

Dispositivos electrocrómicos orgánicos

Javier Padilla y Toribio Fernández Otero*

Resumen: El electrocromismo es la capacidad de un material para cambiar continua y reversiblemente su color por medio de una reacción electroquímica. En el presente artículo se describen las aplicaciones más relevantes desarrolladas en base a estos materiales, el proceso de cambio de color, los principales materiales orgánicos electrocrómicos (polímeros conductores) y el proceso de ensamblado de los dispositivos. Se discuten asimismo las limitaciones y perspectivas de esta tecnología en un futuro próximo, tanto en el campo de la generación de imagen como en el de la domótica.

Palabras clave: electrocromismo, polímeros conductores, sistemas duales, dispositivos en estado sólido, transmisión variable.

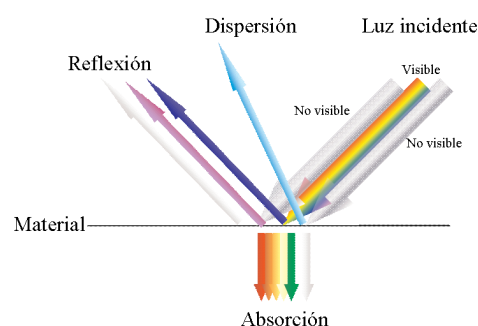
Abstract: Electrochromism is defined as the ability of a material to reversibly and continuously change its colour by means of an electrochemical reaction. In the present article the most relevant applications of these materials are described, together with the colour change process, the most widely employed organic electrochromic materials (conducting polymers) and the device assembling process. Limitations and perspectives of this technology in a near future are also discussed, in the fields of image generation as well as domotics.

Keywords: Electrochromism, conducting polymers, dual systems, solid state device, variable transmission.

1. Color y Electrocromismo

El color, como la Real Academia de la Lengua lo define en dos de sus acepciones, es la "sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda" y la "propiedad de la luz transmitida, reflejada o emitida por un objeto, que depende de su longitud de onda". Es, por lo tanto, una percepción subjetiva de un fenómeno físico objetivo. Dentro del espectro de radiación electromagnética el ojo humano es sensible al rango de longitudes de onda comprendido entre 350 y 850 nm., lo que llamamos el espectro visible. Cuando un haz de luz incide sobre un material ciertas longitudes de onda son absorbidas y otras reflejadas; si ninguna de las longitudes de onda absorbidas está dentro del rango del visible, no percibimos ningún cambio y el material nos resulta transparente, mientras que si se producen absorciones dentro del rango visible, se genera la sensación de color. La absorción está determinada por la configuración electrónica del material, concepto que será tratado con más profundidad más adelante. El color que de una determinada sustancia química percibimos es el resultado de las longitudes de onda que no son absorbidas (figura 1).

El electrocromismo está definido como la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial.^[1] La aplicación de un potencial eléctrico adecuado (anódico o catódico) al material, en presencia de un electrolito, induce el paso de una corriente por el dispositivo con extracción ó inserción de electrones



Espectro visible 350 nm-850 nm

Figura 1. Cuando radiación electromagnética cuya longitud de onda comprende entre 350 y 850 nm (rango perceptible por el ojo humano) incide sobre un material, el color que percibimos se corresponde con las longitudes de onda que no son absorbidas.

(oxidación ó reducción), modificando la estructura electrónica del material, generando nuevos niveles energéticos electrónicos desocupados u ocupados, respectivamente, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincida con el hueco o gap entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas, y por lo tanto, modificando el color del material.

2. Aplicaciones: desde el papel electrónico al ahorro energético

Las posibles aplicaciones de los materiales con estas características comprenden cualquier dispositivo de creación de imágenes, dinámicas o estáticas, y la modulación del color en sistemas de visión. En el campo de la creación de imagen dinámica existen tecnologías maduras, como pueden ser la generación en tubo de rayos catódicos ó el empleo de cristales líquidos, plasma o de diodos emisores de luz (inorgánicos-LEDs, orgánicos-OLEDs, o poliméricos-PLEDs), frente a las cuales la tecnología electrocrómica aún no es capaz de competir, principalmente por la baja velocidad de refresco (velocidad del cambio de color requerida) y por la corta vida media (entendida como el número de ciclos de cambio de color que



J. Padilla

T. F. Otero

Universidad Politécnica de Cartagena, Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, Aulario General II, Campus Alfonso XIII, 30204, Cartagena.

C-e: javier.padilla@upct.es, toribio.fotero@upct.es

Recibido: 28/02/2007. Aceptado: 25/04/2007.

Dispositivos electrocrómicos orgánicos

son capaces de soportar) de estos nuevos materiales, si bien el avance, en ambas propiedades, está siendo muy rápido en los últimos años. Otras aplicaciones en las que el cambio de color requiere velocidades y vidas medias menores, están siendo explotadas comercialmente. Quizá la aplicación más relevante comercialmente sea el papel electrónico, habiendo sido ya desarrolladas aplicaciones en pantallas de relojes, tarjetas de crédito o marcadores de precios (figura 2).



