

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Departamento de Química Fundamental

---

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese e caracterização de eletrodos modificados  
por nanopartículas, visando materiais eletrocromáticos de  
alto desempenho

Marcio E. Vidotti Miyata

Tese de doutorado

Prof<sup>a</sup>. Dra. Susana I. Córdoba de Torresi

Orientadora

São Paulo

06/07/2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Marcio E. Vidotti Miyata

Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando materiais electrocrômicos de alto desempenho

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Susana I. Córdoba de  
Torresi

São Paulo

2007

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Neila e Armando, e aos meus familiares  
que sempre me apoiaram em tudo, em  
qualquer momento. Em especial dedico à  
Patrícia que me ensinou como é importante  
amar alguém...*

## *Agradecimentos*

☉ Um agradecimento especialíssimo à Susana, minha orientadora e amiga que em todos esses anos de convívio me ensinou muitas coisas e sempre acreditou em mim, mesmo nos momentos em que eu mesmo duvidava. Sem sua orientação firme e segura, hoje em dia estaria me lamentando pelas minhas besteiras....

☉ Aos meus grandes amigos de laboratório atuais: Renan (“*meu cabelo tem a cor da nobreza*”), Ana Paula (“*gente... esqueci meu celular*”), Giselita Cabeçón (“*MVidotti, vamos tomar um cafezinho para começar o dia?*”), Leozito (“*quem veio primeiro, Moisés ou Jesus Cristo?*”), Suélen (“*Hai!!*”), Mariana (“*Gisela!!! Que horror!!!*”), Bárbara (“*Marcio, e minha bolsa??*”), Tânia (“*e aí? Vamos almoçar??*”), Vinícius (“*Viva o Palestra!!!*”), Simone (“*...00000...*”), Marcelo e Rosângela, que sempre fizeram o convívio de laboratório mais alegre e descontraído.

☉ Aos meus “antigos” amigos de laboratório Pablo, Luiz Henrique, Papito, Fernanda, Christhiaan, Luiz Marcos, Wendel e Elaine, que foram muito importantes, em todos os aspectos.

☉ Ao “seu” Diniz e “dona” Elza por carregarem “a mala” por todos esses anos e pelo tempo que ainda vão carregar.

☉ A todos os professores do IQ-USP, que cada um a sua maneira e em seu tempo, colaborou com minha formação, em especial aos professores Roberto Torresi, Paulo Teng, Mauro Bertotti, Pedro Vitoriano, Elisabeth de Oliveira e José Manuel Riveros.

☉ Aos funcionários do IQ-USP, em especial ao pessoal da Central Analítica do IQ-USP.

☉ À Fapesp pela bolsa concedida (03/00629-4).

## Resumo

M.Vidotti. **Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando um material electrocrômico de alto desempenho.** 2007 (136p) Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental - Universidade de São Paulo, São Paulo.

*Palavras-chave: Hidróxido de Níquel, Eletrocromismo, Materiais Nanoestruturados, Cobalto e Cádmio, Eletrodos Modificados.*

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de nanopartículas de hidróxido de níquel, puras e aditivadas por cobalto e cádmio, empregando a radiação sonoquímica. Foram obtidas partículas de aproximadamente 5 nm de diâmetro, sendo caracterizadas por HRTEM, espectroscopia Raman e no Infravermelho, Termogravimetria, ICP-OES e Difração de Raios-X.

A imobilização das nanopartículas sobre o eletrodo transparente condutor foi efetuada pela técnica de deposição de camadas eletrostáticas e pela deposição eletroforética. Foram obtidos eletrodos electrocrômicos de alto desempenho, apresentando altos valores de eficiência electrocrômica e baixos tempos de resposta, evidenciando a arquitetura nanométrica do hidróxido de níquel.

A incorporação de aditivos às nanopartículas conferiu uma grande melhora nas propriedades do hidróxido de níquel. A adição de cobalto levou ao deslocamento dos picos redox para valores de potenciais menos positivos, se afastando da reação de desprendimento de oxigênio. A incorporação de cádmio levou a uma diminuição da repulsão eletrostática entre as lamelas do hidróxido, impedindo o chamado efeito  $\gamma$ , conferindo ao eletrodo uma alta durabilidade.

## Abstract

M.Vidotti. **Synthesis and characterization of modified electrodes by nanoparticles, looking for a high performant electrochromic material.** 2007 (136p) PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental - Universidade de São Paulo, São Paulo.

*Key-words: Nickel Hydroxide, Electrochromism, Nanostructured Materials, Cobalt and Cadmium, Modified Electrodes.*

The present work describes the synthesis and characterization of pure Nickel Hydroxide nanoparticles, and with cobalt and cadmium as additives, by applying ultrasound radiation. Were obtained nanoparticles of about 5 nm, being characterized by HRTEM, Raman and Infrared spectroscopies, thermogravimetric, ICP-OES and X-ray diffraction.

Nanoparticles immobilization onto conducting glass substrates was performed by adsorption of electrostatic layers and by electrophoretic deposition. High performant electrochromic electrodes were obtained, showing high electrochromic efficiencies and low response times, evidencing the nickel hydroxide nanometric architecture.

Additives incorporation on nickel hydroxide nanoparticles provided high improvements on electrochromic properties. Cobalt addition shifted the redox peaks to lower potentials, avoiding by this way the oxygen reaction. Cadmium addition diminished the electrostatic repulsion between layers, avoiding the so-called  $\gamma$  effect, providing a high durability to the electrochromic electrode.

## Sumário

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1.	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS:.....	3
1.2.	ELETROCROMISMO:.....	10
1.2.1	<i>Dispositivos eletrocromicos.....</i>	<i>12</i>
1.2.2	<i>Compostos baseados em metais de transição.....</i>	<i>15</i>
1.2.3	<i>Polímeros condutores.....</i>	<i>16</i>
1.2.4	<i>Compostos baseados em moléculas orgânicas.....</i>	<i>18</i>
1.3.	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS EM ELETROCROMISMO.....	19
1.4.	HIDRÓXIDO DE NÍQUEL.....	24
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
3.1.	REAGENTES.....	28
3.2.	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS .....	28
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>32</b>
4.1.	FILMES ELETRODEPOSITADOS .....	32
4.2.	ELETRODOS MODIFICADOS POR NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) <sub>2</sub> .....	45
4.2.1	<i>Síntese e caracterização de nanopartículas.....</i>	<i>45</i>
4.2.2	<i>Automontagem por camadas eletrostáticas .....</i>	<i>51</i>
4.3.	ELETRODOS MODIFICADOS POR NANOPARTÍCULAS DE COBALTO.....	61
4.4.	ELETRODOS MODIFICADOS POR NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) <sub>2</sub> E Co(OH) <sub>2</sub> .....	65
4.5.	UTILIZAÇÃO DE PDDA .....	69
4.6.	ELETRODOS MODIFICADOS POR NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) <sub>2</sub> ADITIVADAS POR COBALTO ...	70
4.7.	ELETRODOS MODIFICADOS POR NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) <sub>2</sub> ADITIVADAS POR COBALTO E CÁDMIO .....	84
4.8.	DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA (EPD).....	99
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>118</b>
<b>6.</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>120</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>121</b>
<b>8.</b>	<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>132</b>



## 1. Introdução

Nos anos recentes a ciência dos nanomateriais proporcionou um novo e excitante estímulo às “antigas” áreas da tecnologia. Em sua essência, a nanotecnologia consiste na habilidade em se manipular a matéria na escala atômica, com a intenção de se criar estruturas com uma organização molecular diferenciada, utilizando átomos como peças fundamentais, visando um produto final mais resistente, mais barato, mais leve, preciso e adequado. O princípio básico da nanotecnologia, ou seja, a manipulação de átomos, foi abordado pela primeira vez por Richard Feynman (prêmio Nobel de física em 1965) em 1959, durante o encontro anual da *American Physical Society*, embora o termo tenha sido empregado inicialmente pelo professor Norio Taniguchi, em 1974, ao descrever as tecnologias que permitam a fabricação de materiais na escala nanométrica.

Atualmente, um dos principais expoentes na área é o professor Eric Drexler, criador do *Foresight Institute*, cujo livro *Engines of Creation* (publicado em 1986) especula diversas teorias futuristas quanto à utilização da nanotecnologia, como por exemplo, o “Manipulador Universal”. Segundo Drexler este dispositivo seria capaz de construir qualquer máquina concebida pela mente humana, átomo por átomo. Outra teoria interessante “drexeleriana” está centrada em um nanodispositivo responsável pela regeneração de células e tecidos que poderiam, desta forma, prolongar a vida humana, outros dispositivos semelhantes também seriam utilizados na identificação e destruição de células cancerígenas ou de vírus e bactérias.

Atualmente temos algumas aplicações comerciais utilizando materiais nanoestruturados como filtros solares, processos de polimento, capeamento de vidros, e em especial a fabricação de chips de computadores. Embora as vantagens destes materiais tenham um aspecto promissor, muitas controvérsias surgem quanto à poluição gerada na produção em série desta nova tecnologia, onde não se sabe como o meio ambiente ou o corpo humano irão se comportar com poluentes em escala nanométrica que podem se espalhar com grande facilidade, sendo também totalmente desconhecidos dos sistemas imunológicos podendo causar danos imprevisíveis. Esses

poluentes também poderiam se acumular fortemente na cadeia alimentar, semelhantemente aos metais pesados e a alguns inseticidas.

De maneira bastante simplificada podemos definir três tipos distintos de abordagem à nanotecnologia. A primeira é a utilizada em microeletrônica, onde são produzidos chips de computadores pelo desbaste de materiais macroscópicos, uma outra é centrada nas teorias de Drexler, onde dispositivos seriam formados a partir de componentes moleculares. Porém, a abordagem de mais intensa pesquisa é aquela relacionada à química e à ciência dos materiais na formação de nanoestruturas.

Como mencionado, este campo emergente da nanociência está revolucionando muitas áreas de química, física e tecnologia, onde *quantum dots*, *nanoclusters*, nanopartículas, filmes finos, materiais nanoporosos, nanotubos, nanocompósitos híbridos podem ser citados. Estes são usados em um grande número de aplicações como catálise, dispositivos eletrônicos, tecnologias de separação, sensores, armazenamento de informações e energia solar e sistemas de liberação de drogas.

Um dos parâmetros que podemos comprovar o grande interesse em relação à ciência nanométrica está relacionado com o crescente número de artigos científicos publicados ao longo dos últimos anos. Abaixo, na Figura 1 mostramos um gráfico que relaciona o número de publicações contendo a expressão “nano” no título ou nas palavras-chave desde 1982 até 2005, a pesquisa foi efetuada pelo portal *webofscience* [01].

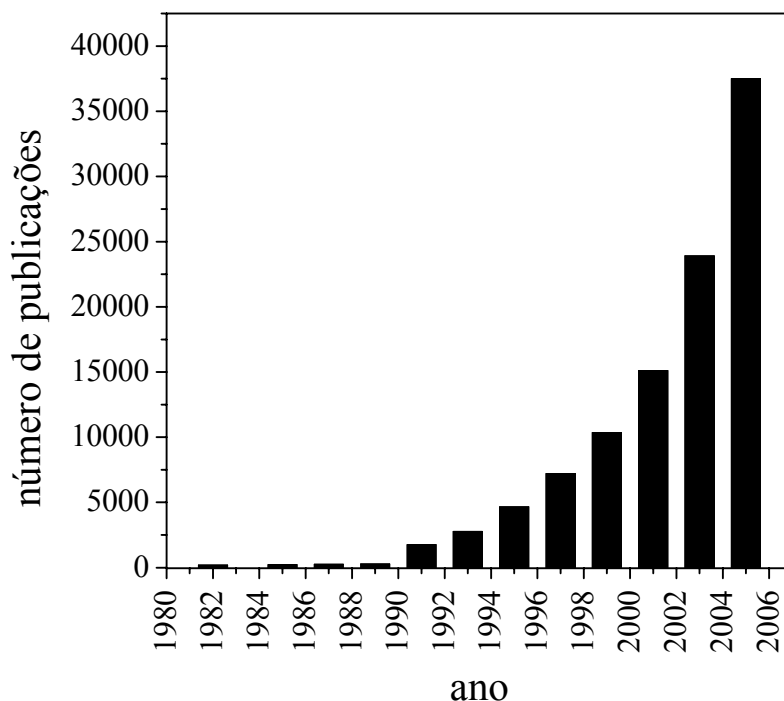


Figura 1. Número de publicações contendo a expressão “nano” no título ou nas palavras-chave do período desde 1982 a 2005. Fonte: Web of Science.

No ano de 1982 foram publicados 194 trabalhos contrastando com os quase 38 mil de 2005. A mesma pesquisa foi efetuada no dia 03 de janeiro de 2007, onde já haviam sido publicados 314 trabalhos, em diversas áreas, mostrando o grande interesse da comunidade científica.

Dentro da pesquisa química, a principal motivação em investimentos envolvendo a escala nanométrica está no estudo de materiais e compostos, que têm suas propriedades químicas potencializadas ou até mesmo alteradas pela simples redução de tamanho, como será discutido a seguir.

### 1.1. Materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados diferenciam-se dos materiais policristalinos convencionais pelo tamanho de seus componentes estruturais unitários, apresentando propriedades que são drasticamente diferentes, essas alterações são resultados dos efeitos quânticos de tamanho, sendo especialmente evidentes em materiais semicondutores, onde temos uma modificação nas suas propriedades eletrônicas.

Em um material semiconductor, temos as bandas de condução (BC) e de valência (BV), resultado do agrupamento de orbitais moleculares de  $n$  átomos, como representado na Figura 2.

