DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2008
PRÉMIO SPM

PAPEL INTERACTIVO – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS EM PAPEL

NUNO CORREIA*, CLÁUDIA COSTA, ALEXANDRA GONÇALVES, SÓNIA PEREIRA, ELVIRA FORTUNATO, RODRIGO MARTINS

Universidade Nova de Lisboa-Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Ciência dos Materiais, Campus da Caparica, 2829–516 Monte da Caparica, Portugal.
*nfc11178@fct.unl.pt

RESUMO: Neste trabalho produziram-se dispositivos electrocrómicos em diversos substratos de papel. Um dispositivo electrocrómico consiste no empilhamento de diferentes camadas (substrato/eléctrodo/electrocrómico/ electrólito/contra-eléctrodo/eléctrodo/substrato). Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os eléctrodos o material electrocrómico alterna entre um estado colorido ou descolorido conforme a polarização. Estes dispositivos têm sido alvo de grande interesse por parte da comunidade científica, especificamente na procura de novos substratos mais leves, fléxíveis e de baixo custo. Nesse sentido estudou-se o papel como substrato para o dispositivo. Efectuou-se a caracterização morfológica, eléctrica, estrutural e óptica. Transportar a tecnologia do electrocromismo para um substrato como o papel revelou desafios inerentes às características singulares deste material, devido à sua fragilidade e grande irregularidade superficial. No entanto adicionar esta funcionalidade a um material tão comum não só aumenta o seu valor como revela novas oportunidades no mercado da electrónica descartável.

Palavras chave: Substrato de papel, celulose, dispositivos electrocrómicos, WO_3, electrónica descartável.

ABSTRACT: This work reports the production of electrochromic devices on paper substrates. An electrochromic cell is composed by several layers (substrate/electrode /electrochromic/electrolyte/counter-electrode/electrode/substrate). Applying a potential difference between electrodes will result in an alternate change of the electrochromic material from colored to bleached state. These devices have gained interest in the scientific community specifically in the search for new lightweight, flexible and low cost substrates. Morphological, electrical, structural and optical characterization was made. Combining electrochromic technology with paper revealed singular challenges inherent to this material, due to its fragility and surface roughness. However adding this functionality to such a common material not only increases its value but also provides new opportunities for the disposable electronic market.

Keywords: Paper substrate, cellulose, electrochromic devices, WO_3, disposable electronics.

1. INTRODUÇÃO

O papel é constituido por fibras de celulose entrelaçadas entre si provenientes maioritariamente do tronco de árvores, sendo a união entre fibras garantida por pontes de hidrogénio. A celulose é o biopolímero mais abundante no planeta, é o principal constituinte das plantas (33% do peso total) atingindo os 50% da composição da parede das células da madeira. Trata-se de um polissacarídeo de cadeia longa onde o monómero é a β(1→4) D-glicose, a fórmula é $(C_6H_{10}O_5)_n$ com n = [200;10000] [1, 2]. As fibras naturais têm diversas vantagens como a sustentabilidade, reciclabilidade, biodegradabilidade, possuem baixa densidade, toxicidade nula, existem em grande abundância e têm baixo custo de produção, criando várias oportunidades na criação de dispositivos ecológicos, leves e de baixo custo [3, 4]. Até a incorporação de fibras de celulose em compósitos para a indústria automóvel, de embalagens e para a construção tem suscitado enorme interesse devido às suas propriedades [4].

O processo de fabrico de uma folha de papel é composto por diversas etapas, podendo ser dividido nas seguintes fases: Obtenção de matéria prima, fabricação da pasta de celulose, branqueamento e formação da folha [5]. Na fabricação da pasta a remoção de lenhina, outro constituinte da madeira tal como a hemicelulose e com o maior peso a celulose, contribui significamente para a qualidade do produto final. Quanto menor for a percentagem de lenhina maior a qualidade da fibra de celulose. Ao longo de todo o processo são introduzidos aditivos cuja função é a de conferir certas propriedades ao produto final, tais como resistência, brilho, maciez, higroscopia, brancura, entre muitas outras. Exemplos de aditivos são os caulino, silicato de cálcio, sulfato de cálcio, óxido de zinco entre outros [2, 6].

Devido à procura de novos substratos para dispositivos electrónicos a utilização do papel como substrato desses dispositivos tem ganho cada vez mais interesse na comunidade ciêntifica internacional e diversos trabalhos têm

sido apresentados envolvendo o papel como substrato: TFT´s[1] orgânicos [7], circuitos lógicos [8], dispositivos electrocrómicos [9], etiquetas RFID[2] [10], até mesmo a sua utilização como parte activa dos dispositivos com o FET[3] de papel [11] e memórias do tipo RAM[4] de papel [12].

Utilizando o papel como suporte, há de momento apenas um dispositivo electrocrómico relatado a nível mundial, desenvolvido pela empresa ACREO[13]. O papel usado é o fotográfico, como tal é um papel que possui um tratamento superficial polimérico que torna a sua morfologia muito diferente da de um papel sem este tipo de tratamento, para além de ser também mais dispendioso que um papel normal de impressão, como o que será usado neste trabalho. A estrutura do dispositivo está ilustrada na figura 1, e tem como particularidade nunca se encontrar num estado completo de transparência. A diferença de potencial é aplicada ao PEDOT:PSS[5] que serve de material electrocrómico e também de eléctrodo, desse modo ao aplicar a diferença de potencial aos dois eléctrodos, independentemente da diferença de potencial que se aplica ser positiva ou negativa haverá sempre um dos eléctrodos em estado colorido, limitando um pouco este dispositivo [13].

