

# ESTUDIO DE SISTEMAS ELECTROCRÓMICOS: Desarrollo sostenible de sistemas inteligentes operativos a bajos potenciales

*Proyecto de Tesis Doctoral*

*Julio 2018*

*XXXIX Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry  
and 3<sup>rd</sup> E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry of Environment and Energy.*

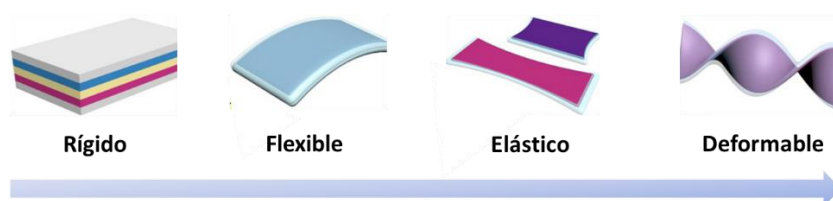
**Sara Santiago Malagón**

**Directores: Dr. Gonzalo Guirado López y Dr. F. Javier del Campo**

## 1. ANTECEDENTES

La necesidad de obtener y/o procesar información a través de pantallas o dispositivos ha generado un aumento en la demanda de materiales electrocrómicos en los últimos años. Los sistemas electrocrómicos muestran un cambio reversible de las propiedades ópticas cuando son oxidados o reducidos electroquímicamente. En este sentido, en los últimos años un gran número de estudios se ha centrado en el desarrollo de sistemas electrocrómicos para poder satisfacer la creciente demanda de dispositivos inteligentes. Los materiales electrocrómicos han demostrado ser útiles para una amplia variedad de aplicaciones, tales como ventanas inteligentes en edificios, pantallas de información, espejos traseros de los automóviles que atenúan de manera automática la luz o papeles electrónicos, entre otros. [1]

Actualmente, la mayor parte de los estudios e investigaciones sobre estos sistemas se centran en el desarrollo de nuevos dispositivos electrocrómicos con más funcionalidades y nuevas características para poder extender sus campos de aplicación. La nueva generación de esta tecnología se espera que sea la fabricación de sistemas electrocrómicos flexibles, elásticos, deformables, de grosores inferiores a un milímetro y escalable a mayores dimensiones, pudiendo llegar así a nuevos mercados (Figura 1). Estos dispositivos emergentes tienen un gran potencial en aplicaciones tales como pieles electrocrómicas o “wearables”, es decir, dispositivos flexibles diseñados para llevarlos siempre puestos. [2]