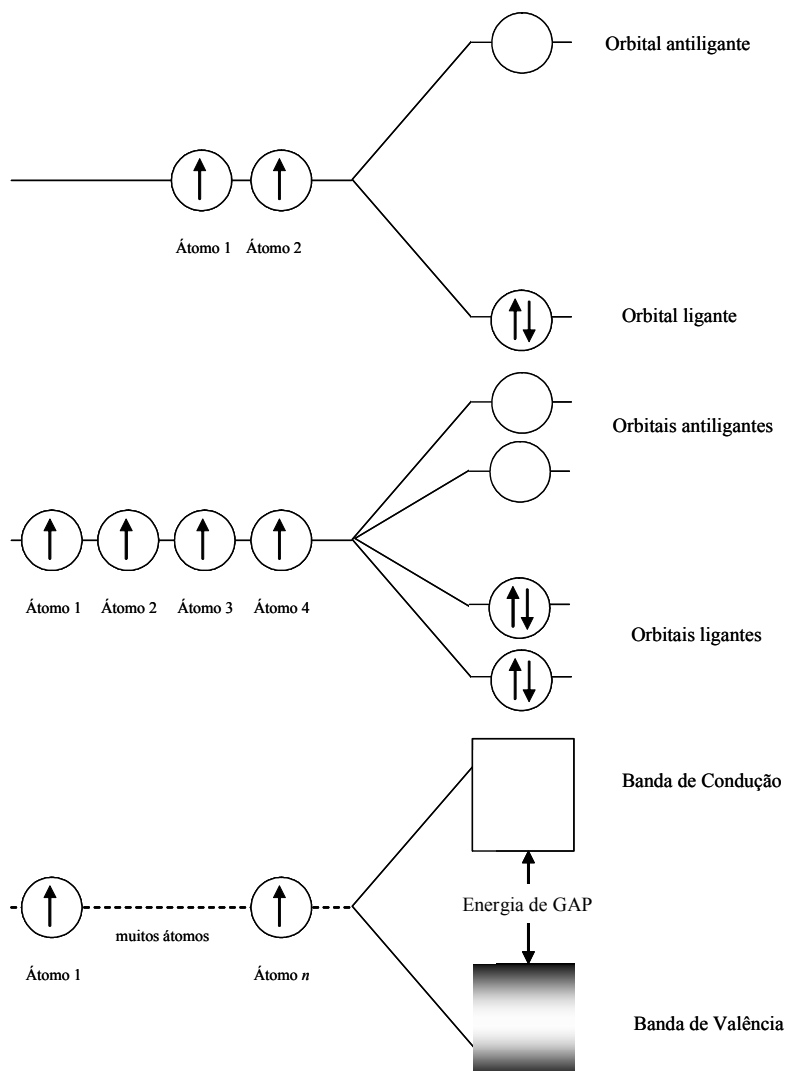


Figura 2. Representação esquemática da formação das bandas de condução (BC) e valência (BV), para um material semiconductor.

Inicialmente, na ligação entre dois átomos, há a formação dos orbitais ligantes e antiligantes, onde os elétrons se localizam no orbital molecular de menor energia. Porém ao aumentarmos o número de átomos ligados, temos a formação de outros orbitais moleculares que se localizam em níveis energéticos próximos aos anteriores, novamente com os elétrons ocupando os orbitais moleculares ligantes. A formação de um material macrocristalino leva à união de  $n$  átomos, assim, os níveis energéticos dos

orbitais moleculares estão praticamente sobrepostos, levando à formação das bandas, de condução (preenchida) e de valência (vazia), espaçadas energeticamente pela energia de Gap, que determina se um determinado material é condutor, semiconductor ou isolante. A condução eletrônica se dá pela movimentação de elétrons da BV para a BC ao longo de toda a extensão do cristal [02]. A energia de Gap pode ser experimentalmente obtida através de espectroscopia no UV-Vis.

Quando temos a diminuição do tamanho do material a dimensões nanométricas, as propriedades eletrônicas do semiconductor também se alteram, pois temos um confinamento de um número finito de átomos no cristal, além do mesmo apresentar regiões superficiais de energias diferentes [03-05]. Dessa forma, há uma modificação no diagrama energético apresentado na Figura 2. Neste aspecto, o sulfeto de cádmio (CdS) é o material classicamente estudado [06-07], onde é observado um deslocamento da banda de absorção eletrônica para maiores energias e um aumento na absorvidade molar com a diminuição do tamanho do cristal. Abaixo, na Figura 3 é mostrada uma representação esquemática de um diagrama energético alterado pela presença de nanomateriais e do espectro eletrônico de soluções coloidais de CdS, extraído da referência [04].

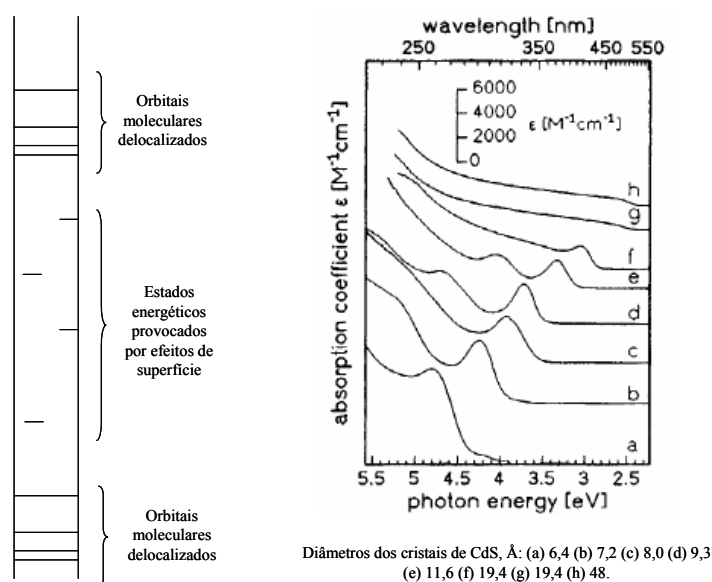
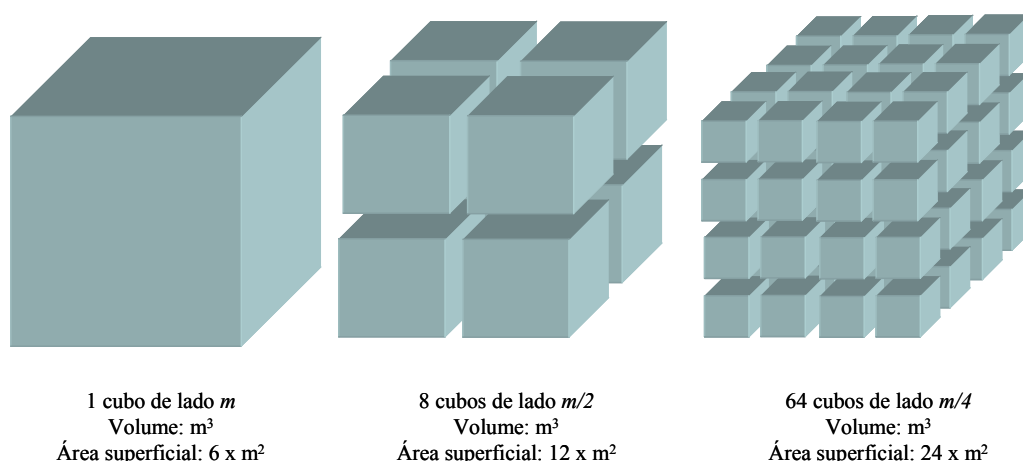


Figura 3. Diagrama energético de um material nanoparticulado e o espectro UV-Vis de CdS, em diferentes diâmetros. Figura extraída da referência [04].

Dentro desta nova classe de materiais que sofrem os efeitos quânticos de tamanho, também é possível citar as mudanças de propriedades magnéticas do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [08-09], porém um dos materiais comercialmente mais interessantes são as nanopartículas de ouro.

O ouro sempre foi considerado um material inerte, com pouca atividade catalítica, porém em 1989, Haruta e colaboradores reportaram que nanopartículas de ouro, quando depositadas sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{TiO}_2$ , exibiram uma grande atividade catalítica para a oxidação de CO e  $\text{H}_2$  [10], além de outras reações como a redução de NO [11] e na combustão de metanol [12]. Em relação a outros materiais classicamente catalíticos como a platina, o ródio e o paládio, o ouro possui um valor de mercado mais baixo, o que justifica o grande interesse no estudo das nanoestruturas de ouro [13-15], que também exibem vantagens relacionadas a sua grande área superficial.

Um segundo aspecto de grande importância relacionado às nanoestruturas está centrado na grande relação **área superficial / volume**, alcançado com a diminuição das dimensões de um material. Este efeito pode ser explicado pelo estudo de uma estrutura geométrica simples, como um cubo. Abaixo, na Figura 4 é possível ver como esta relação é alterada.



*Figura 4. Relação entre área superficial e volume de um cubo de lado  $m$ , com a redução de tamanho da partícula unitária.*

O cubo, inicialmente de lado  $m$ , é dividido em unidades menores, de lados  $m/2$  e  $m/4$ , onde o volume não é alterado, porém a área superficial é gradativamente

aumentada. Considerando uma aproximação, onde cada átomo corresponda a um cubo, é possível ver que para a última estrutura, de 64 cubos, a maioria deles (60) se encontra diretamente na superfície, dessa forma, características intrínsecas do material se tornam diretamente governadas por propriedades superficiais, podendo assim ocorrer um aumento substancial dessas propriedades.

Dessa forma, a pesquisa em nanopartículas é bastante abrangente, a grande área superficial obtida por estes materiais, além dos efeitos quânticos de tamanho, os torna promissores em diversas áreas da ciência e da tecnologia. Em especial, as nanopartículas de metais e de óxidos são vastamente estudadas devido as suas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e catalíticas. A síntese de nanopartículas é bastante descrita em literatura, devido à simplicidade, uma das mais empregadas é o processo sol-gel [16-17].

O processo sol-gel envolve um precursor inorgânico (por exemplo, um sal ou um organometálico) que sofre algumas reações químicas (normalmente uma hidrólise), resultando em um material nanométrico que é estabilizado por um polímero que envolve as partículas, impedindo que as mesmas se agreguem, formando a solução coloidal estável das nanopartículas. Um dos nanomateriais mais obtidos por esta técnica é o  $\text{TiO}_2$  [18-19], que é o material mais utilizado em células solares e em eletrodos nanocrômicos, que serão futuramente detalhados.

Partículas metálicas também podem ser obtidas pelo processo sol-gel. A síntese de nanopartículas de platina vem recebendo muita atenção nos últimos tempos, especialmente devido a sua propriedade de catálise na oxidação de metanol, muito importante no desenvolvimento de células-combustível [20-21]. Basicamente, esta síntese compreende a redução de  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , onde as nanopartículas são estabilizadas por um polímero, sendo mais comuns o poli(N-vinil-2-pirrolidona) [22] e o poli(acrilato) [23].

Crooks e colaboradores desenvolveram um método inovador de síntese de nanopartículas metálicas utilizando dendrímeros como molde [24-26]. Esta síntese é especialmente simples, onde a uma solução contendo o dendrímero são adicionados os cátions metálicos de interesse, que são facilmente complexados no interior dos

dendrímeros. Estes cátions são convertidos a metais pela adição de um redutor forte, formando assim as nanopartículas encapsuladas. É importante salientar que mesmo no interior dos dendrímeros, as nanopartículas metálicas podem interagir com qualquer composto de interesse. Abaixo, na Figura 5 é mostrado um esquema da formação destas nanopartículas.

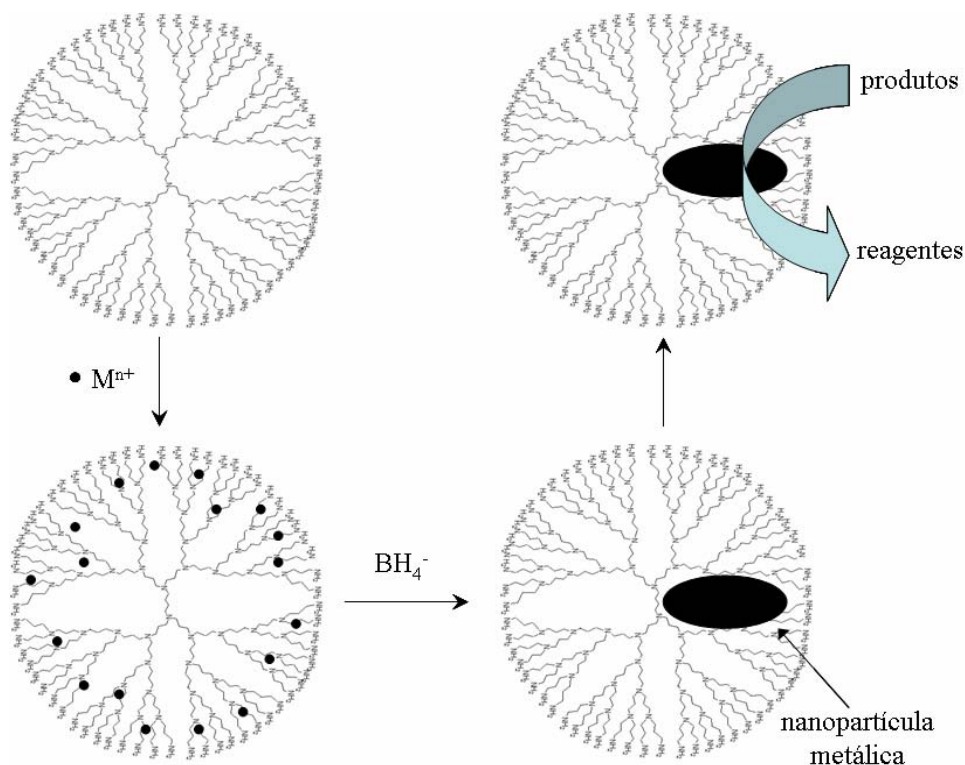


Figura 5. Esquema de síntese de nanopartículas metálicas utilizando dendrímeros como molde.

Uma das vantagens desta síntese é que dois cátions metálicos diferentes podem ser combinados, produzindo desta forma nanopartículas bimetálicas, como por exemplo, Pt-Pd, Au-Pt e Au-Pd [26]. Também é possível controlar o tamanho e a forma das nanopartículas pela escolha adequada do dendrímero. Essas macromoléculas podem ser alteradas pela quantidade de ramificações, também conhecidas como diferentes gerações.

No campo da medicina, também são encontrados diversas aplicações para as nanopartículas, com resultados animadores, em especial no tratamento e no diagnóstico de câncer. A vascularização dos tumores é heterogênea, mostrando regiões



de necroses e outras altamente vascularizadas a fim de manter um adequado transporte de nutrientes e oxigênio, características vitais para um rápido crescimento celular [27]. Além disso, as células tumorais podem ser diferenciadas pela sua permeabilidade, onde são encontrados poros entre 380 nm e 780 nm de diâmetro [28]. O interior de uma célula tumoral também é diferenciado, contendo colágeno, fibras, além de outros componentes macromoleculares dispersos em um gel hidrofílico, além disso, essas células possuem uma alta pressão interna [29]. Dessa forma, o transporte de uma droga anti-câncer é governado por fatores fisiológicos (pressão) e pelas propriedades físico-químicas da própria molécula, como tamanho, carga, configuração e hidrofobicidade [30]. Como é bastante conhecido, as drogas quimioterápicas são extremamente tóxicas às células saudáveis, provocando diversos efeitos colaterais indesejáveis.