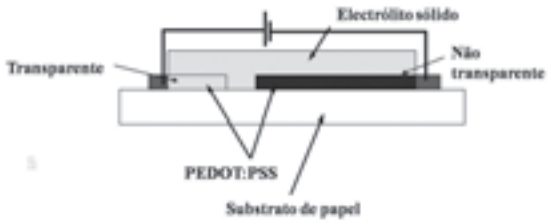

Fig. 1. Estrutura do dispositivo electrocrómico produzido pela empresa ACREO [13].

Com estas inovações tecnológicas o papel vê o seu leque de aplicações crescer exponencialmente e vê aumentar o seu valor acrescentado, possibilitando a criação de dispositivos flexíveis, leves, recicláveis, e de baixo custo.

O mecanismo de funcionamento do dispositivo electrocrómico baseia-se num processo electroquímico, onde se dá a oxidação ou redução do material electrocrómico, consoante uma determinada diferença de potencial aplicada, possibilitando alternar entre os estados colorido e descolorido, através da perca (catódicamente coloridos) ou ganho de electrões (anódicamente coloridos). A equação que traduz essa reacção redox é a seguinte:

$$Wo_y(incolor)+x(A^+ + e^-) \leftrightarrow A_xWO_y\ (colorido)$$

em que o ião A^+ é normalmente Li^+.
Durante este processo há um fluxo de cargas que necessita ser compensado. Essa compensação é feita através da presença do electrólito. O electrólito é composto por substâncias químicas com a capacidade de se deslocarem entre os eléctrodos. Para garantir mais estabilidade e durabilidade ao dispositivo é usado um contra eléctrodo que vai fazer o balanço de cargas ao acompanhar o processo electroquímico do electrocrómico. O contra-eléctrodo pode também ser um electrocrómico, permitindo um aumento de contraste entre estados [14-17].

Neste trabalho é apresentado um dispositivo electrocrómico produzido sobre papel, tendo-se estudado diferentes papéis para substrato do dispositivo. É apresentado um estudo morfológico e estrutural do papel e também a comparação das propriedades eléctricas do TCO (Transparent Conducting Oxide) depositado sobre o papel com e sem tratamento superficial prévio à deposição.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram estudados 21 papéis diferentes, cuja nomenclatura será apresentada por letras de A a K, devido à confidencialidade exigida pelo fornecedor dos mesmos, para servir de substrato ao dispositivo electrocrómico, nalguns casos a diferença é apenas no valor de gramagem. Na tentativa de melhorar as propriedades do filme de TCO foram efectuados dois tratamentos superficiais ao papel, o primeiro consistiu na activação da superfície por plasma de oxigénio e o segundo numa passivação com um filme de MgF_2. O dispositivo em si começa a ser produzido com a deposição de um filme (175nm) de IZO (In_2O_3-ZnO; 5:2 mol), através da técnica de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetrão, sobre o substrato de papel e sobre o substrato complementar vidro, PEN (Polietileno Naftalato) ou papel, à temperatura ambiente. Seguidamente é feita a evaporação do material electrocrómico (WO_3), usando um sistema de evaporação térmica resistiva, formando-se um filme (150nm) sobre o IZO, nesta etapa tem de se proteger uma faixa de IZO, que servirá de eléctrodo. Se a deposição do WO_3 for feita sobre o papel prossegue-se para a deposição do electrólito, se for feita sobre outro substrato (PEN ou o vidro), sucede-se o processo de fotolitografia. O fotorresiste utilizado é o AZ 6612 da MicroChemicals. O passo seguinte consiste na deposição do contra-eléctrodo (solução de óxido de cério dopada com óxido de titânio) sobre o substrato que apenas tem o filme de IZO, a técnica utilizada foi o "*spin coating*". Tendo o armazenador de iões sobre o substrato, passamos para o último passo, a produção do electrólito e consequente montagem do dispositivo. Como electrólito utilizou-se um verniz seristar da Sericol. O método de produção está exemplificado na figura 2.

Fig. 2. Esquema de produção do dispositivo electrocrómico em substrato de papel.

A superfície do papel foi caracterizada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) através de um SU-70 FE

[1] TFT – Thin Film Transistor
[2] RFID – Radio Frequency IDentification
[3] FET – Field Effect Transistor
[4] RAM – Random Acess Memory
[5] PEDOT:PSS - Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

da Hitachi. Foi efectuada difracção de raios-X utilizando o sistema Bruker-AXS D8Discover com uma radiação Cu Kα1 num varrimento 2θ de 10º a 60º com um passo de 0,02º e um tempo de aquisição de dados de 1s. As medições de ângulos de contacto foram efectuadas com o sistema CAM 100 sendo usada àgua desionizada. O valor do ângulo foi obtido pelo programa que utiliza uma imagem tirada no exacto momento em que a gota (colocada manualmente, 5μl) toca a superfície da amostra. A análise química através da florescência de raios-X foi realizada com um PANalytical XRF-WDS 4 kW AXIOS sobre um fluxo de He. Através de um Rheometric Scientific TG 1000 foram obtidas medidas de termogravimetria, usou-se uma atmosfera contendo argon para prevenir qualquer degradação termo-oxidativa. A taxa usada foi de 10ºC.min^{-1}. Caracterizou-se eléctricamente o TCO com medidas de efeito de Hall utilizando a geometria Van der Pauw através do equipamento Biorad HL5500 com um campo magnético constante de 0,5T. A espessura do TCO foi medida no perfilometro Sloan Tech Dektak3.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1 Caracterização do substrato

As diferenças entre os 21 papéis estudados vão desde o método de produção à matéria-prima utilizada, onde a incorporação de aditivos vai contribuir largamente para as propriedades finais do papel, nalguns casos só difere a gramagem. Todas as amostras à excepção de uma têm celulose de origem vegetal na sua constituição, a excepção é constituída por celulose pura sintetizada.