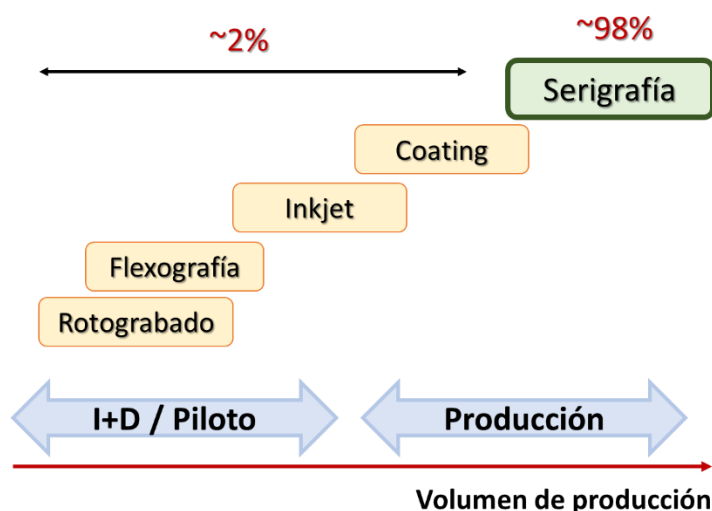


**FIGURA 1.** Esquema dirección de avance de dispositivos electrocrómicos más actuales.

Las aplicaciones más novedosas requieren materiales electrocrómicos más sofisticados que posean un gran contraste de color, una elevada eficiencia de coloración, una respuesta rápida, además de tiempos de vida largos (resistencia a la fatiga). Desde que en año 1969 se descubriera que el óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) depositado en finas capas podía cambiar de color reversiblemente cuando se le aplicaba un voltaje, se ha desarrollado una gran variedad de materiales electrocrómicos para poder abastecer a las necesidades de aplicaciones emergentes. Un ejemplo sería el caso de los compuestos electrocrómicos orgánicos que ofrecen una serie de ventajas respecto al resto de materiales como potenciales redox bajos o la posibilidad de modificar sus propiedades ópticas y su potencial por la introducción de grupos electrodonadores o electroaceptores en la molécula. Además de sus propiedades físico-químicas, su mayor facilidad de procesado y propiedades mecánicas permitiría su uso en el diseño de dispositivos de bajo consumo, flexibles y deformables. [3-6] Por este motivo, en el presente proyecto se pretende estudiar el comportamiento electroquímico y espectroscópico de distintos sistemas electrocrómicos del tipo orgánico.

Con el objetivo de atender al incremento en la demanda de estos sistemas, a nivel comercial e industrial se está avanzando paralelamente en el desarrollo de procesos tecnológicos que permitan un procesado simple, rápido y económico de dichos dispositivos. En los últimos años, se han propuesto distintas construcciones de dispositivos inteligentes y materiales

electrocrómicos. [7] Entre las distintas técnicas de impresión, la serigrafía permite la fabricación rápida, reproducible de diseños personalizable y de alta resolución sobre una mayor variedad de sustratos y posibilita la impresión de dispositivos flexibles, elásticos y deformables (Figura 2).

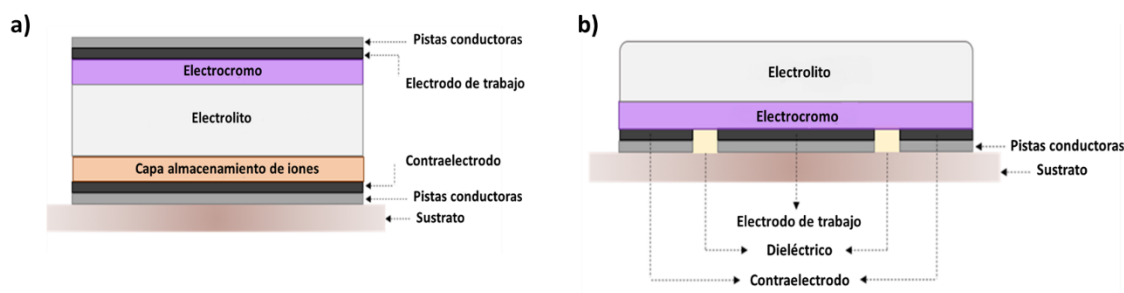


**FIGURA 2.** Volumen de producción para las técnicas de impresión más comunes.

Además del material electrocrómico, el electrolito desempeña un papel crucial en la operatividad de los dispositivos ya que el cambio de color está limitado, entre otros factores, por la movilidad iónica del electrolito. Desde los primeros electrolitos en estado sólido, los cuales permitieron la construcción de los primeros dispositivos en sólidos y rígidos, ha habido un gran progreso en este campo, superando uno de sus principales obstáculos, la baja conductividad iónica que presentan. En este sentido, el uso de electrolitos sólido-gel basado en polímeros es muy atractivo ya que pueden llegar a alcanzar una conductividad entre  $10^{-3}$  S/cm y  $10^{-4}$  S/cm, [8]. En comparación con electrolitos líquidos tradicionales, los electrolitos basados en polímeros ofrecen buena estabilidad química, ventana electroquímica amplia, y permite una buena separación entre electrodos evitando cortocircuitos. [3,9] La incorporación de líquidos iónicos, considerados disolventes medioambientalmente amigables, en este tipo de electrolitos, ofrece además, una mejor conductividad iónica, menor viscosidad, baja volatilidad, y una ventana electroquímica más amplia. [10, 11] En este aspecto, los desafíos clave a la hora de formular un nuevo electrolito polimérico para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos que se abordarán en el presente proyecto de tesis son: conductividad iónica alta, elevada transparencia, alta estabilidad química y térmica, fácil procesado y manipulación durante el proceso de fabricación de los dispositivos electrocrómicos. La formulación del electrolito polimérico ideal consiste en encontrar la combinación correcta entre sus propiedades químicas y físicas. En este proyecto, además, se pretende desarrollar electrolitos respetuosos con el medio ambiente, sustituyendo el uso de disolventes convencionales como propilencarbonato, por disolventes “verdes” como líquidos iónicos.