A estratégia em utilizar nanopartículas nesse tipo de tratamento está na habilidade em manipular as características químicas e físicas das partículas, tornando-as mais específicas às células tumorais, ou ao menos, diminuir sua toxicidade aos outros tecidos. Dessa forma, são reportadas duas formas diferentes de transporte das drogas: (i) as mesmas são adsorvidas na superfície da nanopartícula, podendo alcançar quantidades superiores às administradas por vias comuns, ou (ii) as drogas podem ser armazenadas no interior de nanocápsulas, que são degradadas especificamente no interior da célula tumoral [30].

Também é possível citar os materiais nanoestruturados em duas dimensões, onde os exemplos típicos são os nanotubos de carbono, que podem ser visualizados como uma folha enrolada de grafite. Contrariamente ao diamante, que possui uma estrutura 3D de átomos de carbono, sendo cada um deles ligado a outros quatro átomos, formando um tetraedro, a grafite é formada como uma estrutura 2D com os átomos de carbono ligados a outros três, formando um arranjo hexagonal. As propriedades dos nanotubos dependem do arranjo atômico obtido a partir das folhas de grafite, do diâmetro e comprimento dos tubos e de sua morfologia. Esta nova forma de arranjo de átomos de carbono confere características físicas excepcionais, além de uma excelente transferência de calor e eletricidade [31-33], sendo recentemente estudados nanotubos dopados com átomos de boro e nitrogênio, visando especialmente um

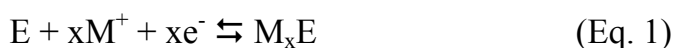
aumento na sua durabilidade [34]. As aplicações deste material são inúmeras, onde são efetuadas pesquisas desde armazenamento de energia [35] a sensores químicos [36].

Como descrito pelas linhas acima, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados foi de grande impacto nas diversas áreas da ciência, uma dessas é o eletrocromismo, que será descrito a seguir.

## 1.2. Eletrocromismo

Nos últimos anos tem aumentado o interesse em energia solar [37-38], onde são pesquisadas atualmente diversas formas de uso e armazenamento desta fonte praticamente inesgotável de energia. As vantagens são evidentes, porém uma delas é de especial atenção, a redução da poluição ambiental, onde o aquecimento global provocado pelo efeito estufa deve ser alcançado. Entretanto, outras vantagens desta tecnologia também podem ser aplicadas em outras áreas, como a automobilística, aeroespacial, militar, de entretenimento, etc [39-41].

Novas classes de materiais têm sido foco de grandes pesquisas, em especial, aquelas que apresentam uma mudança controlável de características espectrais [42-44]. Estes materiais são chamados cromógenos, e alteram suas propriedades ópticas mediante uma perturbação elétrica. Materiais podem ser considerados eletrocromicos quando mostram distintas mudanças de coloração reversíveis quando submetidos a uma reação de oxidação ou redução, sejam estas mudanças de transparente para colorido, ou mesmo a mudança entre cores. Em casos em que mais de dois estados redox (e de colorações) são disponíveis, estes materiais são denominados poli-eletrocromicos. Abaixo, na equação 1 é ilustrada uma reação eletrocromica catódica, onde o material eletrocromico é denominado como “E”. Nesta reação, íons presentes no eletrólito ( $M^+$ ) são inseridos na matriz do composto para que ocorra a compensação de cargas.



Uma das primeiras observações de mudança de cor num material com propriedades eletrocromicas ocorreu em 1951 por Brimm e colaboradores [45] que estudaram o bronze de sódio – tungstênio ( $Na_xWO_3$ ). Eles verificaram que quando este

material era utilizado em um eletrodo, dependendo se utilizado como ânodo ou como cátodo, o mesmo alterava de cor, porém essas propriedades não foram profundamente discutidas.

Somente em 1969 um verdadeiro dispositivo foi observado por Deb [46], descrevendo as propriedades ópticas de filmes amorfos de  $\text{WO}_3$  evaporados termicamente sobre eletrodos de quartzo, que quando submetidos a uma diferença de potencial elevada produziram uma coloração azul, com uma banda de absorção centrada em 910 nm. Deb também descreveu que quanto maior a umidade do ambiente mais intenso era o efeito de coloração, assim como no vácuo não era observada a mudança de cor. Também verificou que a coloração era mais intensa em filmes amorfos, se comparados com os cristalinos. Sua interpretação foi que a mudança de coloração do material ocorreu em função da criação de centros de cor, provavelmente devido a elétrons em vacâncias de oxigênio. Os elétrons foram fornecidos pelo cátodo e o balanço de cargas no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera que permitiu a incorporação de elétrons na rede.

O desempenho de um sistema eletrocromico pode ser medido por meio de diversos parâmetros, porém, três deles têm uma maior relevância: eficiência eletrocromica, contraste (variação de transmitância,  $\Delta\%T$ ) e tempo de resposta.

A eficiência eletrocromica ( $\eta$ ), a um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ), é definida como a variação de absorbância ( $\Delta A$ ) quando certa carga elétrica ( $Q$ ) é fornecida, por unidade de área, como mostrada na equação 2. A unidade da eficiência eletrocromica é  $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ .

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta A}{Q} \quad (\text{Eq. 2})$$

Embora  $\eta$  seja uma medida do desempenho de um material eletrocromico, esta deve ser analisada juntamente com a variação de contraste apresentada ( $\Delta\%T$ ), pois é possível encontrar materiais com valor alto de eficiência eletrocromica, porém com baixos valores de contraste, o que não é interessante do ponto de vista comercial.

O tempo de resposta eletrocromico ( $\tau$ ) é o tempo necessário para que o material mude sua cor. Para a maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos, porém em dispositivos comerciais de grande área, tempos de resposta da ordem de minutos são encontrados. Infelizmente, não há um critério específico para se determinar  $\tau$ , podendo ser definido pela variação total da transmitância (ou absorbância) ou por uma fração desta.

### 1.2.1 Dispositivos eletrocromicos.

Basicamente, é possível separar os dispositivos eletrocromicos em três grandes áreas de aplicações: janelas eletrocromicas, espelhos retrovisores e displays. Nessas aplicações, a disposição de eletrodos pode variar de três diferentes formas: (i) bateria, (ii) solução e (iii) híbrida. Abaixo, na Figura 6 é mostrado um esquema da configuração destes eletrodos.

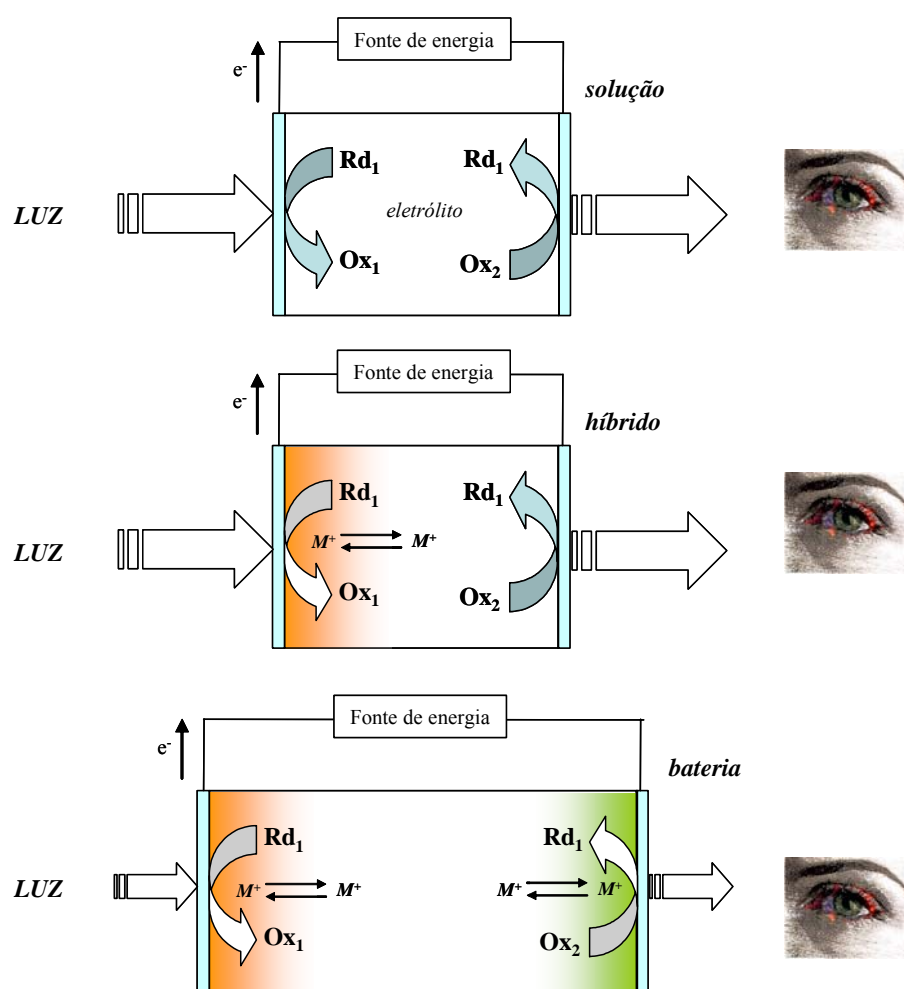


Figura 6. Ilustrações esquemáticas de configurações de janelas eletrocromicas.

Em todas as configurações apresentadas, é indispensável a utilização de eletrodos condutores transparentes, sendo muito empregados vidros recobertos com uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou com flúor (FTO). Na configuração do tipo solução, o material electrocrômico está dissolvido no eletrólito, podendo difundir livremente até os eletrodos. Na configuração híbrida, o material electrocrômico sólido está adsorvido sobre o eletrodo de trabalho, com os íons necessários para a intercalação dissolvidos no eletrólito. Na configuração do tipo bateria, ocorre a modificação de ambos os eletrodos (contra e trabalho) com materiais electrocrômicos, visando um dispositivo com uma maior modulação de cores. É bastante difundida a utilização de um eletrólito iônico gelificado ou um polímero, especialmente devido a fatores de segurança [47-48], embora a utilização destes cause uma diminuição da velocidade de difusão de espécies devido a sua alta viscosidade.

Historicamente, as janelas electrocrômicas, também conhecidas como *smart windows*, foram a principal motivação comercial para os estudos envolvendo electrocromismo. Essas janelas são vistas como dispositivos que podem controlar a luminosidade e especialmente a quantidade de radiação solar em um determinado ambiente, objetivando economizar a energia utilizada em climatizadores [49-51]. Recentemente, uma variação das janelas electrocrômicas foi reportada por pesquisadores da Universidade de Washington, criando um protótipo de óculos contendo polímeros electrocrômicos, que altera sua coloração de acordo com o gosto do usuário [52]. Abaixo, na Figura 7 é mostrado este dispositivo. Pelas previsões dos pesquisadores, esses óculos serão comercializados em aproximadamente dois anos.



Figura 7. Protótipo de óculos composto de materiais eletrocromicos.

Embora as janelas eletrocromicas sejam de grande interesse, os dispositivos eletrocromicos de maior alcance comercial são os espelhos retrovisores automotivos, onde atualmente duas grandes empresas se destacam: a Gentex [53] e a Donnelly [54], que fornecem os retrovisores a grandes montadoras de automóveis, como a Honda, Chevrolet e Citroën. A proposta destes dispositivos é diminuir a incidência direta de luz externa intensa no campo de visão do motorista, o que pode causar muitos incômodos e até mesmo um risco à segurança. Abaixo, na Figura 8 são mostradas algumas ilustrações destes dispositivos.

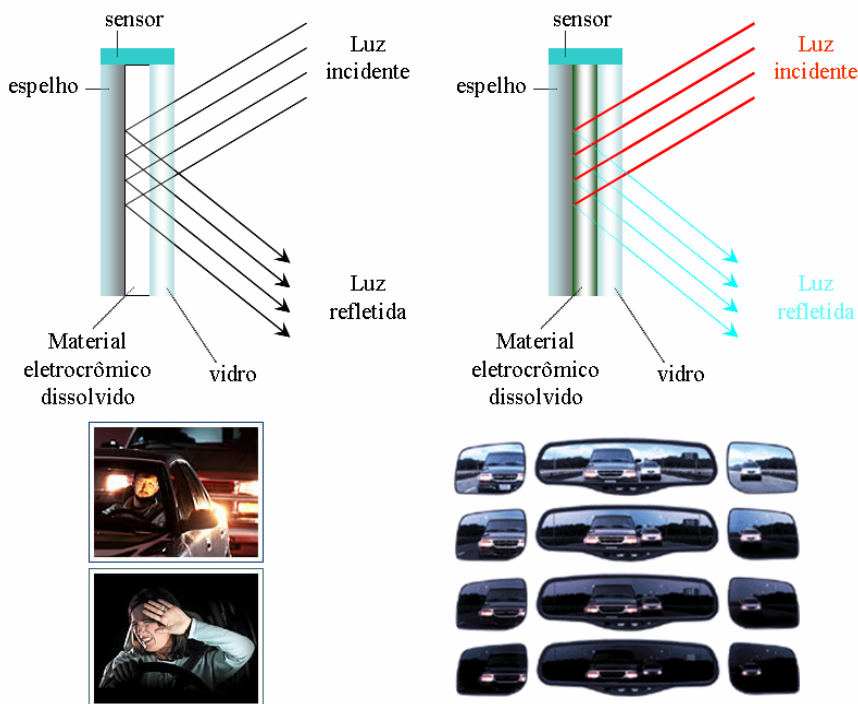


Figura 8. Representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocromico.

Nesses espelhos, o material eletrocromico se encontra dissolvido entre duas lâminas de vidro, onde em uma delas é depositada uma substância refletora e na outra um filme transparente condutor. Um sensor situado próximo aos espelhos capta a luz incidente sobre o veículo, se esta é de grande intensidade, ocorre a mudança de coloração do material eletrocromico, impedindo que desta forma o motorista receba a luminosidade em excesso.

Na tecnologia de displays, os materiais eletrocromicos têm a concorrência de outros dispositivos já bem estabelecidos no mercado, como os tubos de raios catódicos, displays de cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LEDs), porém, algumas vantagens são encontradas nos materiais eletrocromicos, como por exemplo: o baixo potencial de trabalho, altos contrastes, velocidades de coloração variáveis, capacidade de combinação de várias cores e talvez a mais interessante, que é a simplicidade de arranjo de uma célula eletroquímica se comparada com um dispositivo de LCD, por exemplo.

Uma grande quantidade de materiais eletrocromicos é encontrada, podendo ser divididos em três grandes grupos (i) sistemas baseados em óxidos de metais de transição, (ii) polímeros condutores e (iii) sistemas baseados em moléculas orgânicas.