A figura 3 mostra os ângulos de contacto obtidos para o papel K (36,21º), J (83,48º) e I (123,69º). Como se pode constatar dois dos papéis (K e J) são hidrofílicos (o ângulo de contacto é inferior a 90º), sendo o papel I de natureza hidrofóbica (ângulo de contacto superior a 90º).

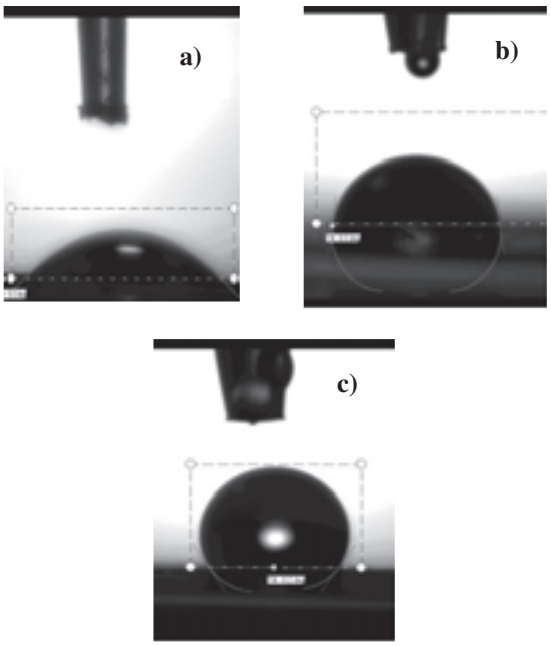

Fig. 3. Imagens da obtenção do ângulo de contacto nos papéis: a) K; b) J e c) I.

Esta relação está coincidente com a análise de flurescência de raios-X, onde foi revelado que no papel I existe uma concentração de 2% de flúor, enquanto que no papel J não foi detectada qualquer presença de flúor, sendo o flúor um elemento que aumenta o comportamento hidrofóbico do material.

Outro dado que poderá reforçar esta conclusão, surge nos resultados de SEM apresentados na figura 4, onde a estrutura revelada para o papel K, constituído por celulose sintetizada, se traduz numa superficie totalmente uniforme e não fibrosa. Já os papéis J e I, produzidos com celulose de origem vegetal, apresentam a estrutura característica do papel, um emaranhado de fibras. Se compararmos os dois verificamos que a estrutura do papel J apresenta um revestimento mais compacto que a do papel I e dessa forma será mais uniforme.

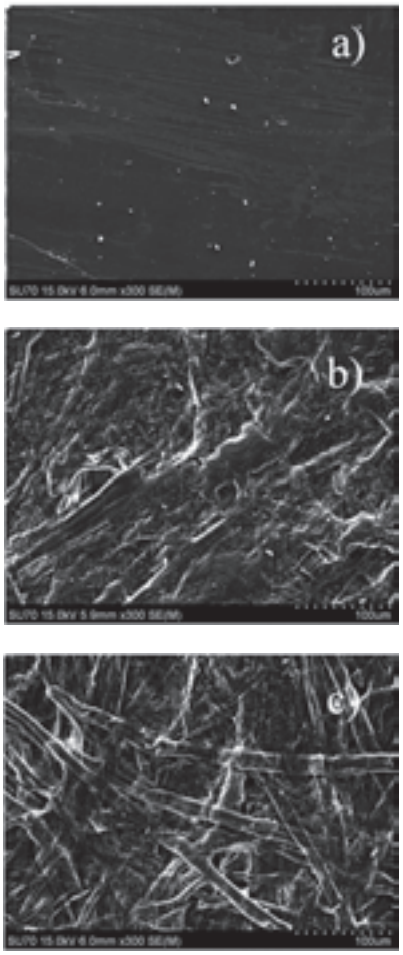

Fig. 4. Morfologias obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos papéis: a) K, b) J e c) I.

De modo a analisar a cristalinidade das amostras foi efectuada difracção de raios-X. A figura 5 apresenta os resultados para os papéis I e J. Através dos picos observados para um ângulo 2θ igual a 15,6º e outro para o ângulo 2θ igual a 22,5º é possível aferir que ambos apresentam o difractograma típico da celulose do tipo I, e por isso têm uma estrutura semi-cristalina [18]. Estes dados estão em concordância com outros registos para a celulose comercial [3, 19, 20].

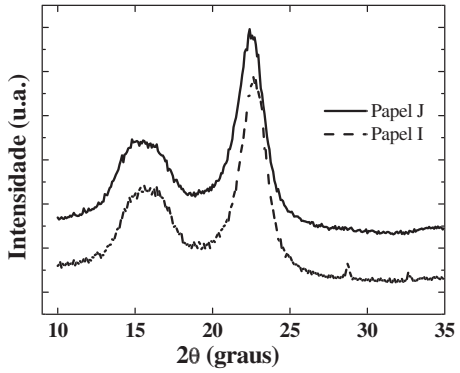

Fig. 5. Difractograma do papel J e I.