Figura 2. (De izquierda a derecha) Primer dispositivo de pantalla enrollable, de Polymer Vision Inc.; tarjeta de crédito inteligente, de AVESIO; reloj basado en la tecnología NANO-CHROMICS® de NTERA Ltd., y edición limitada del modelo SPECTRUM de SEIKO.

Sin embargo, donde las aportaciones del electrocromismo son más significativas es en el campo de la modulación de color en dispositivos ópticos, hasta ahora controlados por sistemas lentos, termocromismo, o con poca capacidad de control por parte del usuario final, fotocromismo. El interés generado por este tipo de dispositivos en el campo de la domótica y la arquitectura ecológica proviene de la capacidad de control del estado de iluminación de los habitáculos así como de su mejora en el rendimiento energético de la construcción. Algunos estudios estiman que el uso de ventanas electrocrómicas en edificios podría representar un ahorro energético de entre el 30–40 % en refrigeración.^[3]

Simultáneamente, espejos retrovisores capaces de modificar la absorción de destellos provenientes de otros vehículos, o lentes capaces de modular su color permitiendo en todo momento el confort visual del usuario, tanto en actividades deportivas, como laborales o militares, vienen siendo desarrollados con éxito basándose en este concepto.



Figura 3. El Ferrari Superamerica cuenta con un techo solar electrocrómico. Los espejos retrovisores antideslumbramiento de Gentex Co. se encuentran en distintos modelos de automóviles. Varias firmas han desarrollado soluciones arquitectónicas electrocrómicas, como este techo de Sage Inc.

Electrocromismo de transmisión variable

La definición más amplia de un dispositivo electrocrómico es la de un dispositivo capaz de controlar mediante una o varias reacciones electroquímicas reversibles la cantidad de luz que pasa a su través en diferentes rangos de longitudes de onda. Habitualmente se denomina dispositivo electrocrómico al que presenta cambios de absorción perceptibles por el ojo humano.^[1] Esta concepción, incorrecta en términos estrictos,

deberá ampliarse en un futuro próximo, puesto que se están desarrollando dispositivos capaces de modular su absorción en el rango infrarrojo o ultravioleta.^[2] La extensión de la absorción a nuevas longitudes de onda permitirá desarrollar aplicaciones en el campo de la protección antirradiar o escudos frente a radiación electromagnética (ondas de radio y de telecomunicaciones).

Los dispositivos de transmisión variable se encuentran en un punto intermedio entre estos dos grupos (figura 4). Son dispositivos concebidos para permitir la variación controlada de la absorción entre un estado, generalmente lo más transparente posible, y diversos estados de absorción creciente.

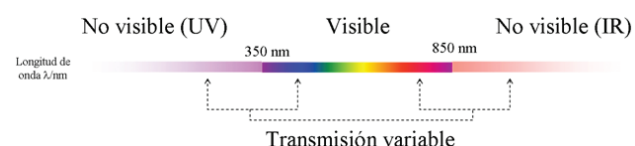


Figura 4. Existen distintos tipos de electrocromismo en función de las longitudes de onda en la que se produzcan las absorciones: Visible (entre 350–850 nm), no visible (fuera de este rango) y de transmisión variable. Éste último se sitúa entre los dos grupos anteriores: uno de los estados de color es no visible (transparente) mientras que otro es visible (absorbente).

Los requerimientos en cuanto a variación óptica del dispositivo dependerán de la aplicación deseada; visores, gafas o espejos retrovisores antirreflectantes necesitarán una disminución de la transmisión hasta el nivel deseado, pero permitiendo en todo momento la visión a través de ellos, mientras que para ventanas inteligentes integradas en edificios, automóviles o invernaderos, puede ser deseable un estado completamente absorbente, por razones de privacidad o de ahorro energético.



Figura 5. (superior) Dispositivo electrocrómico flexible de transmisión variable integrado en un sistema de visión desarrollado por los grupos del Pr. G.A. Sotzing (Institute of Materials Science, UCONN) y Pr. T.F. Otero (Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, UPCT) (inferior) Ventana inteligente desarrollada por la compañía SAGE.

La capacidad de absorción de un material se cuantifica a través de la absorbancia, magnitud definida para una determinada longitud de onda como

$$A = -\log(I_f/I_i) \quad (1)$$

Siendo I_i la intensidad de la radiación electromagnética con la longitud de onda considerada, que incide sobre el material, y I_f la intensidad de esa radiación después de atravesarlo, como

se muestra en la figura siguiente. Magnitudes derivadas de ésta son la transmitancia $T=10^{-A}$, medida de la cantidad de luz que transmite el material, y el contraste, ΔT , diferencia de transmitancia entre dos estados de un mismo material.