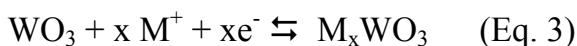
### **1.2.2 Compostos baseados em metais de transição**

Muitos filmes de óxidos metálicos podem ter suas propriedades ópticas eletroquimicamente alteradas, produzindo uma intensa absorção eletrônica. Esses compostos são vastamente encontrados em literatura, como o óxido de molibdênio (*transparente / azul*) [55], óxido de vanádio (*amarelo / azul*) [54], óxido de titânio (*transparente / azul escuro*) [57], óxido de nióbio (*transparente / azul*) [58] e o óxido de irídio hidratado (*transparente / azul escuro*) [59], entre outros.

Os metais de transição também podem formar complexos eletrocromicos. Um dos materiais muito estudados é o hexacianoferrato de ferro (II), mais conhecido como Azul da Prússia (AP) [60-61], que também é amplamente utilizado em sensores e biossensores, atuando na catálise de redução de  $H_2O_2$ , produto de muitas reações enzimáticas [62-63]. O eletrocromismo de filmes finos de AP vem sendo assunto de

amplas pesquisas nos últimos anos [64-66], podendo ser encontrados em diversos estados de oxidação, sendo assim um composto poli-eletrocromico (*transparente, azul, verde, amarelo*). As reações de oxidação e redução do AP são possíveis devido ao fluxo de cátions através de sua estrutura zeolítica. Esse fluxo de cátions é necessário para a compensação de cargas durante os processos de oxidação e redução [67-68].

O material eletrocromico de maior destaque é o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ). Filmes finos apresentam um contraste óptico superior a 75%, com uma eficiência eletrocromica superior a  $100 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  em soluções ácidas e por volta de  $30 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  em eletrólitos orgânicos contendo  $\text{LiClO}_4$  [42, 44, 69-70]. Infelizmente, este óxido apresenta tempos de resposta elevados, que variam entre 10 e 20 segundos, dependendo da cristalinidade do óxido e da área eletroativa utilizada. No  $\text{WO}_3$ , os sítios de tungstênio apresentam estado de oxidação (VI), sendo transparentes. Quando reduzidos a  $\text{W}^{\text{V}}$  é gerada uma coloração azul intensa, onde cátions são inseridos na matriz do óxido, como representado abaixo, na equação 3. Com M podendo ser  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , etc.



Uma das vantagens na utilização de filmes de  $\text{WO}_3$  consiste nas diferentes técnicas que podem ser utilizadas na sua deposição, como evaporação térmica, oxidação eletroquímica do metal, deposição química por vapor (CVD), sol gel e RF-sputtering [71-75]. Para se alcançar um dispositivo eletrocromico mais eficiente e com uma maior modulação de cores, pode ser montado um arranjo de eletrodos onde o  $\text{WO}_3$  pode ser combinado com outros eletrodos baseados em materiais eletrocromicos, como o AP [76], o poli(pirrol) [77], a poli(anilina) [78] e o  $\text{IrO}_2$  [79]. O óxido de tungstênio também pode ser utilizado em sensores de gases, para a detecção de  $\text{NO}_2$  [80],  $\text{H}_2\text{S}$  [81], amônia [82] e ozônio [83], porém a propriedade mais pesquisada deste óxido é centrada em eletrocromismo.

### 1.2.3 Polímeros condutores

Outros materiais de destaque encontrados em eletrocromismo são os polímeros condutores, que são constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares conjugadas,



alternando ligações simples e duplas que quando tratados por agentes redutores ou oxidantes podem modificar seu estado de isolante para condutor, sendo comumente conhecidos como “metais sintéticos” [84-85]. A descoberta destes materiais foi de grande importância, uma vez que podemos combinar as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros com as propriedades elétricas e ópticas dos metais. Podem ser citados como principais polímeros estudados a poli(anilina) [86-87], o poli(pirrol) [88-90], o poli(tiofeno) [91] e o poli(acetileno) [92]. A área de aplicações dos polímeros condutores é imensa, como por exemplo, sensores [93-94], biossensores [95-96], materiais inibidores a corrosão [97], baterias recarregáveis [98] entre outros.

Todos os polímeros condutores são potencialmente materiais eletrocromicos. Em sua forma oxidada, eles são dopados com contra íons (dopagem p) e apresentam elétrons  $\pi$  delocalizados, onde a energia de Gap determina as propriedades ópticas desses materiais. Além disso, modificações nas unidades monoméricas podem alterar suas propriedades espectrais. Dentro dos polímeros condutores “clássicos”, as propriedades eletrocromicas do poli(pirrol), poli(anilina), poli(tiofenos) e seus oligômeros são reportados em literatura [99-104]. Também são amplamente estudadas as propriedades eletrocromicas do PEDOT (poli(3,4-etilenodioxítiofeno)) e seus derivados [105-106].

No caso da poli(anilina), suas propriedades elétricas e eletrocromicas não dependem apenas do seu estado de oxidação, mas também de sua protonação. Abaixo, na Figura 9 são mostrados os diferentes estados de oxidação da poli(anilina), que pode ser definida como poli-eletrocromica, devido às diversas colorações apresentadas.

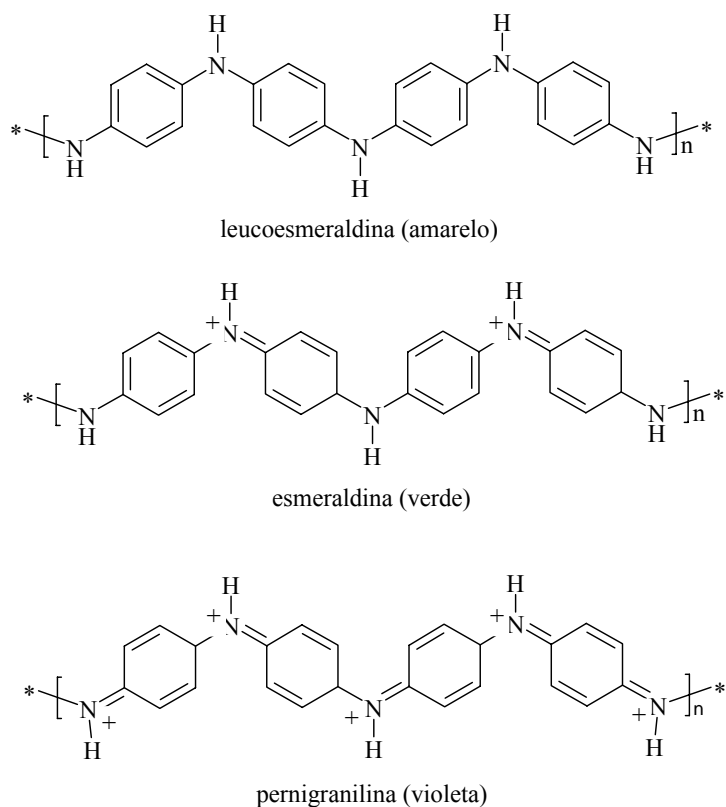


Figura 9. Estados de oxidação e colorações da poli(anilina).

#### 1.2.4 Compostos baseados em moléculas orgânicas.

Muitas moléculas orgânicas apresentam estados redox com distintos espectros de absorção. As mais comuns são derivadas de sais de biperidinas [99-101], também chamados de viologênios, e são vastamente empregados em eletrodos eletrocromáticos devido a sua intensa coloração quando reduzidos. Abaixo, na Figura 10 são mostrados os diferentes estados de oxidação que estes grupos apresentam.

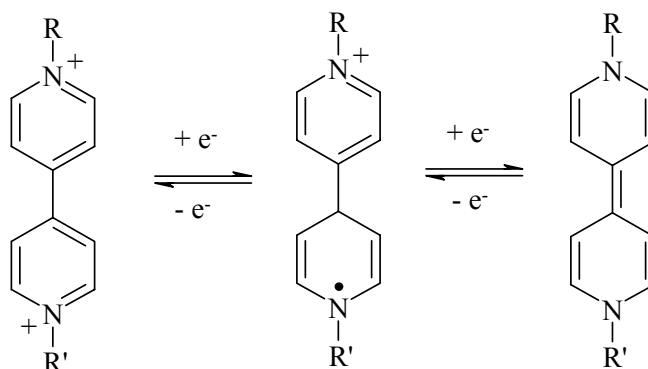


Figura 10. Estados redox encontrados nos viologênios.

Das três estruturas mostradas anteriormente, o dicátion é o mais estável sendo transparente quando puro. Um elétron transferido para o dicátion leva a formação de um cátion radical, onde sua estabilidade é atribuída à delocalização eletrônica, provocada pela ressonância encontrada na estrutura da molécula.

Os cátions radicais dos viologênios possuem uma coloração intensa, com altos valores de coeficiente de absorvidade molar. Uma escolha adequada dos substituintes do nitrogênio nos viologênios, proporcionará níveis de energias aos orbitais moleculares específicos, podendo ocasionar diferentes colorações aos respectivos cátions radicais. Simples grupos alquila, por exemplo, promovem uma coloração azul/violeta [100], enquanto grupos arila como o 4-cianofenil no 1,1'bis (4-cianofenil)-4,4'bipiridina proporciona uma coloração verde ao cátion radical [100, 107].

Também pode ser mencionada a alteração do potencial de redução dos viologênios pela ação dos substituintes [108-109]. As estruturas duplamente reduzidas dos viologênios não apresentam colorações, além de serem extremamente irreversíveis, provocando a degradação da molécula.

### **1.3. Materiais nanoestruturados em eletrocromismo**

Como mostrado na equação 1, a reação redox é acompanhada pela inserção de cátions provenientes do eletrólito na matriz do material eletrocromico, essa difusão iônica irá proporcionar a velocidade de coloração do eletrodo. Dispositivos de alto desempenho, como os displays e os retrovisores automotivos, devem ter mudanças ópticas extremamente rápidas, na ordem de mili-segundos.

Para uma rápida compensação de cargas, uma grande quantidade do material deverá estar diretamente em contato com o eletrólito. Como observado pela Figura 4, a diminuição do tamanho do cubo provoca um gradativo aumento da área superficial, sem que seu volume seja alterado. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado aos materiais eletrocromicos, onde uma superfície nanoestruturada irá proporcionar ao material um maior contato com o eletrólito, facilitando os processos de troca iônica, fundamentais nos processos eletroquímicos. Também é importante destacar que uma

área superficial diferenciada pode ser obtida com uma quantidade menor de material, proporcionando uma economia na formação de novos eletrodos.

Um dos principais materiais nanoestruturados de estudo em eletrocromismo é o  $\text{TiO}_2$ . As propriedades dos filmes nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$  para aplicações electrocrômicas são interessantes, como transparência à luz visível, condutividade eletrônica, grande área superficial e alta afinidade a ligantes, podendo assim incorporar cromóforos orgânicos ou complexos de metais de transição em grande quantidade, devido a sua alta área superficial [110-114]. Abaixo, na Figura 11 é mostrado um esquema desta montagem, que basicamente é uma variação da célula solar de Grätzel, onde a molécula adsorvida sobre o  $\text{TiO}_2$  é a responsável pela mudança de coloração.

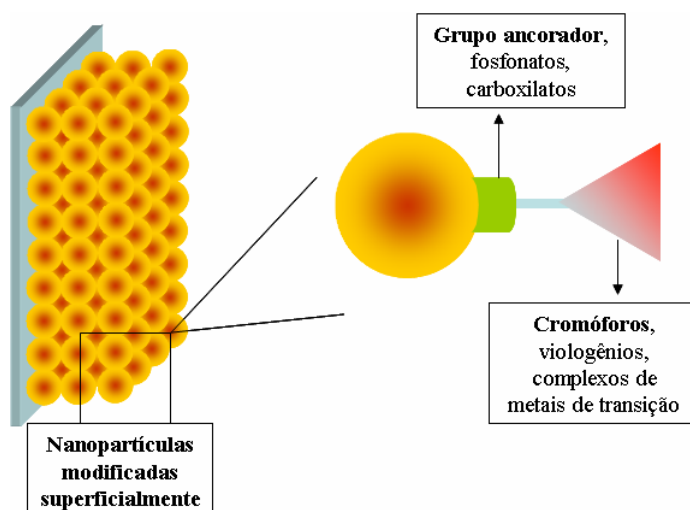


Figura 11. Montagem de um eletrodo electrocrômico baseado em  $\text{TiO}_2$  nanocristalino.

O  $\text{TiO}_2$  é um material electrocrômico que passa de transparente a azul quando reduzido, porém apresenta uma baixa eficiência electrocrômica ( $8,0 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ), sendo dessa forma, mais interessantes os estudos referentes a sua modificação superficial por cromóforos e outras moléculas. Em um trabalho desenvolvido por Grätzel e colaboradores [115] eletrodos nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$  foram modificados com diversos cromóforos orgânicos, todos baseados em sais de biperidinas, produzindo eletrodos com diferentes colorações, atingindo eficiências electrocrômicas de  $270 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ , muito maiores que a do  $\text{TiO}_2$ . Ainda nesse trabalho, também o contra-eletrodo foi

modificado com uma fina camada de Azul da Prússia, obtendo um eletrodo com maior contraste.

Em um outro trabalho realizado por Cummins e colaboradores [116] ambos os eletrodos (trabalho e contra) foram superficialmente modificados com nanopartículas de óxidos metálicos e por cromóforos. Abaixo, na Figura 12 é mostrada uma ilustração da montagem de eletrodos efetuada nesse trabalho. O dispositivo em questão possuía uma área de  $2,5 \text{ cm}^2$ , utilizando  $\gamma$ -butyrotolactona /  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte.

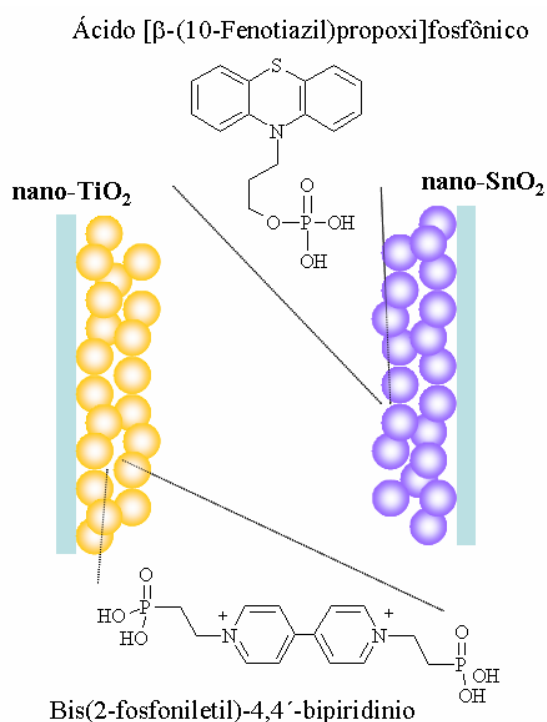


Figura 12. Montagem de eletrodos eletrocromáticos descritos por Cummins e col [108].