O índice de cristalinidade foi calculado através da seguinte expressão [21]:

$$I_c = \frac{\left(I_{(002)} - I_{(am)}\right)}{I_{(002)}} \times 100$$

onde $I_{(002)}$ é a máxima intensidade da difracção para o ângulo 2θ igual a 22,5º que representa a parte cristalina das fibras de celulose e $I_{(am)}$ corresponde ao menor valor de intensidade para o ângulo 2θ igual a 19º que corresponde à parte amorfa das fibras de celulose. Os valores obtidos foram de 76% para o papel I e de 79% para o papel J. Considerando que a hemicelulose tem uma composição maioritáriamente amorfa [3, 22] é de concluir que as fibras de celulose ainda apresentam uma pequena quantidade de hemicelulose e lenhina, facto também comprovado pela existência de um largo pico perto do ângulo 2θ igual a 15º. Se a quantidade de material amorfo fosse quase nula seriam visíveis dois picos [3].

A análise termogravimétrica também foi efectuada sendo apresentados os resultados para os papéis I e J na figura 6. Através da perda de massa em função da temperatura é possível verificar a sua decomposição. Em ambas as amostras há duas regiões de degradação, a primeira de 25 a 150 ºC e a segunda de 260 a 400 ºC.

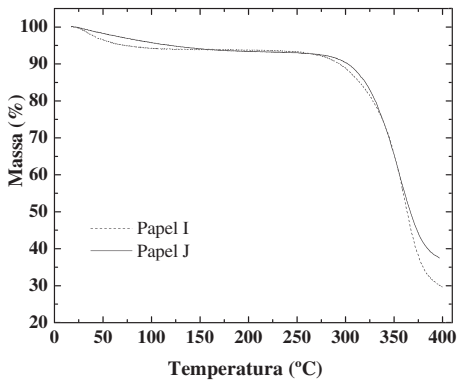

Fig. 6. Análise termogravimétrica dos substratos I e J.

A primeira região está associada à perda de água e à dessorção de componentes de baixo peso molecular. É observada uma mais rápida perda de massa para o papel I que está relacionada com a característica hidrofóbica deste papel. O valor desta perda de massa é similar nos dois papéis sendo próximo dos 6 wt%. A segunda região de decomposição centra-se no intervalo de temperatura 300-400 ºC, onde ocorre a degradação da celulose [22].

3.2 Caracterização do TCO

De modo a caracterizar as propriedades eléctricas do filme de IZO depositado no papel foram efectuadas à temperatura ambiente medidas de efeito de Hall. Os resultados obtidos para os diferente papéis são apresentados na figura 7, sendo comparados na tabela 1 os 2 melhores registos com os obtidos para um substrato de vidro normal de janela. Naturalmente as características obtidas no papel são inferiores às obtidas no vidro, relativamente à resistividade ela aumenta cerca de 3,67 vezes sendo acompanhada por uma diminuição de 2,12 vezes na mobilidade de Hall. Esta perda deve-se à grande rugosidade do papel e à estrutura fibrosa do papel que lhe confere uma elevada porosidade.

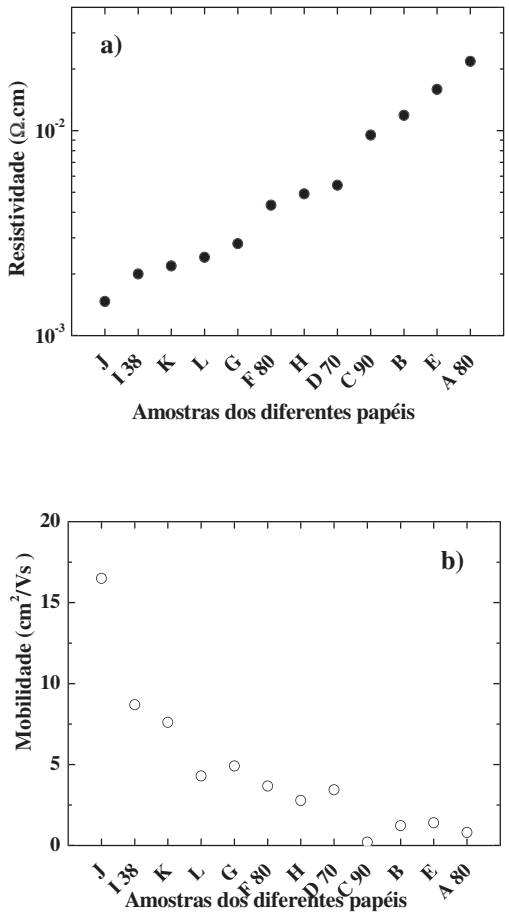

Fig. 7. Valores de resistividade (a) e de mobilidade (b) para todos os substratos.

Tabela 1 - Comparação das propriedades eléctricas de um filme de IZO depositado em diferentes substratos.

Substrato	Resistividade (Ωcm)	Mobilidade de Hall (cm^2/Vs)
Vidro de janela	$4{,}0\times10^{-4}$	35,0
Papel J	$1{,}47\times10^{-3}$	16,5
Papel I	$2{,}0\times10^{-3}$	8,7

Devido à grande rugosidade do papel foram efectuados dois tratamentos superficiais com o intuito de optimizar as características do filme de IZO. Os tratamentos consistiram num plasma de oxigénio e na deposição de um filme de MgF_2, após os tratamentos depositou-se um filme (175nm) de IZO. Os dados obtidos são apresentados na figura 8. Quer no papel I quer no papel H a relação obtida foi a mesma, onde o filme de IZO apresentou melhores propriedades quando depositado sem tratamentos prévios. No caso do papel I a resistividade passa de $2{,}0x10^{-3}$ para $2{,}3x10^{-3}$ com o tratamento MgF_2 e para $4{,}61x10^{-3}$ (Ω.cm) com o tratamento plasma de O, a mobilidade de 8,7 para 8,07 com o tratamento MgF_2 e para 5,24 ($cm^2/V.s$) com o tratamento plasma de O. No caso do papel H o valor de resisitividade passa de $6{,}22x10^{-3}$ para $1{,}421x10^{-2}$ com o tratamento MgF_2 e para $6{,}72x10^{-2}$ (Ω.cm) com o tratamento plasma de O, a mobilidade de 2,79 para 0,66 com o tratamento MgF_2 e para 1,51 ($cm^2/V.s$) com o tratamento plasma de O.