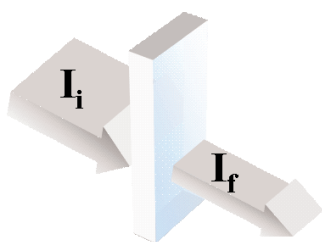


Figura 6. Una radiación electromagnética de intensidad inicial I_i incide sobre el material. Una vez atravesado, la intensidad resultante disminuye hasta un valor de I_f . La absorbancia del material, A , se define como $A=-\log(I_f/I_i)$.

Por lo tanto los materiales que sean candidatos para su utilización en dispositivos de transmisión variable deberán tener la capacidad de variar desde un estado de absorbancia significativa (bien sea en estado oxidado o reducido) dentro del rango del visible, hasta otro cuya absorbancia dentro de este rango sea lo mínima posible.

3. Materiales electrocrómicos

Dos tipos de materiales han sido utilizados mayoritariamente en aplicaciones electrocrómicas: los óxidos de metales de transición (inorgánicos) y los polímeros conductores (orgánicos). Entre los primeros destacan por su uso mayoritario el trióxido de Wolframio (WO_3)^[4-6] ó el pentóxido de Vanadio (V_2O_5).^[7, 8] Las limitaciones de estos sistemas vienen motivadas por las velocidades de cambio de color, los altos potenciales necesarios para completar el proceso, y las dificultades en el procesamiento y deposición de los materiales. Las ventajas que presentan los polímeros conductores frente a estos materiales inorgánicos son una amplia capacidad de ajuste del color, facilidad de procesado y deposición, funcionamiento a bajos potenciales y una extraordinaria capacidad de modificación de las estructuras químicas,^[9] generando un abanico de posibilidades en el cambio de color ajustable a cada necesidad concreta y en constante actualización.

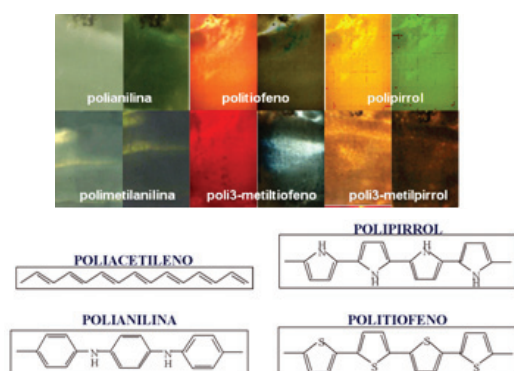


Figura 7. (Superior) Electrocromismo (polímero neutro a la izquierda, oxidado a la derecha) de distintos polímeros conductores: polianilina, polimetilanilina, politiofeno, poli-3-metiltiofeno, polipirrol y poli-3-metilpirrol. (Inferior) Estructura química de varios polímeros conductores: poliacetileno, polianilina, polipirrol y politiofeno.

Asimismo, las propiedades mecánicas de los polímeros pueden permitir la creación de nuevas generaciones de dispositivos flexibles. Recientemente, Reynolds *et al.* describieron la construcción del primer dispositivo electrocrómico completamente plástico, constituyendo una primera prueba de su posible aplicación.^[10]

Polímeros conductores. ¿Por qué cambian de color?

La característica principal de los polímeros conductores es la existencia de enlaces de carbono-carbono simples y dobles alternados a lo largo de las cadenas poliméricas.

La configuración de los enlaces moleculares carbono-carbono dobles a lo largo de las cadenas está formada por enlaces tipo σ , estables energéticamente hablando en los que los electrones están muy localizados, y enlaces de tipo π , mucho menos estables, como es sabido, y con posibilidad de deslocalización. La cadena polimérica, formada por n átomos de carbono, puede ser tratada, desde un punto de vista teórico, mediante la teoría de bandas propia de los metales. A pesar de no contar con una estructura cristalina, los niveles energéticos de los electrones en una cadena polimérica pueden ser representados mediante diagramas de bandas, análogos al caso de semiconductores inorgánicos tradicionales, definiendo de esta manera un hueco o gap energético entre la banda de valencia y de conducción. El proceso de "dopado" se genera por la inserción de átomos ajenos en la estructura cristalina en el caso de semiconductores inorgánicos. En las cadenas poliméricas conductoras, es la oxidación o reducción del material lo que permite la creación de niveles energéticos intermedios dentro del gap de energía, modificando de esta manera las propiedades del material. Centrándonos exclusivamente en las propiedades ópticas, el rango de frecuencias de la radiación que son absorbidas por el material en estado neutro viene determinado por el valor de dicho gap energético. El efecto del dopado (oxidación electroquímica en el caso de polímeros conductores) es el de crear estados intermedios de energía accesibles, reduciendo la energía necesaria (o lo que es lo mismo aumentando la longitud de onda, en el caso de radiación electromagnética, recordemos que $E=hc/\lambda$ ¹) para que una determinada radiación pueda ser absorbida: la radiación absorbida se desplaza a un rango de longitudes de onda mayores.