La construcción de dispositivos electrocrómicos puede realizarse siguiendo distintas aproximaciones. En todos los diseños el electrodo de trabajo debe estar en contacto con la capa de material electrocrómico, así al aplicar el potencial adecuado el cambio de color tiene lugar. El contraelectrodo almacena las especies iónicas que no están en el electrodo de trabajo, mientras que un electrolito adecuado permite la conductividad iónica entre los electrodos. [3]

El método convencional de fabricación de dispositivos electrocrómicos es siguiendo la configuración tipo 'sándwich' o en paralelo, donde cada componente está situado uno sobre otro. El flujo eléctrico en este tipo de sistemas permite un cambio de color homogéneo. Para superar algunas de las limitaciones que supone este tipo de configuración, la aproximación coplanar, donde los electrodos están situados de manera adyacente permite la construcción de dispositivos más eficientes. Además, esta aproximación ofrece un proceso de fabricación más económico, ya que evita el uso de electrodos transparente, a menudo de elevado coste. Por otro lado, abre la posibilidad de escoger una mayor variedad de materiales ya que la necesidad de un electrodo transparente desaparece (Figura 3). [4, 12]



**FIGURA 3.** Distintas aproximaciones en el diseño de dispositivos electrocrómicos. a) Configuración en paralelo. Los electrodos se orientan uno frente a otro. b) Configuración coplanar. Los electrodos se encuentran situados de manera adyacente.

En este sentido, el presente proyecto de Tesis se basa en el diseño de sistemas electrocrómicos para la fabricación de dispositivos inteligentes que trabajen a potenciales bajos. Los materiales electrocrómicos orgánicos permitirán modular las propiedades redox mientras que las diferentes formulaciones de electrolitos, en estado sólido-gel, utilizando disolventes y materiales respetuosos con el medio ambiente, dotarán al sistema una elevada conductividad iónica. Finalmente, se prestará especial atención al establecimiento del método de producción más adecuado y rentable para la fabricación masiva de dispositivos electrocrómicos.

## 2. OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal el diseño, prototipaje y fabricación de dispositivos electrocrómicos sostenibles y operativos a pequeños voltajes. Para lograr dicho objetivo principal, previamente se tendrán que alcanzar los siguientes objetivos parciales:

- Objetivo 1. Estudio de las propiedades electro-ópticas y determinación de los mecanismos de interconversión entre los estados ON (coloreado) y OFF (no coloreado) de sistemas electrocrómicos basados en polímeros redox y en moléculas orgánicas.
- Objetivo 2. Diseño de nuevos electrolitos respetuosos con el medio ambiente en estado sólido-gel, para la fabricación de dispositivos electrocrómicos.
- Objetivo 3. Preparación y caracterización de las propiedades electrocrómicas de materiales electrocrómicos compatibles con técnicas serigráficas.
- Objetivo 4. Construcción de dispositivos electrocrómicos.

### 3. PLAN DE TRABAJO Y METODOLOGÍA

A continuación, se describe el plan de trabajo a seguir para cada uno de los objetivos parciales previamente definidos, así como la metodología a utilizar para lograr alcanzarlos.

a) **Objetivo 1. Estudio de las propiedades electro-ópticas y determinación de los mecanismos de interconversión entre los estados (ON, coloreado) y OFF (no coloreado) de sistemas electrocrómicos basados en polímeros redox y en moléculas orgánicas**

- **Tarea 1. Estudio de las propiedades físico-químicas de electrocromos basados en polímeros redox**