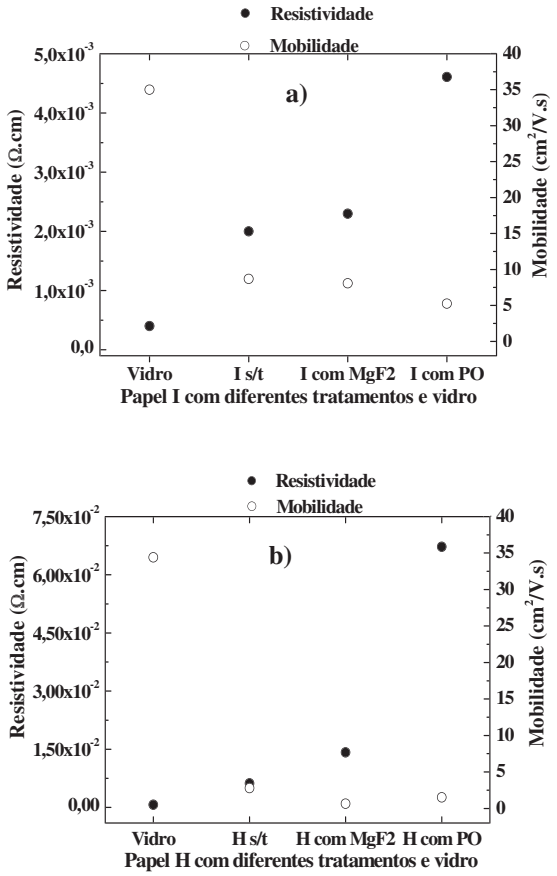

Fig. 8. Influência dos tratamentos superficiais no comportamento do filme de TCO nos papéis a) I e b) H.

Do exposto concluí-se que os tipos de tratamentos efectuados pioraram os resultados obtidos, pelo que não foram utilizados na construção dos dispositivos electrocrómicos.

Alguns dos papéis apresentam várias gramagens, têm exactamente o mesmo proceso de fabrico, diferindo apenas na compacidade e espessura, dessa forma alguma diferença terão na estrutura superficial que poderá inferir alterações nas características do filme de IZO. Observando os dados apresentados na figura 9 verifica-se que para dois papéis distintos com o aumento da gramagem o comportamento do filme de IZO não é o mesmo. Dessa forma não se pode concluir se com o aumento de gramagem o filme fica com melhores ou piores propriedades, pois disso depende o papel usado como substrato. No entanto para o papel F o melhor valor de resistividade com $2{,}8x10^{-3}$ (Ω.cm) e o melhor valor de mobilidade com 8,08 ($cm^2/V.s$) verificam-se para a gramagem intermédia de 80 (g/m^2) e no caso do papel A temos o melhor valor de resisitividade com $1{,}065x10^{-2}$ (Ω.cm) para a gramagem 125 (g/m^2) e a melhor mobilidade com 3,52 ($cm^2/V.s$) para a gramagem 80 (g/m^2).

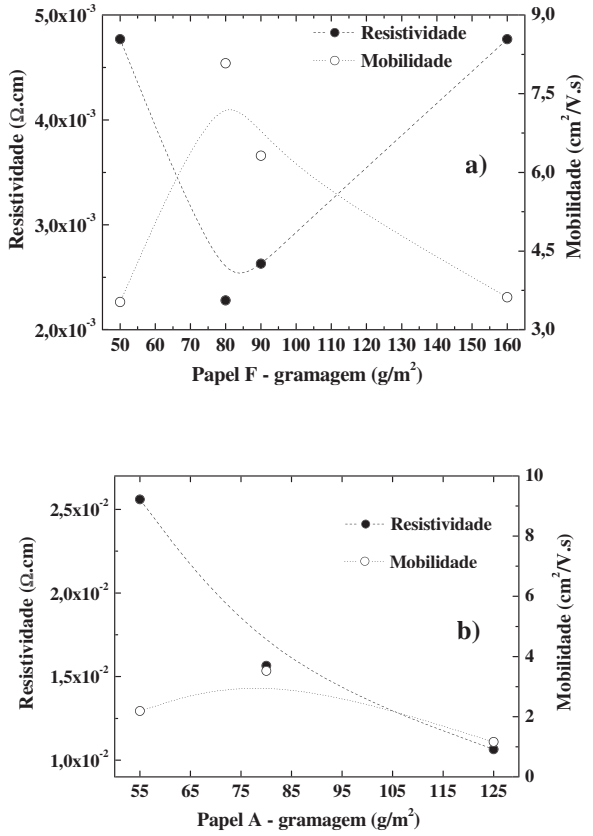

Fig. 9 Efeito da variação da gramagem no comportamento do filme de TCO. a) F e b) A.

