of electrochemical oxidation and reduction. *Macromolecules*, 44, 2418-26, 2011.
- [84] Bhuvana, T., Kim, B., Yang, X., Shin, H., Kim, E. Reversible full-color generation with patterned yellow electrochromic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 1180-4, 2013.
- [85] Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R. Electrochemistry of poly (3, 4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Advanced Materials & Processes*, 15, 855-79, 2003.
- [86] Banks, C., Mortimer, R., McIntosh, S. *Electrochemistry*. Cambridge, UK: RSC Publishing; 2016.
- [87] Le, T.-H., Kim, Y., Yoon, H.: *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*. *Polymers (Basel)*. 9, 150, 2017.
- [88] Reynolds, J. R., Zong, K., Schwendemann, I., Sonmez, G., Schottland, P., Argun, A. A., Aubert, P. H. Electrochromic polymers and polymer electrochromic devices. WO 2003/046106, 2012.
- [89] Wang, Y., Runnerstrom, E. L., Milliron, D. J. Switchable materials for smart windows. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 7, 283-304, 2016.
- [90] BCC research report overview. smart glasses for augmented reality technologies: global markets to 2022. BCC Research LLC, p. 1-14, 2017.
- [91] Medeiros, E., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 2: Aplicações em sensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7, 144-58, 2012.
- [92] Andrieux, C. P., Audebert, P., Hapiot, P., Saveant, J. M. Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques. *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 10158-64, 1991.
- [93] Beaujuge, P. M., Reynolds, J. R. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews*, 110, 268-320, 2010.
- [94] Cannavale, A., Cossari, P., Eperon, G. E., Colella, S., Fiorito, F., Gigli, G., Snaith, H. J., Listorti, A. Forthcoming perspectives of photoelectrochromic devices: A critical review. *Energy & Environmental Science*, 9, 2682-719, 2016.
- [95] Campos, R. A. M., Faez, R., Rezende, M. C. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas. *Polímeros*, 1-9, 2014.
- [96] Nie, G., Zhou, L., Guo, Q., Zhang, S. A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices. *Electrochemistry Communications*, 12, 160-3, 2010.
- [97] Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K., Reynolds, J. R. Highly transmissive and conductive poly [(3, 4-alkylenedioxy) pyrrole-2, 5-diyl] (PXDOP) films prepared by air or transition metal catalyzed chemical oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 189-294, 2001.
- [98] Liu, L., Xu, C., Legenski, S. E., Minoru, T. Electrochromic monomers and polymers for a switchable window. US 7,505,191 B2. US: University of Washington, Seattle; 2009.
- [99] Chunye, X., Hirohisa, T., Mikio, U., Minoru, T. Enhanced contrast ratios and rapid switching color changeable devices based on poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivative and counterelectrode. In: Bar-Cohen Y, editor. *Electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)*. *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*; 2002. p. 442-51.
- [100] Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., Inganäs, O. Electrochromic and highly stable poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 35, 1347-51, 1994.
- [101] Souto-Maior, R. M. Síntese e caracterização de uma blenda de PVC modificado quimicamente e politiofeno. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 16, 4, 2015.
- [102] Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 3: Biossensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8, 2013.
- [103] Li, B., Sauvé, G., Iovu, M. C., Jeffries-El, M., Zhang, R., Cooper, J., Santhanam, S., Schultz, L., Revelli, J. C., Kusne, A. G. Volatile organic compound detection using nanostructured copolymers. *Nano Letters*, 6, 1598-602, 2006.
- [104] Chang, J. B., Liu, V., Subramanian, V., Sivula, K., Luscombe, C., Murphy, A., Liu, J., Fréchet, J. M. Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses. *Journal of Applied Physics*, 100, 014506, 2006.
- [105] Xiang, N., Liu, Y., Zhou, W., Huang, H., Guo, X., Tan, Z., Zhao, B., Shen, P., Tan, S. Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene π -conjugated copolymers for polymer solar cells. *European Polymer Journal*, 46, 1084-92, 2010.

- [106] Brooke, R., Mitraga, E., Sardar, S., Sandberg, M., Sawatdee, A., Berggren, M., Crispin, X., Jonsson, M. P. Infrared Electrochromic Conducting Polymer Devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 5824-30, 2017.
- [107] De Kok, M., Buechel, M., Vulto, S., Van de Weijer, P., Meulenkaamp, E., De Winter, S., Mank, A., Vorstenbosch, H., Weijtens, C., Van Elsbergen, V. Modification of PEDOT: PSS as hole injection layer in polymer LEDs. *Physica Status Solidi (A)*, 201, 1342-59, 2004.
- [108] Kirchmeyer, S., Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2077-88, 2005.
- [109] DeForest, N., Shehabi, A., O'Donnell, J., Garcia, G., Greenblatt, J., Lee, E. S., Selkowitz, S., Milliron, D. J. United states energy and CO₂ savings potential from deployment of near-infrared electrochromic window glazings. *Building and Environment*, 89, 107-17, 2015.
- [110] Chunye, X., Chao, M., Minoru, T. Smart glasses, helmet, faceshields and goggles based on electrochromic polymers. In: *Commercialization Cf*, editor. US 7,874,666 B2. G02C 7/10 ed. US: University of Washington, 2011.
- [111] Halim, M. A. Harnessing sun's energy with quantum dots based next generation solar cell. *Nanomaterials*, 3, 22-47, 2012.
- [112] De Oliveira, R. S., Semaan, F. S., Ponzio, E. A. Electrochromic Windows: A New Age in Energy Efficiency. *Revista Virtual de Química*, 7, 2015.
- [113] Chao, M., Minoru, T., Chunye, X. Smart sunglasses and goggles based on electrochromic polymers. In: *Preprint of Polymeric Materials SaE*, editor. American Chemical Society National Meeting. p. 235-247. 2007