Esta tarea incluye la caracterización química, óptica y redox de electrocromos orgánicos del tipo-III basado en polímeros conjugados como el poli(3,4-etilendioxitiofeno), dadas sus excelentes propiedades electrocrómicas (tiempos de respuesta bajos, gran resistencia a la fatiga, bajos potenciales redox y modulación de sus propiedades electrocrómicas por modificación de su estructura) (Figura 4). Las propiedades redox se determinarán mediante el uso de voltamperometría cíclica, electrólisis a potencial controlado, mientras que las propiedades ópticas se establecerán principalmente mediante espectroscopía UV-visible. Finalmente, se determinarán los mecanismos de interconversión, y la resistencia a la fatiga de estos compuestos en disolución mediante técnicas de espectroelectroquímica.

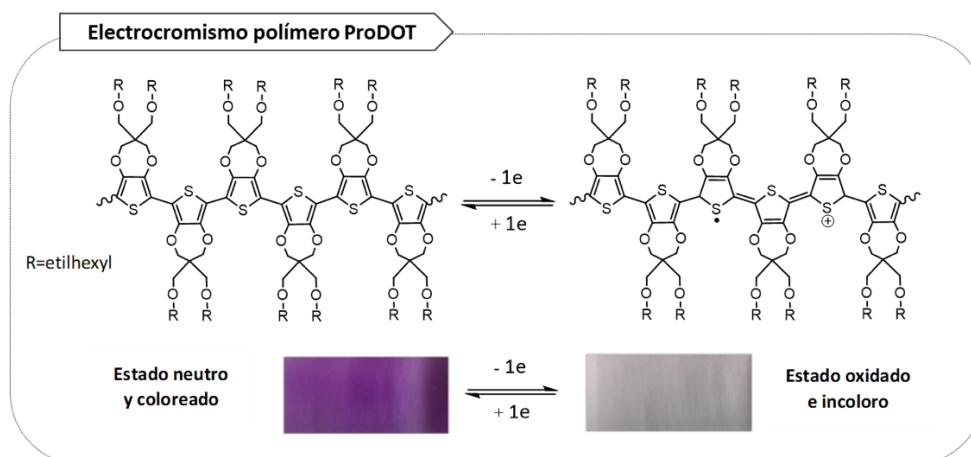
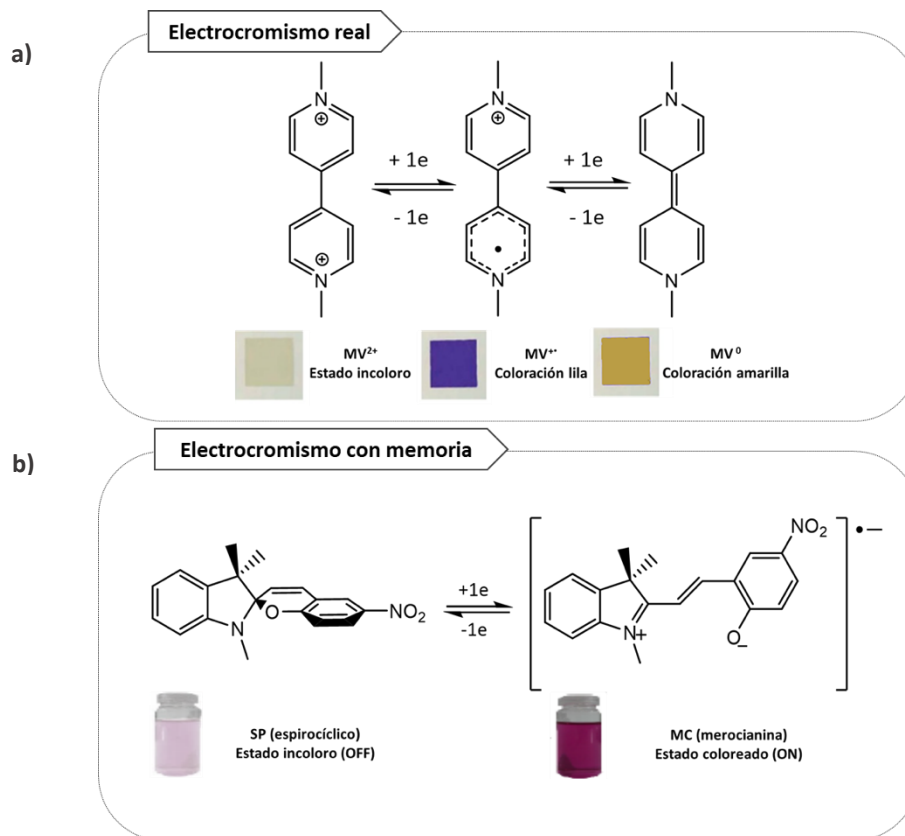