La creación de estos nuevos niveles energéticos viene motivada por el proceso de oxidación, mediante la extracción de electrones de la banda de valencia. La reacción reversible de oxidación de una película de polímero conductor (CP) en presencia de un electrolito constituido por un disolvente (H_2O) y una sal, se suele representar en la literatura como:



Cadenas neutras

Cadenas oxidadas

La reacción de oxidación ocurre a través de pasos consecutivos con pérdida de un electrón por paso, con entrada de un contraión (A^-) desde la disolución. Una cadena polimérica se oxida a través de n pasos consecutivos, pudiéndose establecer un equilibrio en cada paso, en los que se irán formando, al

¹ E = Energía, h = Constante de Planck, c = Velocidad de la Luz, λ = Longitud de onda

Dispositivos electrocrómicos orgánicos

aumentar el potencial, los sucesivos compuestos: CP, $(CP^+)A^-$, $(CP^{2+})A_2^-$, $(CP^{3+})A_3^-$, $(CP^{4+})A_4^-$, $(CP^{5+})A_5^-$, $(CP^{6+})A_6^-$,..., $(CP^{n+})A_n^-$, en los que CP representa la cadena del polímero conductor y A^- el anión que compensa la carga positiva sobre la cadena. La cadena neutra de polímero conductor tiene una distribución de los dobles enlaces diferente de las que tiene un radical catión (polarón en la nomenclatura física), formándose una nueva estructura conjugada, por lo tanto conductora electrónica, a lo largo de varias (de 3 a 6) unidades monoméricas. La reorganización de los enlaces origina movimientos conformacionales al pasar de una estructura con rotación libre entre unidades monoméricas (con muchas posibles conformaciones) a una estructura plana. Otra característica de los polímeros conductores, como en todos los materiales poliméricos, es que las longitudes de las cadenas susceptibles de ser oxidadas no son todas iguales: tiene una distribución maxwelliana. Los niveles electrónicos enlazantes y antienlazantes, la anchura del gap y la energía de los niveles polarónicos y bipolarónicos varía ligeramente de unas cadenas a otras con distinta longitud: de esta manera, las bandas de absorción polarónicas o bipolarónicas son muy anchas, incluyendo varios cientos de nm.

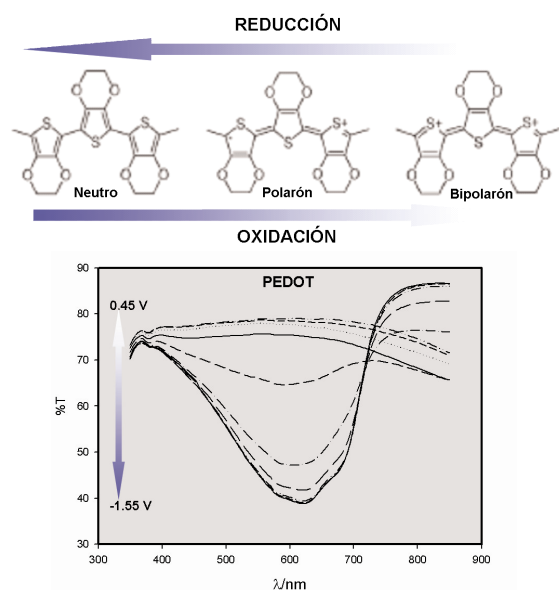


Figura 8. (*Superior*) Cambios en la estructura química del PEDOT (polietilendioxitiofeno) durante la oxidación o reducción del material, con la formación de polarones y bipolarones. (*Inferior*) Ajuste gradual y reversible del espectro de transmisión del PEDOT en función del potencial (grado de oxidación) aplicado (potencial referido al electrodo de referencia Ag/Ag^+ , 0.456 vs. NHE).

Cuando la concentración de radicales cationes a lo largo de la cadena polimérica es elevada, al extraer un nuevo electrón dos radicales-cationes se recombinan para dar un dicatión (bipolarón en la nomenclatura física). Los polarones y bipolarones generan nuevas bandas electrónicas (desocupadas) entre la banda de valencia y la de conducción. Los polarones y bipolarones que se van generando dentro de la película polimérica son los cromóforos cuya concentración nos dará la absorbancia mediante la ecuación de Lambert-Beer. El aumento progresivo de su concentración con la oxidación hace que el material vaya cambiando de color de forma continua con el grado de oxidación del polímero: la población de las bandas, el número de orbitales, está controlado por el número de elec-

trones que hemos extraído. Al ser la reacción electroquímica reversible podremos ajustar infinitesimalmente el grado de oxidación y por lo tanto la absorción del material.

La figura siguiente muestra las estructuras químicas del polietilendioxitiofeno (PEDOT) en el proceso de oxidación, junto con la creación de los niveles electrónicos asociados. Las diferentes transiciones electrónicas permitidas entre estos nuevos niveles del polímero oxidado corresponden a longitudes de onda diferentes de las que tiene el polímero reducido, por lo tanto modificando el espectro de absorción que presenta el material.