A redução do viologênio leva a uma coloração azul, enquanto que a oxidação da fenotiazina a uma coloração vermelha. A junção destes dois eletrodos resultou em um dispositivo que mesclava essas duas cores, além disso, excelentes parâmetros foram obtidos, como uma eficiência eletrocromática de  $270 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  (633 nm), tempos de resposta na ordem de 400 mili-segundos e uma durabilidade muito alta, onde mesmo após 10.000 ciclos eletrocromáticos, suas características permaneciam praticamente as mesmas.

Através dessa montagem de eletrodos, uma maior modulação de cores pôde ser alcançada pela utilização de dois diferentes cromóforos orgânicos, em quantidades elevadas, devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção, criados pela morfologia nanométrica dos óxidos. Embora tanto o  $\text{TiO}_2$  como o  $\text{SnO}_2$  apresentem propriedades electrocrômicas, estas não foram exploradas no referido trabalho, o que pode ser explicado pela baixa eficiência electrocrômica destes óxidos, como citado, o  $\text{TiO}_2$  possui uma EC de aproximadamente  $8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ , o  $\text{SnO}_2$  possui uma EC menor ainda, de  $3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  [117], dessa forma, pouco contribuiriam para o contraste do eletrodo.

É de bastante interesse que a pesquisa de materiais nanoestruturados se estenda para outros que possuam valores maiores de eficiência electrocrômica, dentro desta classe, têm sido reportados trabalhos em literatura que descrevem a síntese e caracterização do óxido de tungstênio nanoestruturado [118-120].

Santato e colaboradores [121] descreveram a formação via sol-gel de nanopartículas de  $\text{WO}_3$ , em diversos parâmetros de síntese, como a alteração do aditivo orgânico (poli(etilenoglicol) PEG, manitol, glicerol e etileno glicol) e da temperatura de sinterização, alterando sua cristalinidade. Os eletrodos modificados por essas partículas apresentaram uma eficiência electrocrômica de  $40 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  e uma excelente durabilidade, sendo submetidos a mais de 10.000 ciclos electrocrômicos, sem qualquer evidência de degradação. A durabilidade das nanopartículas de  $\text{WO}_3$  também foi comprovada por Lee e colaboradores [122] onde as mesmas foram depositadas sobre o eletrodo transparente via eletroforese, permanecendo estável por mais de 3.000 ciclos electrocrômicos.

Em um outro trabalho, Deepa e colaboradores [123] descreveram a síntese de um eletrodo mesoporoso de  $\text{WO}_3$  pela ação de surfactantes. Esse eletrodo apresentou poros entre 5 e 10 nm de diâmetro e parâmetros electrocrômicos bastante interessantes, como tempos de resposta entre 2 e 3 segundos e uma eficiência electrocrômica de  $90 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ . Resultados similares foram obtidos por Nishio e colaboradores [124] que também realizaram estudos sobre filmes nanoporosos de  $\text{WO}_3$ .

Park descreveu a síntese de nanocompósitos pela modificação do óxido de tungstênio por nanopartículas de Au [125] e Pt [126], visando aumentar a condutividade do óxido, com um conseqüente aumento de suas propriedades electrocrômicas. Porém, foi verificada uma alteração das propriedades electrocrômicas do  $WO_3$ , onde curiosamente, na presença destes metais passou a ser um material electrocrômico anódico. Em nenhum dos trabalhos citados os autores propõem uma explicação definitiva para este fato, apenas mencionam que a presença dos metais conduz a uma inserção forçada de íons para a matriz do  $WO_3$ . Assim como nos trabalhos referentes ao eletrodo mesoporoso, os tempos de resposta encontrados foram de 3 a 5 segundos.

O Azul da Prússia nanoparticulado e suas propriedades electrocrômicas foram recentemente descritos por Hammond e colaboradores [127-128]. A modificação dos eletrodos por estas partículas ocorreu pela técnica de deposição eletrostática de camadas, utilizando polímeros convencionais (poli(etilenoimina)) e condutores (poli(anilina)), obtendo eletrodos com altos contrastes e tempos de resposta reduzidos, parâmetros que podem ser controlados pelo número de bicamadas adsorvidas.

Desta forma, a síntese de novos compostos inorgânicos em escala nanométrica é uma abordagem muito ampla, devido a grande quantidade de óxidos e hidróxidos que possuem características electrocrômicas. Além da possibilidade de imobilização de cromóforos orgânicos pela modificação superficial das nanopartículas, o que oferece uma grande variedade de montagem de eletrodos, podendo se adequar a qualquer situação de interesse.

Aliado a estes fatos, também muitos materiais electrocrômicos são extremamente versáteis, possuindo uma grande variedade de aplicações, como descrito para o  $WO_3$  e o AP. Dentro desta classe, um dos compostos mais interessantes do ponto de vista comercial é o hidróxido de níquel, especialmente devido a sua grande versatilidade de aplicações. Assim, o estudo deste material em escala nanométrica é de grande interesse, como será descrito a seguir.

#### 1.4. Hidróxido de níquel

O hidróxido de níquel tem sido o objeto de um grande número de estudos, uma vez que sua aplicação em baterias secundárias é bastante difundida [129-131]. Em aparelhos portáteis comerciais a bateria mais empregada é a de níquel metal-hidreto, onde o hidróxido de níquel é utilizado como o material ativo no eletrodo positivo. A melhora de suas propriedades eletroquímicas é de grande interesse e relevância na construção de baterias com maior eficiência de carga. Apesar de certas vantagens como uma longa vida de ciclagem, o eletrodo de hidróxido de níquel apresenta certos inconvenientes, em particular, um processo de carga limitado. Efetivamente, os potenciais das reações  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  e  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  estão muito próximos, afetando desta forma, seu desempenho em aplicações comerciais. O hidróxido de níquel também apresenta propriedades eletrocromáticas adquirindo coloração marrom escuro quando é oxidado a oxi-hidróxido. O sistema é reversível e, portanto, torna-se incolor ao ser reduzido [132-133].

O hidróxido de níquel apresenta distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido como no oxidado. Basicamente, pode se apresentar sob dois polimorfos, denominados  $\alpha$  e  $\beta$ , cuja diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico  $c$  para a estrutura  $\beta$  e desordenado para a estrutura  $\alpha$ , sendo que neste último, moléculas de água e ânions ocupam os espaços entre as camadas. Usualmente, a fase  $\beta$  (II) /  $\beta$  (III) representa o material clássico na aplicação em baterias comerciais, entretanto, o  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  conhecidamente possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase  $\beta$  [134-135]. Abaixo, na Figura 13 é mostrada uma ilustração simplificada das estruturas encontradas no hidróxido de níquel. Este diagrama é conhecido como Diagrama de Bode [136].



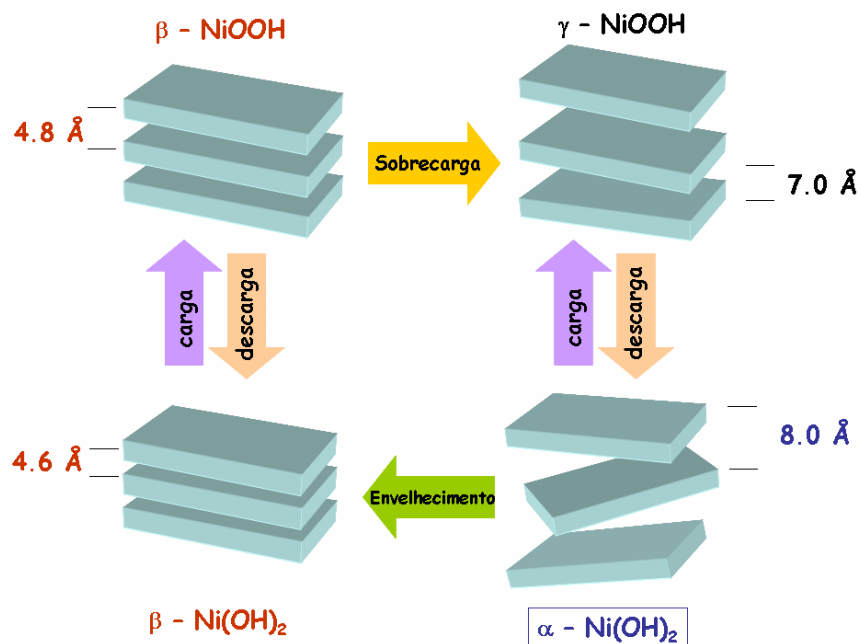


Figura 13. Diagrama de Bode para o hidróxido de níquel.

Esse diagrama descreve que o  $\text{Ni(OH)}_2$  e seu composto oxidado  $\text{NiOOH}$  podem ambos existir em duas diferentes estruturas, diferenciadas pela organização entre as lamelas. O  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  é altamente desorganizado, possuindo uma distância interlamelar de 8 Å, diferente das distâncias encontradas para as estruturas  $\beta$  e  $\gamma$  com valores de 4,6 Å e 7 Å, respectivamente. A fase  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  é convertida em  $\beta$  durante a ciclagem contínua, perdendo parte da capacidade de carga. Além disso, a fase  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  também é convertida na fase  $\gamma$ , durante uma sobrecarga, porém essa transformação causa um grande estresse mecânico ao hidróxido, pela variação brusca entre a distância interlamelar, provocando sua irreversibilidade [137-138].

Uma maior capacidade de carga, com uma maior durabilidade seria alcançada se os processos de carga do  $\text{Ni(OH)}_2$  ocorressem somente entre as estruturas  $\alpha$  e  $\gamma$ , pois a formação da fase  $\gamma$  a partir da  $\beta$  leva ao intumescimento do material, além do estresse mecânico mencionado anteriormente (também conhecido como efeito  $\gamma$ ). Para que esses efeitos sejam minimizados, é bastante conhecida a utilização de aditivos que são incorporados na matriz do hidróxido de níquel [139-140].

O cobalto e o cádmio são os aditivos mais empregado em eletrodos de  $\text{Ni(OH)}_2$ . O cobalto desloca os picos redox do hidróxido de níquel, devido ao aumento da

condutividade do material, enquanto que os átomos de cádmio são adicionados para evitar o efeito  $\gamma$ , pela substituição de  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Cd}^{2+}$ . Essa substituição diminui o estado de oxidação durante os processos de carga / descarga, levando a uma diminuição da repulsão eletrostática entre as lamelas do hidróxido, aumentando assim, sua durabilidade. Todas essas características serão discutidas ao longo dos resultados experimentais apresentados.

Assim como para os outros materiais citados, também há um grande número de artigos que descrevem a síntese de nanoestruturas de hidróxido de níquel, porém, na grande maioria deles, são encontrados apenas materiais com a estrutura  $\beta$  e sem uma aplicação direta, devido à dificuldade em encontrar uma forma eficiente de imobilização dessas partículas sobre um substrato condutor.

Dessa forma, esta tese descreverá a síntese e caracterização de nanopartículas de hidróxido de níquel, puras e na presença de aditivos. Também serão descritas diferentes formas de imobilização destas nanopartículas sobre um substrato condutor e transparente, a fim de serem construídos eletrodos eletrocromáticos de alto desempenho.

## **2. Objetivos**

Essa tese tem como objetivo descrever a síntese sonoquímica de nanopartículas de hidróxido de níquel, puras e na presença de aditivos, como o Cobalto e o Cádmio. As nanopartículas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Definição (HRTEM), além de diversas espectroscopias como Raman, Infravermelho (IV) e difração de raios X (XDR).

As nanopartículas foram imobilizadas em eletrodo transparente condutor por meio de duas diferentes técnicas: (i) deposição eletrostática de camadas e (ii) deposição eletroforética. Os eletrodos modificados foram estudados por técnicas eletroquímicas “in situ”, onde as modificações espectrais foram estudadas por radiações policromática e monocromática. As morfologias dos eletrodos modificados por eletroforese foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Força Atômica (AFM).

### 3. Experimental

#### 3.1. Reagentes

Abaixo, segue uma lista dos reagentes utilizados, assim como suas procedências. Todos foram utilizados como recebidos sem nenhum pré-tratamento de purificação. Todas as soluções foram feitas utilizando água deionizada por um sistema Elga System UHQ.

Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	Shynth
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O	Shynth
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich
NH <sub>4</sub> OH	Shynth
KOH	Shynth
poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDDA	Aldrich
poli(hidrocloreto de alilamina) – PAH	Aldrich
HCl	Shynth

#### 3.2. Equipamentos e Procedimentos

Os experimentos referentes aos estudos UV-Vis foram efetuados em um HP 8453 Diode Array Spectrophotometer onde uma cela eletroquímica foi montada na própria cubeta, utilizando um potenciostato PAR 362 para medidas “in situ” dos eletrodos modificados.

Outras medidas espectro-eletroquímicas foram efetuadas utilizando um potenciostato / galvanostato Ecochemie, modelo AUTOLAB PGSTAT 30. As análises cromogênicas foram efetuadas simultaneamente com as medidas eletroquímicas usando uma fonte de luz de estado sólido (WPI, Inc). Cabos plásticos de fibra óptica de 1 mm de diâmetro foram usados no transporte da luz da cela a um amplificador fotodiodo PDA 1 (WPI, Inc), arquitetado para a detecção de baixos níveis de luz com

uma corrente de resolução tipicamente de 1 pA. A saída do sinal do PDA 1 foi distribuída à entrada analógica do potenciostato, obtendo-se assim as medidas “in situ” corrente / transmitância com o potencial aplicado.

Filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> ou Co(OH)<sub>2</sub>, ou misturas, foram galvanostaticamente depositados sobre eletrodo transparente condutor, ITO (R = 20 Ω cm<sup>2</sup>, Delta Technologies), a partir de solução dos respectivos nitratos, de concentração 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A área de depósito foi mantida em 1 cm<sup>2</sup>, aplicando uma densidade de corrente catódica de -0,1 mA cm<sup>-2</sup> durante diferentes tempos a fim de se obter diferentes quantidades de hidróxido depositado. Após a deposição, o eletrodo de trabalho foi suavemente lavado com água deionizada.

Todas as sínteses ultrassônicas foram efetuadas seguindo um mesmo padrão: em um volume de 10,0 mL a sonda do ultra-som (Sonics, f = 20 kHz) foi mergulhada 1 cm na solução, utilizando uma potência de 10 W, aplicando-se pulsos de 2 segundos, durante diferentes tempos de síntese. A solução de partida consistia de uma solução dos nitratos de níquel, cobalto e cádmio, em proporções definidas. Após o início da síntese, sobre esta solução era adicionada uma alíquota de 210 μL de NH<sub>4</sub>OH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, levando a um ligeiro excesso de hidroxilas, obtendo assim a solução coloidal com o valor de pH~10-11. O meio básico é necessário para que ocorra a desprotonação superficial das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> levando à uma carga superficial negativa, vital para o processo de crescimento por camadas eletrostáticas e na deposição eletroforética.