FIGURA 4. Electrocromismo del compuesto poli(3,4-propilendioxitiofeno)bis(oxietilhexil).

- **Tarea 2. Estudio de las propiedades físico-químicas de electrocromos orgánicos**

El uso de moléculas orgánicas como sistemas electrocrómicos es una buena aproximación para el diseño de nuevos materiales y tintas electrocrómicas. La mayoría de los compuestos orgánicos toman color en la transferencia electrónica. Se clasifican en dos familias en función del tipo de electrocromismo que muestran: “Electrocromismo real” o “Electrocromismo con memoria” (Figura 5). Para compuestos que presentan “Electrocromismo real” el cambio de coloración no implica un cambio estructural. En etapas iniciales se estudiarán sistemas simples como dimetiltereftalato (DMT) o el dicloruro de metilviológeno (MV) seguido del estudio de compuestos más sofisticados. Los potenciales redox podrán ser modificados introduciendo un grupo electrodonador o aceptor en la estructura de los compuestos orgánicos. En el caso de los “sistemas electrocrómicos con memoria”, éstos no vuelven a su estado inicial tras haber

aplicado el potencial redox adecuado. Dentro de este grupo de sistemas electrocrómicos, se estudiarán los ditieniletenos (DTE), [13] compuestos espiropiranos [14,15], y los interruptores fluorescentes zwitteriónicos. [16] Para la caracterización óptica y electroquímica de los materiales se seguirá la misma metodología que en el caso de los electrocromos basados en polímeros redox.



**FIGURA 5.** Esquema electrocromismo real y electrocromismo con memoria. a) El electrocromismo viene dado por el nuevo estado de oxidación de la especie formada. b) La coloración viene dada por un cambio en la estructura a causa de la formación de un nuevo enlace C-C.

**b) Objetivo 2. Diseño de nuevos electrolitos respetuosos con el medio ambiente en estado sólido-gel, para la fabricación de dispositivos electrocrómicos.**

- **Tarea 3. Formulación de nuevos electrolitos respetuosos con el medioambiente**

La obtención de la composición idónea del electrolito es clave a la hora de garantizar el correcto funcionamiento de los dispositivos a fabricar. Por tanto, la tarea 3 se centrará en diseño de la formulación adecuada del electrolito. Los electrolitos en estado sólido-gel son de gran interés a nivel tecnológico e idóneos para la construcción de dispositivos dadas sus propiedades como facilidad para formar finas capas y manipulación, estabilidad, flexibilidad, transparencia y mejor conductividad iónica que los electrolitos sólidos. Por otro lado, vencen problemas asociados al uso de electrolitos líquidos como fugas, corrosión, portabilidad o dificultad de manipulación. Para ello, el presente proyecto pretende desarrollar distintas formulaciones de electrolitos sólido-gel de dos naturalezas distintas, acuosos y no acuosos para poder

compatibilizarlo con cualquier tipo de sistema electrocrómico. Los electrolitos acuosos consisten en sales disueltas dentro de una matriz polimérica basada en macromoléculas naturales como agar, celulosa o quitosano principalmente. En el caso de los electrolitos no acuosos, se utilizarán polímeros polares como PEG, PEO, PVA, PMMA o PVdF-HFP, con sales iónicas o líquidos iónicos que se encuentren disociados en la red polimérica, así como un disolvente orgánico respetuoso con el medio ambiente que actuará como agente plastificante. En concreto, el presente proyecto de tesis incluye principalmente el desarrollo de electrolitos acuosos y orgánicos en estado sólido-gel acuosos basados en macromoléculas biocompatibles (celulosa, xantán y gelatina) y polímeros conductores iónicos y “disolventes verdes” (líquidos iónicos (LI)), respectivamente.