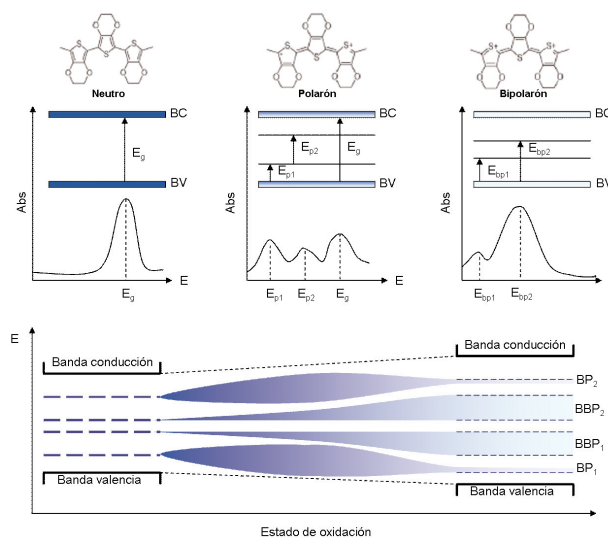


Figura 9. Estructuras químicas, espectros UV-Vis y niveles electrónicos (modelo de bandas) del polietilendioxitiofeno (PEDOT) en el proceso de oxidación. Al arrancar electrones, creamos nuevos niveles vacíos, y por lo tanto nuevas transiciones electrónicas posibles (determinadas por las reglas de exclusión), indicadas con flechas en el diagrama. Una mayor oxidación aumenta la población (anchura) de las bandas polarónicas (BP), permitiendo a su vez el inicio del proceso de creación de bipolarones a partir de dos polarones, cuando el número de éstos últimos a lo largo de la cadena es suficientemente elevado. La población relativa de bandas polarónicas (BP) y bipolarónicas (BBP) viene determinada por el grado de oxidación y por el propio material. Notación utilizada: E_g : gap energético, diferencia de energía entre banda de valencia y banda de conducción. E_{p1} : nivel energético polarónico enlazante. E_{p2} : nivel energético polarónico antienlazante. E_{bp1} : nivel energético bipolarónico enlazante. E_{bp2} : nivel energético bipolarónico antienlazante. BP_i : banda energética polarónica. BBP_i : banda energética bipolarónica.

Dos tipos de polímeros para aplicaciones de transmisión variable

Como hemos visto, el efecto de la oxidación es la creación de bandas energéticas intermedias dentro del gap, por lo tanto disminuyendo la energía a la que la radiación electromagnética incidente puede ser absorbida. Teniendo en cuenta estas observaciones, se deduce que habrá dos tipos de materiales transparentes, es decir que absorban fuera del visible y susceptibles de originar por oxidación o por reducción nuevos niveles capaces de absorber en el visible y generar dispositivos de transmisión variable: materiales que en uno de sus estados de oxidación absorben sólo en el UV y materiales que absorben solo en el IR. Puesto que el espectro de luz visible comprende las longitudes de onda entre 350 nm y 850 nm (3.55 eV y 1.46 eV), materiales que en alguno de sus estados de oxidación tengan tanto un gap energético mayor que 3.55

eV, como inferior a 1.46 eV, tendrían sus espectros de absorción fuera del visible, resultando transparentes al ojo humano. Diversos polímeros con características muy próximas a éstas han sido desarrollados en los últimos años.^[11] A los primeros, con gaps energéticos en sus estados neutros alrededor de 3 eV, se les denomina polímeros de alto gap de energía y a los segundos, con gaps cercanos a 1 eV, polímeros de bajo gap de energía. Puesto que el efecto de la oxidación de un polímero es la de desplazar el espectro de absorción a longitudes de onda mayores, y el efecto de la reducción es el contrario, los polímeros de alto gap de energía absorberán en el visible en su estado oxidado (coloración anódica), mientras que los de bajo gap energético lo harán en su estado reducido (coloración catódica). Esto puede aprovecharse, como veremos más adelante, para incluir dos polímeros complementarios en un mismo dispositivo y aumentar el rendimiento del dispositivo, en los denominados sistemas duales.

Buscando el mayor contraste posible

Los primeros estudios de electrocromismo de polímeros conductores se centraron en el polipirrol^[12] y polianilina.^[13] El punto de inflexión histórica fue marcado por el desarrollo del PEDOT (polietilendioxitiofeno),^[14] polímero de bajo gap energético empleado en múltiples aplicaciones^[15] y que ópticamente tiene la ventaja de presentar una transparencia muy alta en su estado oxidado frente a un azul intenso, en su estado reducido, resultando en contrastes alrededor del 40%.^[16] Estas características junto con su elevada estabilidad, lo que permite soportar gran número de ciclos de oxidación-reducción sin degradarse y sin perder electrocromismo, lo ha convertido en uno de los polímeros más utilizados en dispositivos de transmisión variable.^[15] Su estructura química se muestra en la figura siguiente.