Para a obtenção dos pós das nanopartículas sintetizadas, a solução coloidal obtida foi centrifugada (Minicentrífuga Eppendorf, 13400 rpm) durante 30 minutos, após esse tempo, o sobrenadante foi retirado, restando assim o sólido, posteriormente lavado com água deionizada e novamente centrifugado por mais 30 minutos e finalmente seco em dessecador a pressão reduzida e a temperatura ambiente por no mínimo 12 horas. Este material obtido foi submetido às espectroscopias Infravermelho, Raman e de Raios-X, além de termogravimetria.

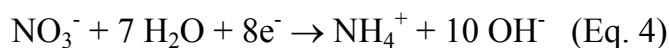
O estudo sobre as propriedades espectroscópicas foi realizado registrando os espectros Raman dos pós de hidróxido de níquel em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope 3000, utilizando radiação excitante de 632,8 nm. Para os experimentos de difração de raios-X foi utilizado um equipamento Rigaku Miniflex 30kV/15 mA,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . As análises termogravimétricas foram realizadas em um TGA Perkin-Elmer, Pyris 7, utilizando atmosfera de  $\text{N}_2$  com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho foram realizados em um Perkin-Elmer Spectrum, utilizando pastilhas de KBr.

Experimentos de espectroscopia de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido (ICP-OES) foram realizados em colaboração com a profa. Dra. Elisabeth de Oliveira, utilizando um espectrômetro Spectro Cirrus.

Para as imagens de HRTEM, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (HRTEM-JEM 3010 URP) operando em 300KV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com um detector de Raio-X para nano-análises, situado no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-7401F na Central Analítica do Instituto de Química (USP). As microscopias de força atômica (AFM) foram efetuadas em um microscópio Nanoscope IIIA (Veeco) no modo “tapping” em temperatura ambiente.

A corrente catódica aplicada reduz o nitrato presente na solução, gerando íons hidroxilas que precipitam com o níquel / cobalto, segundo as equações 4 e 5, abaixo:



Para a deposição das nanopartículas sobre o ITO foi empregada uma adaptação do procedimento descrito por Decher [141], onde o ITO era imerso em solução de polycation (PAH ou PDDA), seguido de lavagem com água destilada pela imersão em um béquer sob agitação magnética, seco com  $\text{N}_2$  e então imerso na solução coloidal

das nanopartículas, novamente lavado e seco com N<sub>2</sub>. A repetição cíclica destas etapas produzia o eletrodo em multi-camadas.

A deposição eletroforética (EPD) foi realizada sobre a solução coloidal, onde dois ITOs foram paralelamente dispostos a diferentes distâncias, aplicando um potencial fixo de 1,0 V, obtendo assim diferentes campos elétricos. Para a realização das imagens de MEV e AFM dos eletrodos modificados por EPD, foi utilizado um eletrodo de ouro ultraliso, mantendo os outros parâmetros experimentais.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Filmes Eletrodepositados

Foram inicialmente efetuados os estudos espectroeletroquímicos dos hidróxidos de níquel e cobalto nas suas formas eletrodepositadas, para que posteriormente fossem comparados com os resultados obtidos pela modificação de eletrodos pelas nanopartículas.

A reação global do para redox  $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$  em meio alcalino pode ser assim descrita:

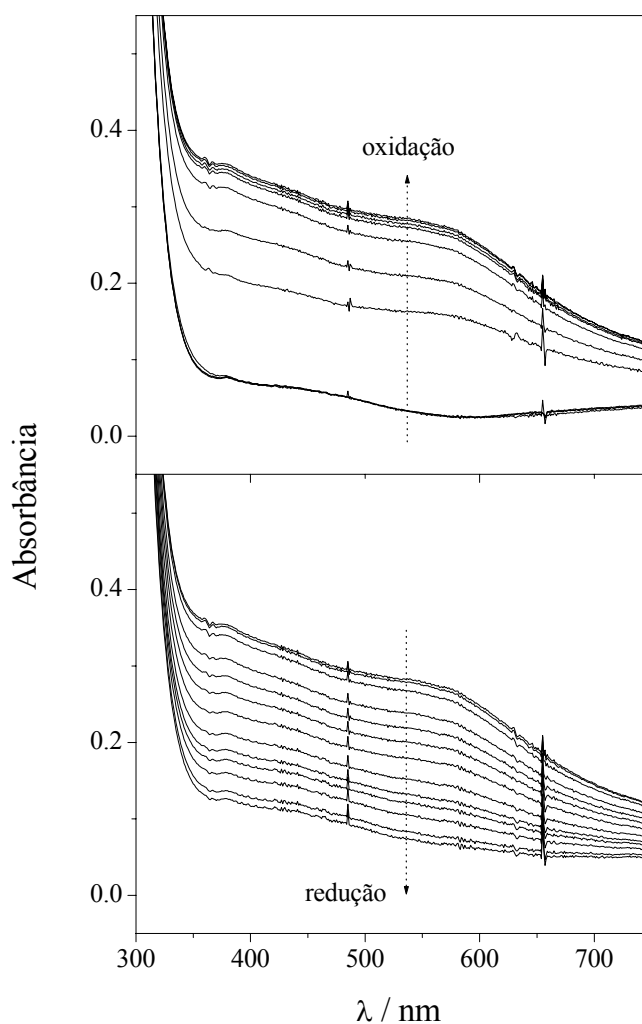


A forma reduzida é totalmente transparente, porém quando o hidróxido é oxidado à sua forma  $\text{NiOOH}$ , o eletrodo adquire uma coloração marrom-escuro. Quando novamente reduzido, o eletrodo modificado pelo hidróxido de níquel deve retornar à forma transparente.

Dessa forma, foi sintetizado um filme de hidróxido de níquel galvanostaticamente, aplicando uma corrente de  $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 segundos, como descrito na seção experimental.

Na Figura 14 é mostrado o perfil espectrofotométrico do filme de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , cada espectro foi obtido pela aplicação de um potencial diferente. O aumento do valor do potencial de oxidação provoca um crescente aumento na absorção dos espectros, em toda a região do visível, coerente com a coloração escura adquirida pelo eletrodo, que permanece constante a partir de 0,5 V, sendo obtidos os espectros até o potencial de 0,6 V. A partir deste potencial, foi iniciado o processo de redução do filme, diminuindo gradativamente o potencial aplicado, com a subsequente diminuição da absorção dos espectros. A absorção intensa a comprimentos de onda menores de 300 nm está relacionada com a absorção do vidro, presente no eletrodo de trabalho. Foi utilizado  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito e Pt como contra-eletrodo.





*Figura 14. Espectros “in situ” do hidróxido de níquel crescido galvanostaticamente por 30 segundos, utilizando Pt e Ag/AgCl como contra-eletrodo e referência, respectivamente. Para cada potencial aplicado era aguardado um tempo de repouso de 60 segundos para a obtenção do espectro.*

Complementando os estudos espectroeletroquímicos do filme eletrodepositado, o eletrodo modificado foi então colocado em uma cela eletroquímica, incidindo radiação monocromática azul ( $\sim 457$  nm) perpendicularmente ao eletrodo. Foram então obtidos os voltamogramas cíclicos para o filme de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , juntamente com as medidas de variação de transmitância potenciodinâmicas, mostrados a seguir, na Figura 15.

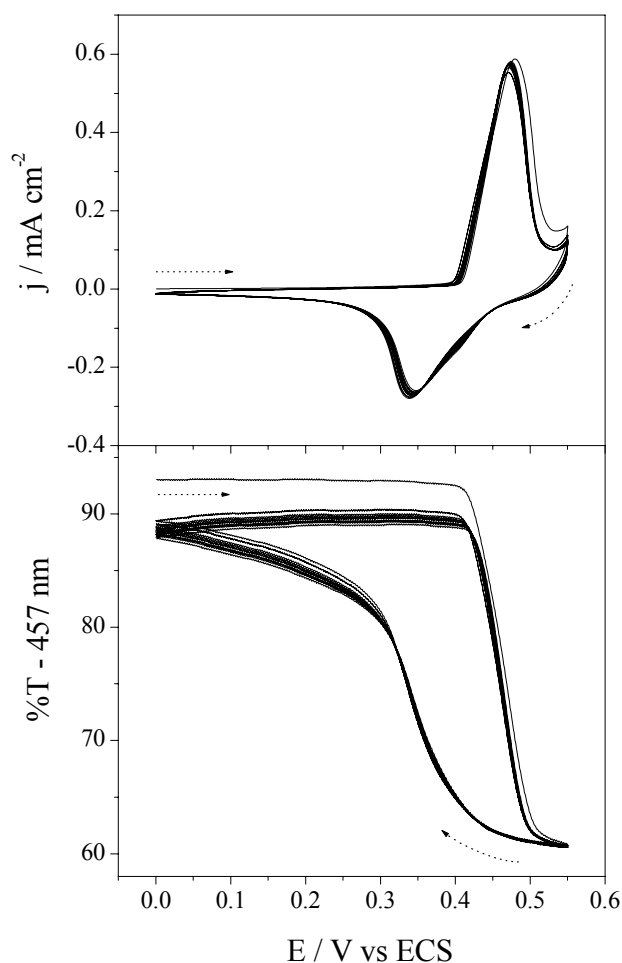


Figura 15. Resposta eletrocromática do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  depositado galvanostaticamente por 50 segundos. Eletrodos de platina e ECS utilizados como contra e referência, respectivamente,  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

É observada a queda de transmitância a partir da oxidação do hidróxido, visualizada por uma pronunciada onda anódica centrada em 0,45 V (vs ECS). Com o fim do processo anódico ocorre uma variação no valor da transmitância de aproximadamente 30 %. Na volta da varredura, ocorre uma onda catódica, centrada em 0,38 V (vs ECS), reduzindo desta forma o hidróxido, descolorindo o eletrodo, que volta a ter valores elevados de transmitância. Porém, ao passar dos ciclos o processo se torna menos reversível, onde há uma pequena queda nos valores observados nos processos redox. Esta suave irreversibilidade é também visualizada no valor da transmitância, onde é possível ver uma gradual queda no seu valor, que inicialmente parte de 93%, porém já no 10º ciclo é de 88%. Isto se expressa no eletrodo como

pontos escuros identificáveis visualmente, resultante da irreversibilidade de alguns sítios de NiOOH, não reduzidos. Também foi observado que o eletrodo quando oxidado não era uniformemente colorido, apresentando regiões mais claras, outras mais escuras, provavelmente devido a diferentes regiões condutoras do ITO.

A partir destes resultados é possível calcular a eficiência eletrocromica deste eletrodo, como mostrado na equação 2. A carga elétrica é facilmente obtida pelas ondas anódica ou catódica do voltamograma, neste caso, utilizaremos a carga catódica para evitar qualquer interferência provocada pela reação de desprendimento de oxigênio e a absorbância pode ser calculada como uma relação entre as transmitâncias final ( $T_F$ ) e inicial ( $T_I$ ) (Eq. 7):

$$A = - \log \left( \frac{T_F}{T_I} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

A carga de redução obtida foi de  $2,849 \text{ mC cm}^{-2}$ , que corresponde a aproximadamente  $2,952 \times 10^{-8}$  mols de Ni(OH)<sub>2</sub>, este valor é razoavelmente próximo do valor teórico calculado da síntese galvanostática ( $3,239 \times 10^{-8}$  mols). Desta forma, a eficiência eletrocromica, a este comprimento de onda (457 nm), vale **60,1 cm<sup>2</sup> C<sup>-1</sup>**.

Após a ciclagem, o eletrodo modificado foi submetido a testes cronoamperométricos, a fim de determinar seu tempo de coloração / descoloração, que será definido como o tempo necessário para a mudança em 2/3 do valor de sua variação total de transmitância, a partir de seu valor inicial. Para este experimento, foram fixados os potenciais 0,0 e 0,45 V (vs ECS) como padrões de descoloração e coloração, respectivamente. Antes do experimento, o eletrodo foi submetido a um potencial de repouso de 0,0 V por 60 segundos, onde então era aplicado o potencial de oxidação (colorindo o eletrodo), mantido por um determinado tempo, seguido pela aplicação do potencial de redução, descolorindo o eletrodo. Estes resultados são mostrados na Figura 16. Foram encontrados os tempos de 0,94 segundos e 0,4 segundos para a coloração e descoloração, respectivamente.

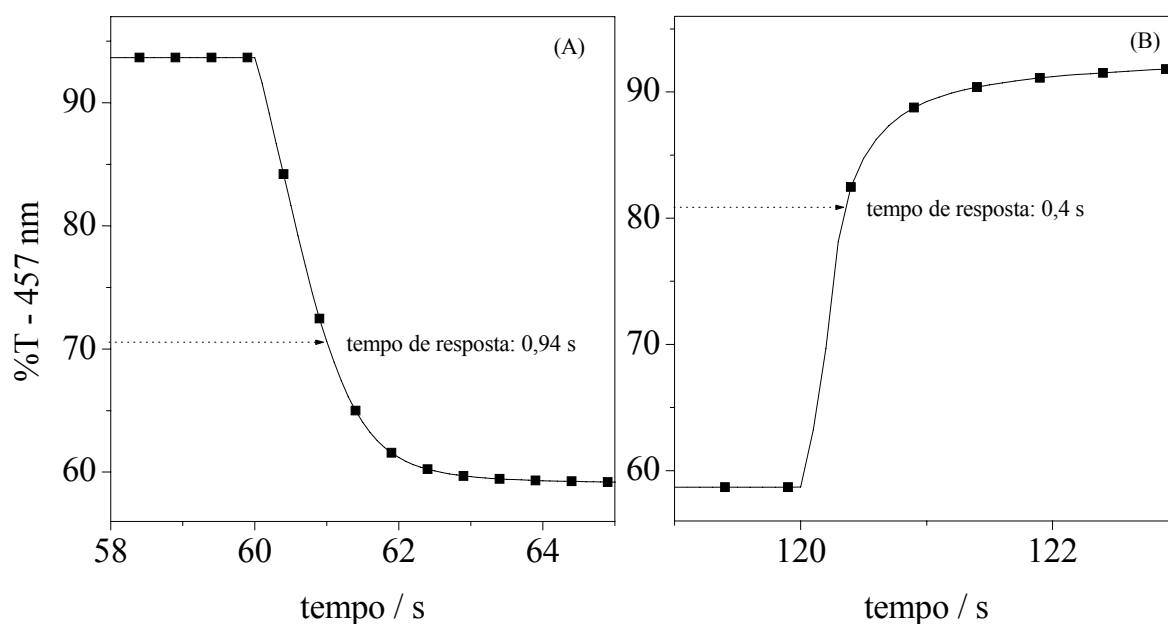


Figura 16. Tempo de resposta electrocrômica para um eletrodo modificado com  $\text{Ni(OH)}_2$  depositado galvanostaticamente por 50 segundos. Eletrólito:  $\text{KOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Na coloração (A) o potencial aplicado foi de 0,45 V e na descoloração (B) foi de 0 V.