Devido à grande diferença de espessuras entre o filme de IZO e as fibras de papel, não é possível comprovar a existência do filme de IZO sobre as fibras de papel com uma imagem de SEM, como se pode ver na figura 10 a) tal só foi possível de ser comprovado através da análise EDS onde foi possível verificar que os elementos In, Zn e O são elementos predominantes na composição da superfície do papel após a deposição do filme de IZO, figura 10 b). A figura 10 c) representa a análise EDS ao mesmo papel sem IZO depositado.

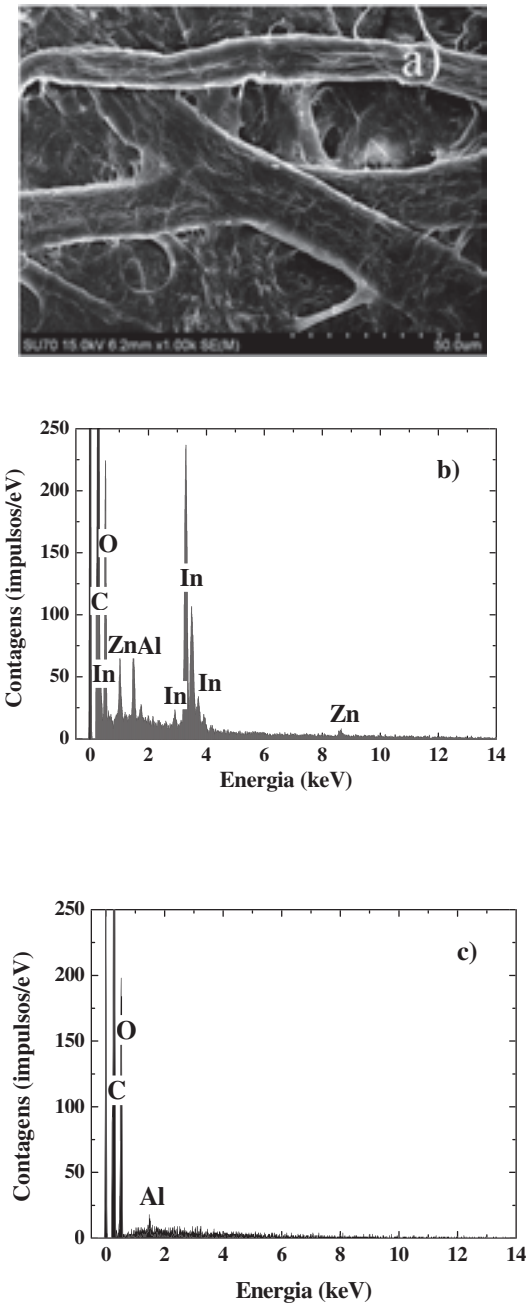

Fig.10. a) Fibras do papel I com IZO depositado, Análise EDS do papel I b) com IZO depositado e c) sem IZO depositado.

O mesmo ensaio num pedaço de papel sem revestimento de IZO não apresenta picos de In e Zn, elementos representativos da presença do filme de IZO sobre a amostra de papel.
A figura 11 ilustra um pedaço de papel no qual foi depositado um filme de IZO não contínuo, transformando a superfície do papel isolante numa superfície de papel condutor. Sobre a descontinuidade foi colocado um LED[6] com um pé acente em cada eléctrodo, posteriormente foi aplicada uma diferença de potencial aos eléctrodos do papel e dessa forma o LED acende-se, comprovando a funcionalidade do filme de TCO sobre o papel.

[6] LED – Light Emitting Diode

Fig.11. LED aceso através de um papel condutor, só por contacto físico.

3.3 Caracterização do eléctrolito

Para a construção do dispositivo electrocrómico utilizou-se um electrólito com base no verniz seristar sx da Sericol.
As características do electrólito são as seguintes:

- Estrutura amorfa;
- Transmitância média de 95% para uma espessura de electrólito de 0,5 mm;
- Viscosidade de 0,35 Pa.s;
- Condutividade iónica de $0{,}50 \times 10^{-3}$ S à temperatura ambiente.

3.4 Contra-eléctrodo

Para contra-eléctrodo ou armazenador de iões como também é chamado, tentaram-se usar materiais que também fossem electrocrómicos, de forma a aumentar o contraste entre estados. Assim foi testado o óxido de níquel, que juntamente com o WO_3 conferia ao dispositivo uma coloração quase preta. Foi também testado o óxido de vanádio que apresenta uma coloração em tons de amarelo e em conjunto com o WO_3 origina um verde escuro. Outra opção foi o pentóxido de tântalo que não tem coloração, servindo apenas como armazenador de iões. Apesar dos resultados promissores com os materiais enunciados, foi desenvolvido um contra-eléctrodo que se revelou mais eficaz, possibilitando um maior tempo de vida da célula electrocrómica, que é o óxido de cério dopado com óxido de titânio [23]. Estes materiais são todos inorgânicos, sendo os três primeiros obtidos por evaporação térmica e o último por sol-gel. Nos protótipos foi utilizado o óxido de cério dopado com óxido de titânio.

3.5 Eléctrodo superior

O eléctrodo superior do dispositivo poderá ser vidro, polímero ou até papel. Dependendo do fim a que se destina e dos requisitos para esse fim, poderemos optar por um destes materiais. No caso do vidro temos uma maior transparência e robustez do dispositivo, o vidro vai servir de proteção mecânica da célula, se o substrato for uma película polimérica teremos também uma alta transparência, a transmitância do PEN com TCO é de cerca de 85% na região do visível como se pode ver na figura 12, e ganharemos a flexibilidade do dispositivo, por último o papel, com este material obtém-se a maior flexibilidade do dispositivo mas perde-se em transparência, sendo no entanto

totalmente visível o efeito electrocrómico. A utilização do papel impossibilita o processo de fotolitografia da camada electrocrómica e neste caso qualquer padrão terá de ser conferido com o recurso a uma máscara mecânica. Relativamente ao filme de TCO, o material é o mesmo (IZO) e as condições de deposição também.