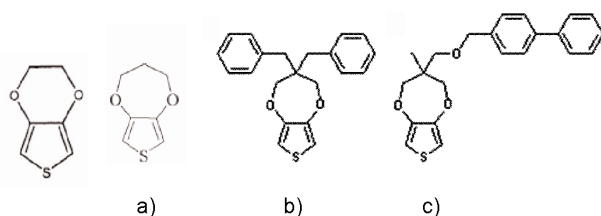


Figura 10. (Izquierda) Estructura química del polietilendioxitiofeno (PEDOT), el polímero que más comúnmente se ha utilizado en dispositivos electrocrómicos de transmisión variable. (Derecha) Estructuras químicas del (a) 3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT) y dos monómeros derivados de él, mediante la introducción de grupos sustituyentes, (b) dibencil-ProDOT y (c) bifenilmetiloximetil-ProDOT.

Sin embargo, en los últimos años, el diseño de nuevos monómeros específicamente pensados para aplicaciones electrocrómicas ha perseguido la mejora de las propiedades ópticas respecto al PEDOT. La idea más sencilla es utilizar las herramientas de la Química Orgánica para modificar la reactividad química, y la estructura electrónica, de monómeros cuyo polímero tenga buenas propiedades electrocrómicas, como el EDOT. Se han sintetizado monómeros como el ProDOT (3, 4-propilendioxitiofeno) y derivados de éste por medio de la introducción de grupos sustituyentes del H en la estructura cíclica del anillo de dioxano, como el dibencil-ProDOT o el bifenilmetiloximetil-ProDOT capaces de exhibir grandes contrastes en sus λ_{\max} (>60 %).^[17, 18]

4. Dispositivos electrocrómicos como celdas electroquímicas. Sistemas duales y polímeros complementarios

La capacidad de los polímeros conductores para modificar electroquímicamente no solo sus propiedades ópticas, sino el volumen, carga almacenada, porosidad, etc. ha sido utilizada para desarrollar diferentes dispositivos electroquímicos, como músculos artificiales,^[19] displays electrocrómicos,^[20] membranas inteligentes,^[21] baterías poliméricas^[22] o supercondensadores.^[23] Las distintas arquitecturas de los dispositivos varían dependiendo de la funcionalidad deseada, pero independientemente de su configuración, todos estos dispositivos no son más que celdas electroquímicas. Un flujo externo de electrones provoca procesos de oxidación (o reducción) en uno de los electrodos, junto con el transporte simultáneo de carga iónica a través del electrolito y la reducción (oxidación) del electrodo opuesto. Las dos reacciones, reducción y oxidación, que tienen lugar en los electrodos, cátodo y ánodo respectivamente, y un electrolito constituido por un disolvente (líquido o sólido) son los elementos imprescindibles de la celda que constituye cualquiera de los mencionados dispositivos.

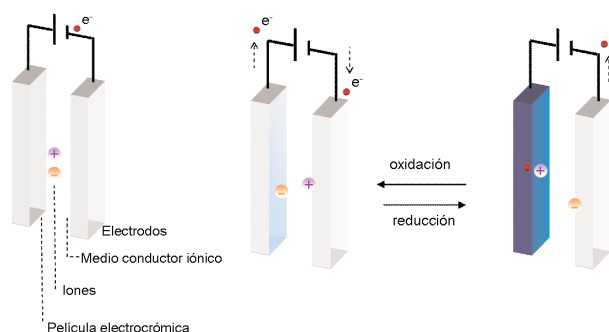


Figura 11. (Izquierda) Un dispositivo electrocrómico es una celda electroquímica, y consta de: dos electrodos (al menos uno de ellos recubierto de material electrocrómico, el segundo sería un material conductor electrónico) y un medio conductor iónico entre ellos. (Derecha) Por medio de la oxidación o reducción de la película electrocrómica, ésta se colorea o transparente; simultáneamente en el electrodo opuesto el paso de la corriente producirá reacciones que consumen energía y cambian el ambiente químico sin producir cambio de color.

Desde esta perspectiva, la eficacia de un dispositivo electrocrómico puede aumentarse mediante una configuración en la que la celda (el dispositivo) contenga dos electrodos poliméricos con características ópticas complementarias: la absorbancia aumenta con la oxidación para uno de ellos, y con la reducción en el otro. Los dos se oscurecen simultáneamente ya que cuando el primero actúa como ánodo y se oxida, el segundo necesariamente actúa de cátodo y se reduce. Al invertir el sentido de la corriente el primer electrodo se reducirá y el segundo se oxidará: los dos se aclaran. Así ambos materiales electrocrómicos modifican simultáneamente sus propiedades, contribuyendo a un mayor rendimiento de la energía eléctrica consumida.

Este tipo de configuraciones han sido especialmente útiles en el diseño de músculos artificiales^[24] o dispositivos electrocrómicos duales.^[25,26] La figura siguiente muestra la configuración de un dispositivo electrocrómico de estas características.