Para a obtenção de eletrodos com um maior contraste, filmes mais espessos foram formados pelo aumento do tempo de deposição galvanostática, Na Figura 17 é mostrado o comportamento electrocrômico para um filme formado por 300 segundos.

Este filme possui uma maior quantidade de carga envolvida nos processos redox, devido à maior quantidade de material depositada. Esta característica obviamente também irá influenciar na variação de transmitância do eletrodo, onde durante o primeiro ciclo da varredura é encontrada uma queda na transmitância de mais de 70%, que é um valor extremamente alto. Porém este comportamento não é contínuo, onde temos uma grande irreversibilidade na redução do  $\text{NiOOH}$ . Somente no primeiro ciclo, há uma queda de aproximadamente 20% no valor da transmitância inicial. Este comportamento leva a regiões mais escuras no eletrodo, o que não é interessante do ponto de vista prático. Após o décimo ciclo, é alcançada a estabilização do processo, onde a variação de transmitância e o voltamograma se tornam constantes, apresentando um contraste óptico de 28%.

Pela análise da reação do hidróxido de níquel da forma que ela é comumente apresentada (Eq. 5), o processo de oxidação a oxi-hidróxido seria acompanhada pela

saída de cátions da matriz do hidróxido de níquel. Porém, experimentos realizados utilizando Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartz (MECQ) demonstraram que para a forma  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ocorre justamente o oposto, ou seja, com a oxidação do filme, há um aumento na massa do eletrodo, com a inserção de cátions provenientes do eletrólito, que são posteriormente expelidos durante a redução [142-144]. Desta forma, a irreversibilidade encontrada para os filmes mais espessos está relacionada com a dificuldade de movimentação dos íons potássio, que não são expelidos da matriz do hidróxido.

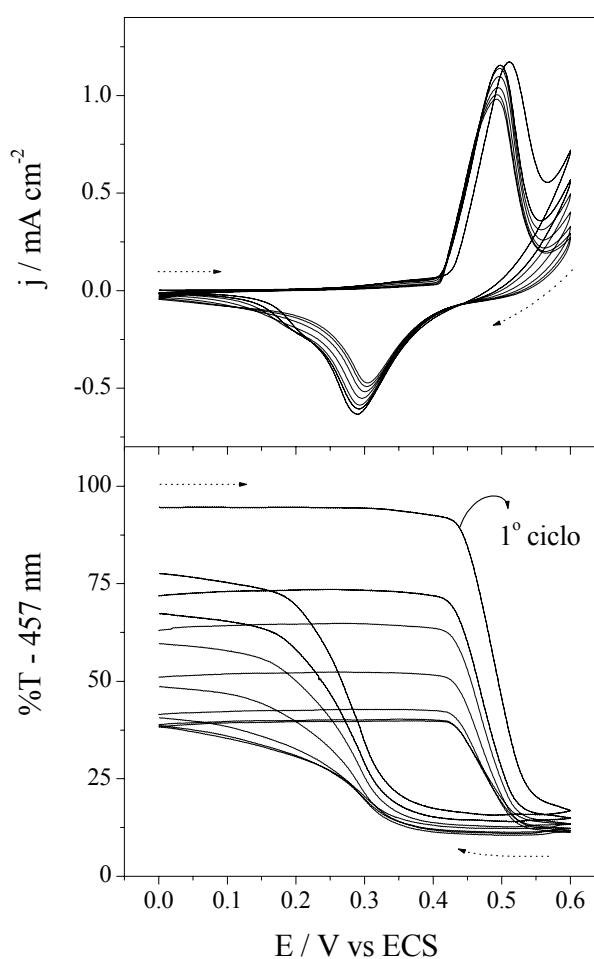


Figura 17. Resposta electrocrômica do Ni(OH)<sub>2</sub> depositado galvanostaticamente por 300 segundos. Eletrodos de platina e ECS utilizados como contra e referência, respectivamente,  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Eletrólito: KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os processos cinéticos estão diretamente relacionados com a inserção / expulsão de cátions no eletrodo de hidróxido de níquel, que são dificultados pela

espessura do filme. Fatalmente para filmes mais espessos serão encontrados maiores tempos de resposta eletrocromicos, como observado na Figura 18, resultado obtido para um eletrodo de hidróxido de níquel sintetizado por 300 segundos. Foram encontrados tempos de resposta de 3,3 segundos e 1,5 segundos, para a coloração e descoloração, respectivamente.

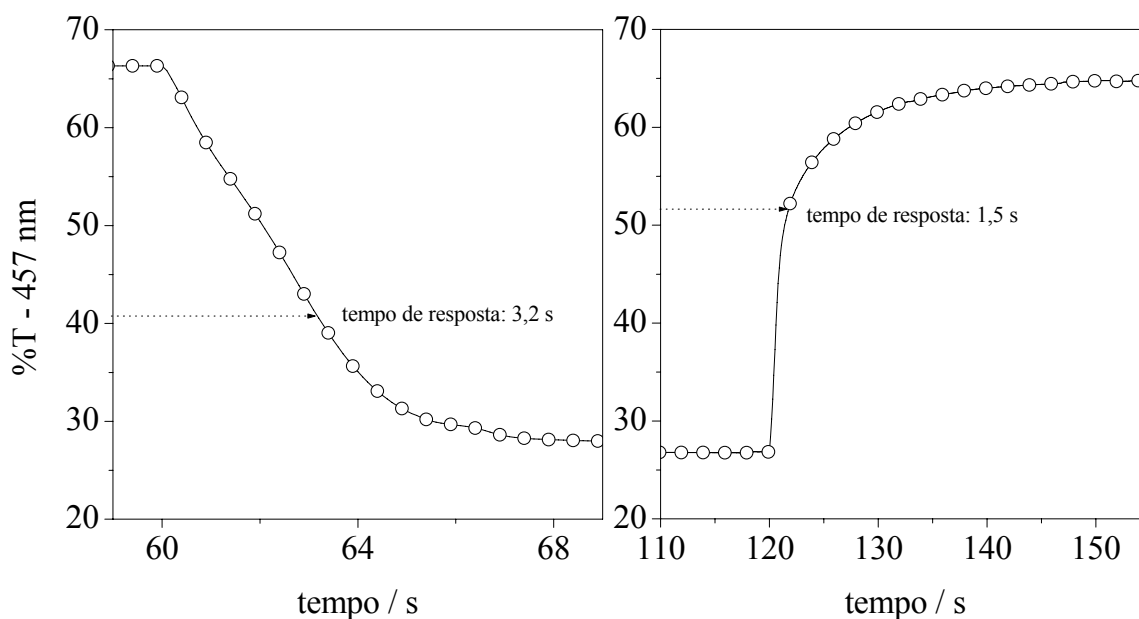
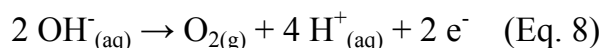


Figura 18. Tempo de resposta eletrocromica para um eletrodo modificado com  $\text{Ni(OH)}_2$  depositado galvanostaticamente por 300 segundos. Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Na coloração (A) o potencial aplicado foi de  $0,45 \text{ V}$  e na descoloração (B) foi de  $0 \text{ V}$ .

Como visto pelas Figuras 15 e 17, o processo de oxidação do hidróxido de níquel se encontra a potenciais anódicos relativamente altos, onde além da reação de formação do oxi-hidróxido, também é encontrada uma outra reação redox, o desprendimento de oxigênio, segundo a reação mostrada abaixo, equação 8.



Infelizmente, parte da carga elétrica está sendo desperdiçada em um outro processo, não colaborando com a variação de contraste do eletrodo. Abaixo, na Figura 19 é mostrado um gráfico que relaciona a derivada da variação de transmitância com o perfil voltamétrico do hidróxido de níquel, exposto a valores de potenciais mais elevados.

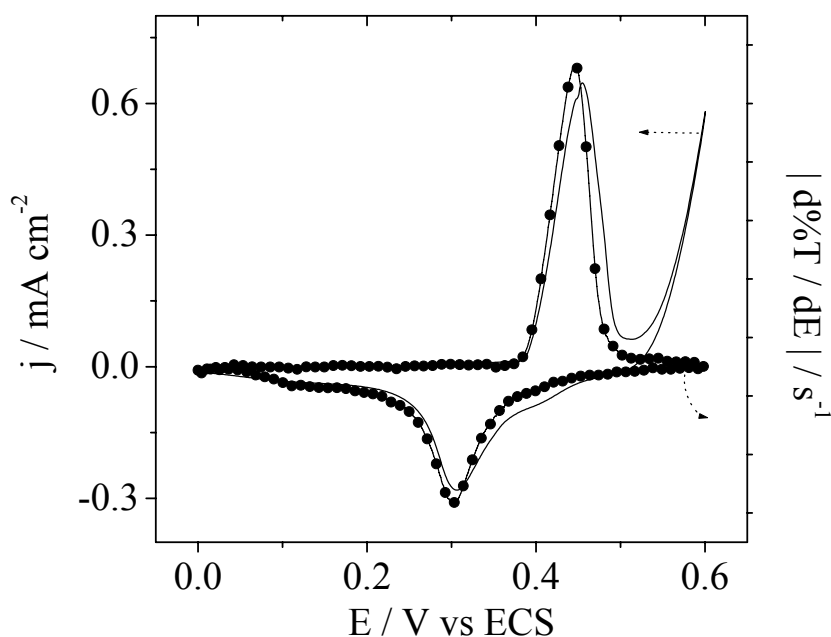


Figura 19. Relação entre a derivada da variação da transmitância (457 nm) (---) e da corrente elétrica (—) em função do potencial aplicado, para um filme de  $\text{Ni(OH)}_2$  crescido galvanostaticamente por 200 segundos,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

As maiores variações na transmitância ocorrem quando o filme é oxidado ou reduzido, onde os perfis de variação são praticamente sobrepostos sobre a corrente elétrica. Porém, acima de um potencial de 0,5 V é possível observar que não há mais variação na transmitância, embora a corrente elétrica sofra um grande aumento, justamente provocado pela reação de formação de oxigênio, que não colabora com as propriedades ópticas do eletrodo.

Esta mesma limitação é encontrada em qualquer aplicação referente ao hidróxido de níquel, sendo especialmente indesejado em baterias secundárias, por se tratar de um compartimento fechado. Dessa forma, muitos estudos são efetuados a fim de encontrar meios de superar esta característica, sendo a utilização de aditivos a mais empregada.

A utilização de aditivos em materiais ativos de baterias é bastante conhecida, onde seu desempenho é limitado por problemas químicos relacionados às espécies que participam nos processos de eletrodo ou pelo próprio desgaste do material, quando repetitivamente exposto a ciclos de carga / descarga. Dentro desta classe de aditivos

utilizados em baterias alcalinas, podemos citar alguns, como o carbono,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  e  $\text{Zn}$ . O efeito desejado destes aditivos é aumentar a condutividade elétrica do material ativo, além de melhorar a rigidez do material, evitando mudanças de volume durante a ciclagem [145-146].

No caso específico da utilização de aditivos em eletrodos de hidróxido de níquel, a proposta é centrada em três objetivos: (i) melhorar a eficiência de carga pela separação dos processos  $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$  e  $\text{OH}^- / \text{O}_2$ , (ii) evitar o chamado efeito  $\gamma$ , provocado pelo intumescimento do material ativo e (iii) melhorar a condutividade elétrica do  $\text{Ni(OH)}_2$ , especialmente na sua forma reduzida.

Muitos cátions metálicos têm sido estudados com esta proposta, em especial o cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e o cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) são os aditivos mais populares utilizados em eletrodos de hidróxido de níquel. Estudos efetuados empregando voltametria cíclica demonstraram que o  $\text{Co(OH)}_2$  desloca os picos do processo  $\text{Ni(II)} / \text{Ni(III)}$  para potenciais menos positivos, levando a um aumento na reversibilidade eletroquímica. Esse deslocamento é devido ao aumento da condutividade do hidróxido misto [147-148], sendo este aditivo ideal para o afastamento das reações de desprendimento de oxigênio e da oxidação do hidróxido de níquel. O cádmio, assim como o zinco, atua na substituição de átomos de  $\text{Ni}^{2+}$ , levando dessa forma, a uma diminuição do estado de oxidação do hidróxido, diminuindo a repulsão eletrostática entre as lamelas. Evitando assim o efeito  $\gamma$ , que é provocado pelas grandes variações de volume em reações redox [144,149].

O hidróxido de cobalto, assim como o hidróxido de níquel possui propriedades electrocrômicas [150], passando de um estado incolor a verde escuro quando oxidado. Da mesma forma que o hidróxido de níquel, o  $\text{Co(OH)}_2$  também pode ser obtido pelo método galvanostático, a partir da geração eletroquímica de  $\text{OH}^-$ , Eq. 9.



Abaixo, na Figura 20 é mostrado um perfil electrocrômico de um filme de  $\text{Co(OH)}_2$ , galvanostaticamente sintetizado ( $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante 50 segundos).