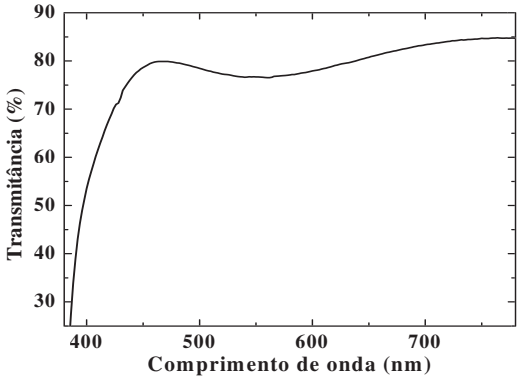

Fig. 12. PEN com TCO e respectiva medida de transmitância.

3.6 Caracterização óptica da célula electrocrómica

Devido à opacidade do papel a espectroscopia no visível da célula electrocrómica foi efectuada com os dois substratos de vidro.
Assim, após a célula electrocrómica finalizada, onde a sua estrutura é composta por: Vidro/WO_3/electrólito Sericol/ contra-eléctrodo CeO_2-TiO_2/Vidro, realizou-se a medida à célula nos seus diferentes estados e também ao electrólito depositado sobre um substrato de vidro. A figura 13 mostra que os estados após deposição e descolorido apresentam praticamente a mesma transmitância, o que significa que a coloração provocada pela aplicação da diferença de potencial desaparece completamente, revelando uma boa eficácia do electrólito e da célula no seu todo. Constata-se que o electrólito tem uma transmitância bastante elevada. A densidade óptica deste dispositivo é de 0,42 para um comprimento de onda de 550 nm.

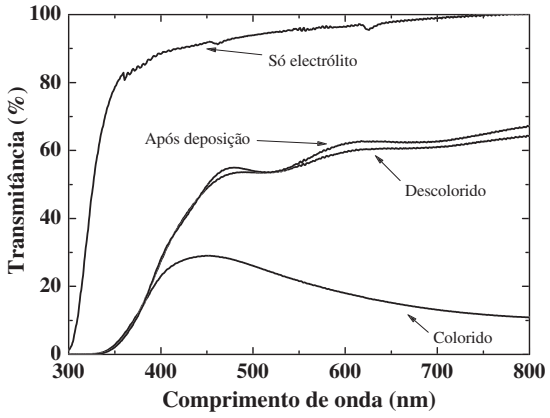

Fig. 13. Gráfico da transmitância da célula electrocrómica após deposição do electrólito, e antes e após coloração dos dispositivos electrocrómicos.

4. PROTÓTIPOS DESENVOLVIDOS

Foram concebidos vários protótipos, com várias configurações, vários padrões, quer feitos por fotolitografia no PEN, quer por máscaras mecânicas feitas directamente no papel. Assim irei apenas apresentar alguns dos protótipos que melhores resultados obtiveram. Na figura 14 temos um dispositivo electrocrómico, cujo símbolo foi criado através de máscara mecânica, o WO_3 está depositado no papel, estando a estrutura completa apresentada na mesma figura.

Fig.14. Dispositivo electrocrómico em papel J com máscara mecânica.

Na figura 15 pertende-se evidenciar a flexibilidade do dispositivo, neste caso o padrão foi colocado por fotolitografia efectuada em PEN e a estrutura apresenta-se ao lado da imagem.

Fig. 15. Dispositivo electrocrómico com padrão obtido por fotolitografia.

5. CONCLUSÕES

Não só foi possível tornar o papel condutor através da deposição de um TCO, no caso IZO, como também foi possível construir toda a célula electrocrómica com diferentes papéis, vidro e PEN como substratos, dando uma vasta combinação de estruturas que apresentam diferentes propriedades e terão necessariamente aplicações distintas. Desde uma célula totalmente transparente, feita com papel K e PEN como substrato, passando por uma totalmente celulósica, produzida com uma combinação ou só com um dos papéis K, I ou J, até à mais simples utilizando um papel e o PEN como substratos, onde a fotolitografia possibilita uma infinidade de padrões.

Dos substratos estudados, conclui-se que os papéis I e J se revelaram os mais robustos e fiáveis na aplicação das tecnologias usadas para a produção de células electrocrómicas, sendo também as amostras onde o filme de IZO teve as melhores performances com resistividades de $2{,}0\times10^{-3}$ e $1{,}47\times10^{-3}$ (Ωcm) respectivamente, e mobilidades de 8,7 e 16,5 (cm^2/Vs) respectivamente, dos tratamentos

superficiais efectuados nenhum melhora as características do TCO, obtendo-se um filme com melhores propriedades eléctricas depositado directamente na superfície do papel.

Das limitações a durabilidade dos dispositivos e o encapsulamento são aquelas onde terão de ser feitas optimizações, pois há uma elevada degradabilidade através da oxidação do electrólito, limitando o tempo de vida do dispositivo.

O desenvolvimento de electrólitos inorgânicos será um enorme avanço, pois a degradação do electrólito não sucederia tão rapidamente, o encapsulamento não seria tão fulcral e as aplicações ainda seriam mais diversificadas.