Dispositivos electrocrómicos orgánicos

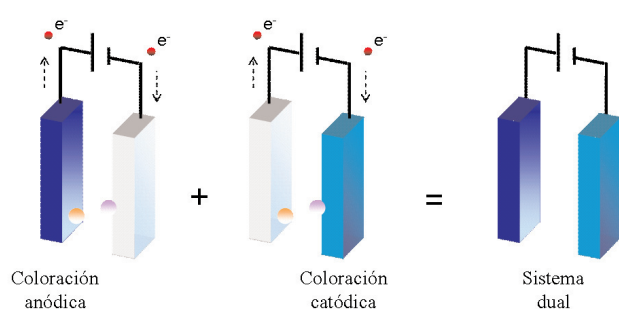


Figura 12. Existen polímeros coloreables por oxidación (coloración anódica) o por reducción (coloración catódica). La utilización de dos de estos polímeros simultáneamente en una misma celda constituye el concepto de sistema dual complementario: aumenta el contraste óptico y la eficiencia de la corriente.

Este concepto, utilizando únicamente polímeros conductores en ambos electrodos, fue aplicado por primera vez en dispositivos electrocrómicos por el grupo del profesor Reynolds,^[27] mediante la síntesis de monómeros derivados del carbazol que originan polímeros con características complementarias al PEDOT.^[28] Cabe destacar, igualmente, las aportaciones que en el desarrollo de los sistemas complementarios ha tenido el grupo del profesor De Paoli,^[29, 30] que había utilizado con anterioridad el concepto de sistema dual combinando polímeros conductores con óxidos de metales de transición.

Dispositivos en estado sólido

Los potenciales usos de los dispositivos electrocrómicos se desarrollan en relativa proximidad al ojo del usuario, y pueden ser expuestos a temperaturas considerablemente altas. Por lo tanto, por razones de seguridad, se desaconseja el uso de electrolitos líquidos dentro del dispositivo. En esta dirección, el uso de distintos electrolitos poliméricos basados en óxido de polietileno (PEO) ha sido descrito.^[31,32] Aparte de las consideraciones de seguridad, los electrolitos poliméricos, sólidos, o en forma de gel, aumentan el número de ciclos de funcionamiento de los dispositivos, evitando la evaporación del disolvente desde el medio conductor iónico. Este es un problema que se suele presentar cuando se emplean electrolitos líquidos basados en disolventes orgánicos. Para su utilización en ventanas electrocrómicas, el electrolito polimérico debe ser una película muy delgada, buen conductor iónico, excelente aislante electrónico y ser suficientemente transparente.

Una práctica común en la fabricación de los dispositivos es la de formar la capa de electrolito polimérico por medio de la técnica de *casting*, consistente en la aplicación del electrolito disuelto en disolventes orgánicos, y la posterior formación de la membrana conductora iónica sólida por medio de la evaporación del disolvente. Una reciente aproximación, más práctica de cara a la construcción de dispositivos de gran superficie, consiste en el empleo de precursores (monómeros u oligómeros) en la preparación del electrolito, seguida de la fotopolimerización del precursor por medio de radiación ultravioleta.^[33] Así se reduce considerablemente el tiempo de ensamblado del dispositivo y se consigue una excelente adherencia entre la película de electrolito y los polímeros que constituyen los electrodos.

Ensamblado de dispositivos

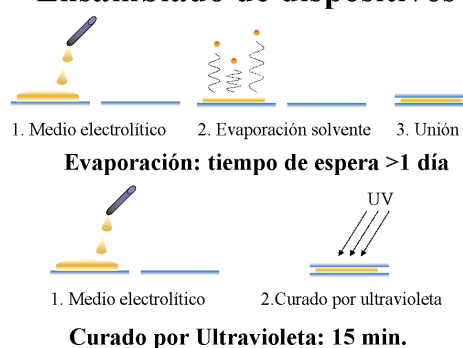


Figura 13. El uso de geles poliméricos como medios conductores iónicos permite ensamblar los dispositivos en condiciones de seguridad para el usuario, evitando posibles accidentes en caso de rotura en presencia de medio líquido. La figura muestra dos técnicas de ensamblado de dispositivos en estado sólido, evaporación y fotopolimerización. La primera consiste en dejar evaporar un solvente orgánico previamente disuelto en el gel, hasta que éste es suficientemente viscoso como para unir los dos electrodos; este proceso puede llevar horas si no se acelera artificialmente. La fotopolimerización por radiación UV acelera considerablemente el proceso hasta 15–20 minutos.

5. Perspectivas

En el campo de la generación de imagen, la tecnología electrocrómica basada en materiales orgánicos tiene ante sí el reto de competir con otras tecnologías más maduras e implantadas (tubo de rayos catódicos, plasma, cristal líquido, LEDs, OLEDs y PLEDs, etc.) con la desventaja de la hasta ahora insuficiente vida útil de los materiales, entendida como números de ciclos de cambio de color, o su baja velocidad en el proceso. Sin embargo cuenta con significativas ventajas, como son el mantenimiento del estado óptico en ausencia de voltaje aplicado, con el consiguiente ahorro energético, el ajuste gradual de los estados intermedios de color (frente a los únicamente dos estados accesibles de tecnologías como el cristal líquido), contraste independiente del ángulo de visión, posibilidad de construcción de dispositivos flexibles y ultraplano, o el bajo coste de los materiales. No es probable que los dispositivos electrocrómicos desplacen por completo a estas tecnologías, sino que las complementen en aplicaciones específicas. En un mundo saturado, pero continuamente necesitado de dispositivos ópticos de información, ocio o entretenimiento (televisores, ordenadores, pantallas de publicidad, paneles de información, teléfonos móviles, etc.), cualquier tecnología barata y fiable es bien recibida.