- **Tarea 4. Determinación de las propiedades físico-químicas de los electrolitos formulados**

El correcto funcionamiento de los dispositivos electrocrómicos requiere una conductividad iónica comprendida entre los valores de  $10^{-3}\text{S/cm}$  y  $10^{-4}\text{S/cm}$  [8]. De este modo, se determinará la conductividad iónica de cada electrolito mediante Espectroscopia de Impedancia. Por Voltamperometría Cíclica se determinará la ventana electroquímica y el rango de potenciales en el cual el dispositivo electrocrómico podrá trabajar.

- **Tarea 5. Estudio de la morfología de los electrolitos formulados**

La morfología de los electrolitos condiciona el transporte iónico, y en último término la operatividad del dispositivo. Así, se determinará su morfología superficial por SEM (microscopía electrónica de barrido) y mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) se analizará cómo afecta el cambio en la formulación de los electrolitos a su grado de amorfismo.

**c) Objetivo 3: Síntesis y caracterización de las propiedades físico-químicas de materiales electrocrómicos compatibles con técnicas serigráficas.**

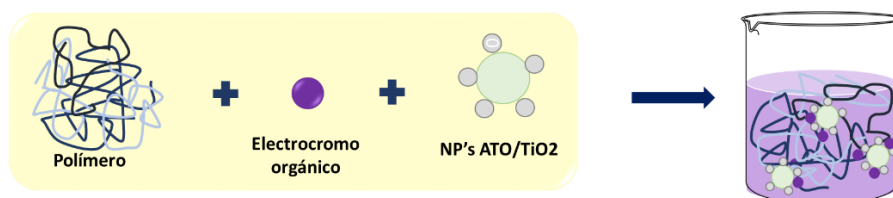
La manipulación y preparación de capas de materiales electrocrómicos en disolución durante la fabricación de dispositivos presentan grandes limitaciones y condicionan la producción de los mismos a gran escala. En este proyecto se proponen dos aproximaciones que permiten superar estas limitaciones mediante la obtención de dos tipos de materiales electrocrómicos (pastas o nanomateriales compuestos y ionogel) que presenten propiedades físicas adecuadas (elevada viscosidad) para ser serigrafiados (Figura 6).



**FIGURA 6.** Procedimiento de impresión por serigrafía.

- **Tarea 6. Síntesis y caracterización de nanomateriales compuestos (o pastas) electrocrómicos.**

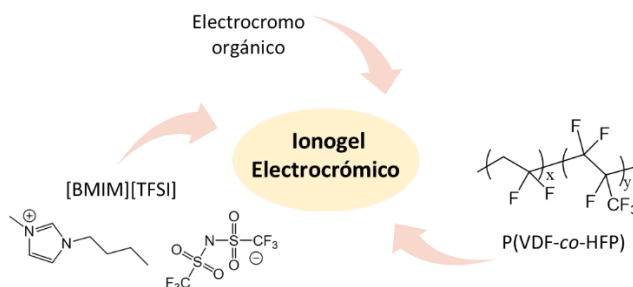
Esta tarea incluye el desarrollo de distintas formulaciones basadas en moléculas electrocrómicas adsorbidas sobre nanopartículas conductoras de ATO/TiO<sub>2</sub> y dispersadas en un medio de elevada viscosidad e inerte (Figura 7). Esta nueva formulación permitiría la fabricación de dispositivos mediante técnicas serigráficas además de aportar otra serie de ventajas como la mejora del contraste de color. Esta aproximación puede ser fácilmente escalable a otros compuestos electrocrómicos orgánicos y permitiría su fácil aplicación en capas en la construcción de dispositivos. El comportamiento electrocrómico del material será estudiado por voltamperometría cíclica, medidas cronoamperométricas a potencial controlado y espectroelectroquímica UV-vis. La morfología y composición de las pastas se determinará mediante SEM, perfilometría y EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X). Finalmente, la dispersión y los tamaños de las nanopartículas electrocrómicas conductoras se determinará por DLS (dispersión dinámica de luz).