Ter sido possível realizar um dispositivo electrocrómico em substrato de papel, sem que o papel tenha sido transformado ou passivado, faz com que as potencialidades sejam imensas, como é patente na abordagem que a empresa YDreams está a ter ao apostar fortemente neste estudo e tecnologia por os considerar de grande impacto e altamente inovador na interactividade e funcionalidade, podendo ser bastante importante em diversas áreas e produtos como a publicidade (jornais, revistas, embalagens, etc), *"gift cards"*, etiquetas inteligentes, sistemas anti-fraude em notas, métodos de diagnóstico, e toda uma diversidade em produtos de electrónica descartável.

AGRADECIMENTOS

À Comissão Europeia pelo financiamento do estudo através do projecto NMP3-CT-2006-032231.
A colaboração da Professora. Lucelinda Cunha pelas análises FRX, do Professor Eduardo Alves pelas medidas XRD e da Professora Manuela Silva pelas análises TGA.
Ao Ricardo Costa pela cedência das amostras de papel.

BIBLIOGRAFIA

[1] "http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose." vol. 2008, 2008.

[2] J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*: Royal Society of Chemistry, 1996.

[3] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, and C. Panayiotou, "A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres," *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing,* vol. 36, pp. 1110-1118, 2005.

[4] J. Lu, P. Askeland, and L. T. Drzal, "Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications," *Polymer,* vol. 49, pp. 1285-1296, Mar 2008.

[5] N. C. Elvira Fortunato, Pedro Barquinha, Luís Pereira, Gonçalo Gonçalves, and Rodrigo Martins, "High-Performance Flexible Hybrid Field-Effect Transistors Based on Cellulose Fiber Paper," *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS,* vol. 29, SEPTEMBER 2008.

[6] C. S. Rocha, *Plasticidade do papel e Design*. Lisboa: Plátano Editora, 2000.

[7] Y. H. Kim, D. G. Moon, and J. I. Han, "Organic TFT array on a paper substrate," *Ieee Electron Device Letters,* vol. 25, pp. 702-704, Oct 2004.

[8] D. Nilsson, N. Robinson, M. Berggren, and R. Forchheimer, "Electrochemical logic circuits," *Advanced Materials,* vol. 17, pp. 353-+, Feb 2005.

[9] P. Andersson, D. Nilsson, P. O. Svensson, M. X. Chen, A. Malmstrom, T. Remonen, T. Kugler, and M. Berggren, "Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper," *Advanced Materials,* vol. 14, pp. 1460-+, Oct 2002.

[10] L. Yang, A. Rida, R. Vyas, and M. M. Tentzeris, "RFID tag and RF structures on a paper substrate using inkjet-printing technology," in *IEEE Annual Microwave-Theory-and-Techniques-Society International Microwave Symposium*, Honolulu, HI, 2007, pp. 2894-2901.

[11] E. Fortunato, N. Correia, P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, and R. Martins, "High-performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper," *Ieee Electron Device Letters,* vol. 29, pp. 988-990, Sep 2008.

[12] R. Martins, P. Barquinha, L. Pereira, N. Correia, G. Goncalves, I. Ferreira, and E. Fortunato, "Write-erase and read paper memory transistor," *Applied Physics Letters,* vol. 93, p. 3, Nov 2008.

[13] Acreo, "http://www.acreo.se/templates/Page____780.aspx," 2007.

[14] S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, "Study of electrochromic cells incorporating WO3, MoO3, WO3-MoO3 and V2O5 coatings," in *14th International Vacuum Congress/10th International Conference on Solid Surfaces/5th International Conference on Nanometre-Scale Science and Technology/10th International Conference on Quantitative Surface Analysis*, Birmingham, England, 1998, pp. 183-186.

[15] C. O. Avellaneda, D. E. Vieira, A. Al-Kahlout, E. R. Leite, A. Pawlicka, and M. A. Aegerter, "Solid-state electrochromic devices with Nb2O5: Mo thin film and gelatin-based electrolyte," in *10th International Symposium on Polymer Electrolytes*, Foz do Iguacu, BRAZIL, 2006, pp. 1648-1654.

[16] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. S. Mattsson, M. Veszelei, and G. Vaivars, "Recent advances in electrochromics for smart windows applications," *Solar Energy,* vol. 63, pp. 199-216, Oct 1998.

[17] X. P. Zhang, H. K. Zhang, Q. Li, and H. L. Luo, "An all-solid-state inorganic electrochromic display of

WO3 and NiO films with LiNbO3 ion conductor," *Ieee Electron Device Letters,* vol. 21, pp. 215-217, May 2000.

[18] L. N. Zhang, D. Ruan, and S. J. Gao, "Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics,* vol. 40, pp. 1521-1529, Jul 2002.

[19] Z. T. Liu, Y. N. Yang, L. L. Zhang, Z. W. Liu, and H. P. Xiong, "Study on the cationic modification and dyeing of ramie fiber," *Cellulose,* vol. 14, pp. 337-345, Aug 2007.

[20] E. L. Hult, T. Iversen, and J. Sugiyama, "Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres," *Cellulose,* vol. 10, pp. 103-110, Jun 2003.

[21] J. J. C. L. Segal, A.E. Martin, Jr, C.M. Conrad,, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Textile Research Journal,* vol. 29, p. 8, 1959.

[22] J. I. Moran, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, and A. Vazquez, "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers," *Cellulose,* vol. 15, pp. 149-159, Feb 2008.

[23] D. Sun, S. Heusing, and M. A. Aegerter, "Li+ ion exchange in CeO2-TiO2 sol-gel layers studied by electrochemical quartz crystal microbalance," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 91, pp. 1037-1050, Jul 2007.