Sin embargo, el campo en el que el electrocromismo está llamado a desarrollar más su potencial es la arquitectura sostenible. La posibilidad de modular la transmisión de luz hacia un habitáculo no sólo en el rango de la radiación visible, sino de la infrarroja y ultravioleta, repercute considerablemente en el confort de los habitáculos (edificios, automóviles, trenes, aviones, etc), así como en el ahorro energético en refrigeración (al evitar el calentamiento del mismo), o en calefacción (al permitir el paso de radiación infrarroja). Se han estimado ahorros energéticos de hasta un 40 %, cumpliendo las ventanas inteligentes electrocrómicas, por lo tanto, una función tanto estética y de confort, como práctica, contribuyendo al desarrollo de estructuras eficientes energéticamente. El escalado a la fabricación de dispositivos de gran superficie (al menos 1 m²), así como los problemas

derivados de la degradación de los materiales en condiciones severas de humedad o temperatura, son los retos más importantes a los que se enfrenta esta tecnología que ya está superando el estadio de dispositivos de laboratorio y planta piloto para transformarse en productos disponibles en el mercado. Son mayoritariamente empresas de carácter marcadamente tecnológico, surgidas como *spin-offs* dentro de las propias universidades, conjuntamente con grandes multinacionales consolidadas en el sector de la creación de imagen, las que lideran el desarrollo de estos productos y marcarán los siguientes avances para esta prometedora tecnología en los próximos años, junto con la generación de miles de puestos de trabajo.

Bibliografía

- [1] Monk P. M. S, Mortimer R. J., Rosseinsky D. R., *Electrochromism: Fundamentals and applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] I. Schwendeman, J. Hwang, D. M. Welsh, D. B. Tanner, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 634–637.
- [3] A. Azens, C. G. Granqvist, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 64–68.
- [4] C. G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens, *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 201–211.
- [5] C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- [6] R. D. Rauh, *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 3165–3176.
- [7] S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti, R. D. Rauh, *Journal of Applied Physics* **1989**, *66*, 1333–1337.
- [8] A. Talledo, C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **1995**, *77*, 4655–4666.
- [9] A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. Macdiarmid, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4401–4412.
- [10] A. A. Argun, A. Cirpan, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1338–1341.
- [11] J. C. Gustafssoncarlberg, O. Inganas, M. R. Andersson, C. Booth, A. Azens, C. G. Granqvist, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2233–2235.
- [12] R. H. Baughman, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1991**, *51*, 193–215.
- [13] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *161*, 419–423.
- [14] G. Heywang, F. Jonas, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 116–118.
- [15] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2077–2088.
- [16] Q. B. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganas, *Polymer* **1994**, *35*, 1347–1351.
- [17] A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 896–902.
- [18] S. P. Mishra, R. Sahoo, A. V. Ambade, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1896–1900.
- [19] T. F. Otero, E. Angulo, J. Rodriguez, C. Santamaria, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *341*, 369–375.
- [20] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, *27*, 2–18.
- [21] A. C. Partridge, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1199–1202.
- [22] Y. Gofer, H. Sarker, J. G. Killian, T. O. Poehler, P. C. Searson, *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 1582–1584.
- [23] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, A1058–A1062.
- [24] T. F. Otero, M. T. Cortes, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 279–282.
- [25] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 808–811.
- [26] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2101–2108.
- [27] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 808–811.
- [28] G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, J. R. Reynolds, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1578–1587.
- [29] A. M. Rocco, M. A. DePaoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 2805–2816.
- [30] M. A. DePaoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, A. M. Rocco, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *435*, 217–224.
- [31] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, *Journal of Power Sources* **2000**, *88*, 169–191.
- [32] W. A. Gazotti, M. A. S. Spinace, E. M. Giroto, M. A. De Paoli, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 281–291.
- [33] V. Seshadri, J. Padilla, Bircan H., Radmard B., R. S. Draper, M. V. Wood, T. F. Otero, G. A. Sotzing, *Organic Electronics* **2007**, *8*, 367–381.



Contact

If not registered, to make sure you receive the 2nd Circular (e-mail) please sign up to our e-mail list on the conference web page, or send your contact details via facsimile to:

Secretariat ICREA-ICIQ Conference on Supramolecular Approaches to Catalysis Institute of Chemical Research of Catalonia, ICIQ

Av. Pa sos Catalans,16
43007 Tarragona, Spain
Fax 34 977 920 228

supracat@iciq.es / www.iciq.es/icrea_iciq_supracat