**FIGURA 7.** Esquema preparación de pastas electrocrómicas.

- **Tarea 7. Formulación de materiales electrocrómicos basados en Ionogeles (IG)**

Los ionogeles (IG) son composites de líquidos iónicos (LI) en una matriz polimérica. El propósito de esta tarea es modificar los IG con compuestos electrocrómicos orgánicos estudiados previamente en disolución (tareas 1 y 2) (Figura 8). Este tipo de material presenta una elevada conductividad iónica actuando de este modo como electrolito y material electrocrómico al mismo tiempo, lo que mejoraría la simplicidad en el proceso de fabricación. Los IG electrocrómicos permitirían el diseño de manera versátil de dispositivos electrocrómicos flexibles y elásticos mediante técnicas de fabricación sencillas y rápidas como la serigrafía o *spin coating*.

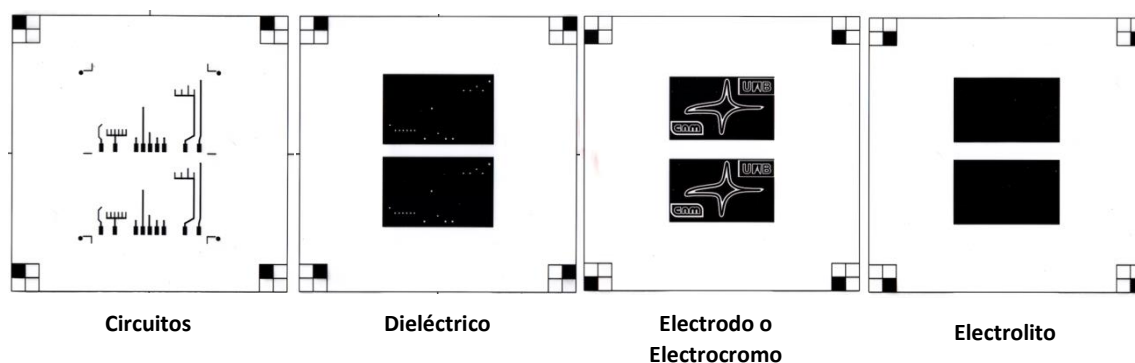


**FIGURA 8.** Componentes para la preparación de ionogeles electrocrómicos.

#### d) Objetivo 4: Construcción de dispositivos electrocrómicos

- **Tarea 8. Fabricación y prototipaje de dispositivos electrocrómicos**

El propósito de esta tarea es diseñar y fabricar dispositivos electrocrómicos, garantizando la mayor simplicidad posible durante el proceso de fabricación, atendiendo a la variedad de materiales implicados y a las posibilidades de escalado del proceso. Se desarrollarán distintos diseños y se estudiará su comportamiento en función de factores geométricos y de configuración, y no sólo de las propiedades de los materiales (Figura 9). Un ejemplo es la disposición de los electrodos coplanares *versus* paralelos. Entre las técnicas de fabricación disponibles en el IMB-CNM-CSIC, el trabajo se centrará en la serigrafía, una técnica de impresión que permite la estampación de diseños de alta resolución, de manera reproducible, económica y a gran escala. La reproducibilidad del proceso de fabricación y la operatividad de los dispositivos, se demostrará mediante el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas analizado por técnicas espectroelectroquímicas.



**FIGURA 9.** Diseño preliminar de pantallas para la fabricación de dispositivos electrocrómicos mediante técnicas de impresión serigráficas siguiendo la configuración coplanar.

#### 4. CRONOGRAMA

| Objetivo específico | Tarea | 1ª Anualidad |    |    | 2ª Anualidad |    |    | 3ª Anualidad |    |                 |
|---------------------|-------|--------------|----|----|--------------|----|----|--------------|----|-----------------|
|                     |       | Q1           | Q2 | Q3 | Q1           | Q2 | Q3 | Q1           | Q2 | Q3 <sup>a</sup> |
| 1                   | 1     | X            | X  | X  | X            | X  |    |              |    |                 |
|                     | 2     | X            | X  | X  | X            | X  |    |              |    |                 |
| 2                   | 3     |              | X  | X  | X            | X  | X  |              |    |                 |
|                     | 4     |              | X  | X  | X            | X  | X  |              |    |                 |
|                     | 5     |              | X  | X  | X            | X  | X  |              |    |                 |
| 3                   | 6     |              |    | X  | X            | X  | X  | X            |    |                 |
|                     | 7     |              |    | X  | X            | X  | X  | X            |    |                 |
| 4                   | 8     |              |    |    |              |    | X  | X            | X  | X               |

<sup>a</sup> Escritura de la Tesis Doctoral

## 5. IMPACTO ESPERADO DE LOS RESULTADOS

Este proyecto persigue establecer un método de fabricación de sistemas electrocrómicos efectivo, sostenible, reproducible y escalable que pueda dar respuesta a la creciente demanda de dispositivos inteligentes y electrocrómicos. La implantación de un proceso de fabricación masivo y simple disminuiría el coste del producto final. Además, establecer un protocolo de formulación de materiales electrocrómicos de distinta naturaleza, con distintas propiedades físico-químicas y ópticas, abriría la posibilidad de orientar el dispositivo electrocromico a distintas aplicaciones (pantallas, tejidos, etiquetas...) o nuevos mercados como por ejemplo en sensores *wearables*.

### REFERENCIAS

- [1] Rowley, N. M.; Mortimer, R. J. 'New Electrochromic Materials'. **2002**, *85*, 243–262.
- [2] Eh, A. L.; Ming, W.; Cheng, X.; Magdassi, S. 'Recent Advances in Flexible Electrochromic Devices: Prerequisites, Challenges, and Prospects'. *Energy Technology* **2018**, *138602*, 33–45.
- [3] D. R. . M. Mortimer, R. J.; Rosseinsky, 'Electrochromic materials and devices'. **2015**.
- [4] K. Bange and T. Gambke, 'Electrochromic Materials for optical switching devices', *Adv. Mater.*, **1990**, *2*, 10-16,
- [5] A. L. Dyer, E. J. Thompson, and J. R. Reynolds, 'Completing the color palette with spray-processable polymer electrochromics', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 1787–1795.
- [6] C. M. Amb, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, 'Navigating the color palette of solution-processable electrochromic polymers', *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 397–415.
- [7] J. Jensen, M. Hçsel, A. L. Dyer, F. C. Krebs, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2073–2090
- [8] J.-M. Winand and J. Depireux, 'Measurement of Ionic Conductivity in Solid Electrolytes', *Europhys. Lett.*, **8**, 447–452, **2007**.
- [9] Thakur, V. K.; Ding, G.; Ma, J.; Lee, P. S.; Lu, X. 'Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications'. *Adv. Mat.* **2012**, 4071–4096.
- [10] Singh, V. K.; Singh, R. K. 'Development of Ion Conducting Polymer Gel PVdF-HFP, BMIMTFSI Ionic Liquid'. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 7305–7318.
- [11] Jensen, J.; Krebs, F. C. 'From the Bottom Up. Flexible Solid State Electrochromic Devices'. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7231–7234.
- [12] J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar, and J. H. Wagenknecht, 'Printed, flexible electrochromic displays using interdigitated electrodes'. *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells.* **1999**, *56*, 395-418.
- [13] Guirado G., Coudret C., Hliwa M. and Launay J.. 'Understanding Electrochromic Processes Initiated by Dithienylcyclopentene Cation-Radicals'. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17445–17459.
- [14] Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184
- [15] Zhi, J. F.; Baba, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J photochem. and Photobia. A* **1995**, *92*, 91.
- [16] Villabona M., Benet M., Mena S., Rabiñ O., Al-Kaysi., Hernando J. and Guirado G. 'Multistimuli-Responsive Fluorescent Switches Based on Spirocyclic Meisenheimer Compounds: Smart Molecules for the Design of Optical Probes and Electrochromic Materials. *J. Org. Chem.*, Just Accepted, **2018**.