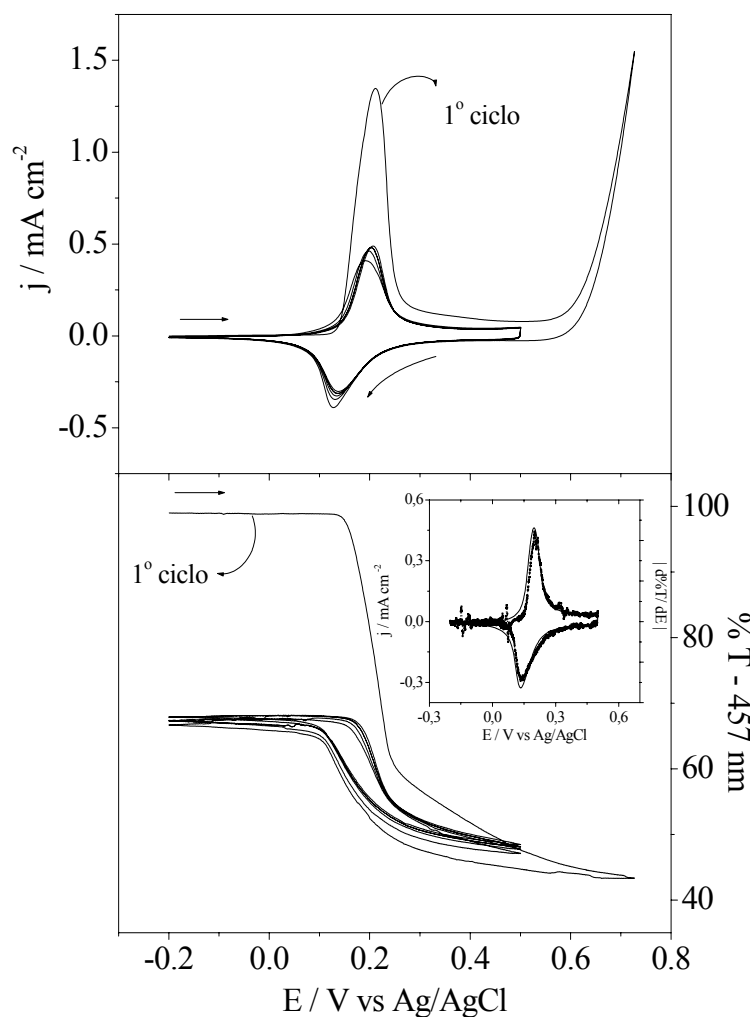


Figura 20. Resposta electrocrômica do filme eletrodepositado de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Eletrólito suporte:  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Figura inserida: gráfico da derivada da variação da transmitância com o potencial aplicado,  $|d\%T/dE|$ .

Pelos resultados apresentados, é possível observar apenas um processo redox, centrado em uma onda anódica em  $0,20 \text{ V}$  e em  $0,13 \text{ V}$  na onda catódica. A partir de  $0,58 \text{ V}$  ocorre o desprendimento de oxigênio, tal como encontrado nos eletrodos modificados pelo hidróxido de níquel. Por ser um elemento muito semelhante ao níquel, os processos de oxidação e redução também podem ser descritos como segue na equação 10. No seu estado reduzido ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ) o filme é incolor, porém quando é oxidado a  $\text{Co}^{\text{III}}$ , o mesmo se torna verde-escuro. Fatos concordantes com os encontrados em literatura para filmes dispersos obtidos a partir de soluções coloidais [150].



Também é observado que o sistema apresenta um primeiro ciclo com uma grande variação de transmitância (aproximadamente 55%), fato que não se repete nos ciclos subseqüentes, estabilizando em aproximadamente 19%. Esse comportamento irreversível foi previamente reportado para o hidróxido de cobalto, onde a estabilidade da forma  $\text{CoOOH}$  em soluções alcalinas é extremamente alta, além disso, a oxidação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pode levar a diversos outros produtos, especialmente óxidos, sendo estas reações irreversíveis [151-152]. Para este eletrodo, a eficiência eletrocromica foi calculada, encontrando **41,4 cm<sup>2</sup> C<sup>-1</sup>** (457 nm), após a estabilização do ciclo.

O eletrocromismo apresentado pelo hidróxido de cobalto é um sistema pouco descrito em literatura, sendo muito mais encontrada a utilização deste como aditivo em eletrodos de hidróxido de níquel, formando uma solução sólida [144, 148]. Para estudar essa propriedade, foram eletrodepositados filmes a partir de uma solução de concentração de cátions metálicos de 0,01 mol L<sup>-1</sup>, contendo diferentes proporções dos nitratos de níquel e cobalto. Os filmes serão denominados como  $\text{Ni}_X\text{Co}_Y(\text{OH})_2$ , sendo X e Y as porcentagens de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  na solução de síntese. Dessa maneira, uma solução que contenha 20% de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e 80% de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , o filme formado será denominado como  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ .

Os filmes foram formados galvanostaticamente, ( $i = -0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) por um tempo de 50 segundos, onde o comportamento eletrocromico foi estudado em eletrólito  $\text{KOH}$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. As soluções de partida utilizadas apresentavam a proporção de 25%, 50% e 75% em  $\text{Ni}^{2+}$ , os resultados obtidos encontram-se na Figura 21, abaixo.

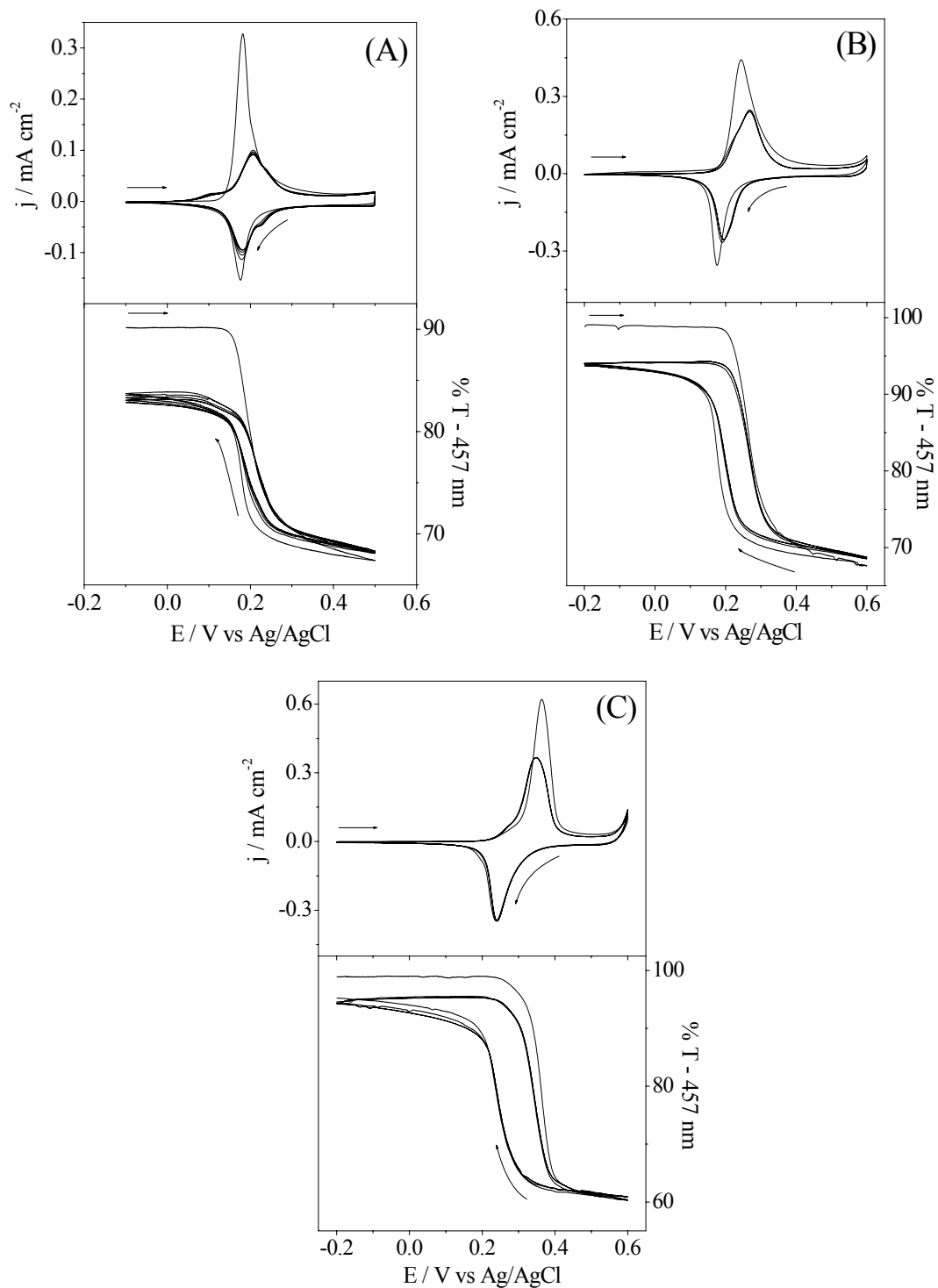


Figura 21. Comportamentos eletrocromicos para filmes de hidróxidos mistos: (A)  $Ni_{25}Co_{75}(OH)_2$ , (B)  $Ni_{50}Co_{50}(OH)_2$  e (C)  $Ni_{75}Co_{25}(OH)_2$ . Eletrólito:  $KOH\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ ,  $v = 10\ mV\ s^{-1}$ .

Com o aumento na proporção de cobalto ocorre o deslocamento dos picos de redução e oxidação para potenciais mais catódicos, gradativamente, os valores dos

picos de oxidação se encontram em 0,22 V, 0,25 V e 0,38V. Porém é bastante claro que mesmo no filme contendo a maior proporção de níquel,  $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}(\text{OH})_2$ , a reação de desprendimento de oxigênio somente começa a ser notada em aproximadamente 0,6 V, muito distante da oxidação Ni(II)/Ni(III).

No filme  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}(\text{OH})_2$ , é encontrada uma grande irreversibilidade electrocrômica, tal qual encontrado no filme de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  puro, porém com a redução da proporção de cobalto no filme, esta irreversibilidade também é diminuída, chegando a um valor de 3,5 % no filme  $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}(\text{OH})_2$ , que é um valor comparável ao eletrodo de hidróxido de níquel puro, como mostrado na Figura 15, com a vantagem do processo de oxidação estar totalmente afastado da reação de formação de oxigênio.

Estes resultados indicam claramente a formação de uma solução sólida, onde apenas um único processo redox (oxidação-redução) é observado. Se ao contrário, os filmes obtidos fossem apenas uma mistura entre os hidróxidos de níquel e cobalto, seriam evidenciados dois processos electroquímicos distintos, em potenciais separados. Porém, foi atingido um eletrodo electrocrômico diferenciado, onde bons contrastes ópticos foram obtidos, comparáveis ao eletrodo de hidróxido de níquel puro, além do deslocamento do processo de coloração para potenciais menos anódicos, afastando-o da reação de desprendimento de oxigênio.

Uma vez determinadas as principais características electroquímicas e electrocrômicas dos hidróxidos de níquel e cobalto, além do hidróxido misto, todos sintetizados na forma de filmes. Serão discutidas a partir deste ponto a síntese, caracterização e modificação de eletrodos por nanopartículas.

## **4.2. Eletrodos modificados por nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>**

### **4.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas**

A utilização da nanopartículas é altamente difundida na comunidade científica, no presente plano de doutorado, esses materiais serão utilizados na construção de eletrodos eletrocromicos, buscando melhoras significativas no contraste óptico, eficiência eletrocromica e no tempo de resposta. Atualmente, existem diversas técnicas de síntese de nanopartículas, dentre as quais, podemos citar: o processo sol-gel, tratamento térmico de metais, eletrospray e a via ultrassônica, que será detalhada a seguir.

Algumas teorias foram desenvolvidas para tentar explicar como a radiação sônica de 20 kHz pode provocar a quebra de ligações químicas [153-155]. Todas elas concordam que o principal evento na sonoquímica é a criação, crescimento e colapso de bolhas que são formadas no líquido, fenômeno conhecido como cavitação acústica. O estágio de colapso da bolha, que ocorre em menos de  $1 \times 10^{-9}$  segundo, quando o tamanho da mesma atinge seu valor máximo, é o que leva a quebra de ligações químicas. Neste processo, temperaturas locais muito altas (5000 – 25000 K) são obtidas imediatamente após o colapso da bolha [156]. Uma vez que este colapso ocorre em menos de um nanossegundo, taxas de esfriamento da ordem de  $10^{11} \text{ K s}^{-1}$  são obtidas. Esta taxa de esfriamento local induz a cristalização e organização dos produtos, por esta razão, em todos os casos onde há a volatilização do produto, que se aloja dentro de uma bolha, temos a produção de nanopartículas amorfas.

Porém, enquanto a explicação na formação de compostos amorfos é bem entendida, a razão das dimensões nanométricas ainda não é bem esclarecida. Uma explicação para a formação de nanopartículas através do uso da radiação ultrassônica é que a cinética rápida de formação e colapso de bolhas não permite a formação dos núcleos de crescimento. De outra maneira, se o precursor é um composto não-volátil, a reação ocorre em um anel de 200 nm de diâmetro que envolve a bolha, antes do colapso [154]. Neste caso, a reação se dá na fase líquida. Os produtos encontrados podem ser amorfos ou nanocristalinos, isto depende da temperatura na região do anel

onde a reação ocorre. A temperatura deste anel é menor do que dentro da bolha, sendo estimada em aproximadamente 1900 ° C, porém maior do que no seio da solução.

Como mencionado anteriormente, muitos métodos vem sendo desenvolvidos para a síntese de nanomateriais. Entretanto, a síntese sonoquímica oferece algumas vantagens excepcionais se comparada aos outros métodos [157], como por exemplo, na preparação de produtos amorfos [158], na inserção de nanopartículas em materiais mesoporosos [159], na deposição de nanopartículas cerâmicas e de superfícies poliméricas [160] ou mesmo na formação de nanoesferas protéicas [161]. Uma das grandes vantagens desta síntese está na pouca quantidade de material necessária, gerando menos resíduos.

São reportadas em literatura as sínteses ultrassônicas de alguns compostos eletrocromicos na escala nanométrica, como o óxido de tungstênio [162] e o hidróxido de cobalto [163]. Recentemente, Jeevanandam e colaboradores [164] descreveram um método ultrassônico na síntese de fibras de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, de cerca de 200 nm de comprimento e 15 nm de diâmetro. Para esta síntese, foi utilizada uma frequência de 20 kHz durante 3 horas, este método empregava a adição de uréia a uma solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A uréia é degradada a íons amônio e carbonato, levando a um aumento do pH do meio, precipitando desta forma o hidróxido de níquel, esse é um processo relativamente lento, porém bastante empregado na síntese química do Ni(OH)<sub>2</sub> [165-166].

A utilização da radiação ultrassônica tem como principal objetivo a dispersão das partículas, impedindo que se formem centros de crescimento. Como descrito na seção experimental, as nanopartículas de hidróxido de níquel são diretamente formadas pela adição de hidroxilas, na forma de NH<sub>4</sub>OH, este é um método bastante conhecido para a síntese química de Ni(OH)<sub>2</sub>, também conhecido como síntese de Merlin [167].

A solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> era inicialmente submetida à radiação ultrassônica (f = 20 kHz), onde uma alíquota de NH<sub>4</sub>OH era adicionada à esta, mantendo a radiação por cinco minutos. Após esse tempo, uma alíquota de 10 µL da solução coloidal obtida foi

gotejada sobre uma rede de carbono amorfo. Abaixo, na figura 23 são mostradas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Definição (HRTEM) obtidas para esta síntese.

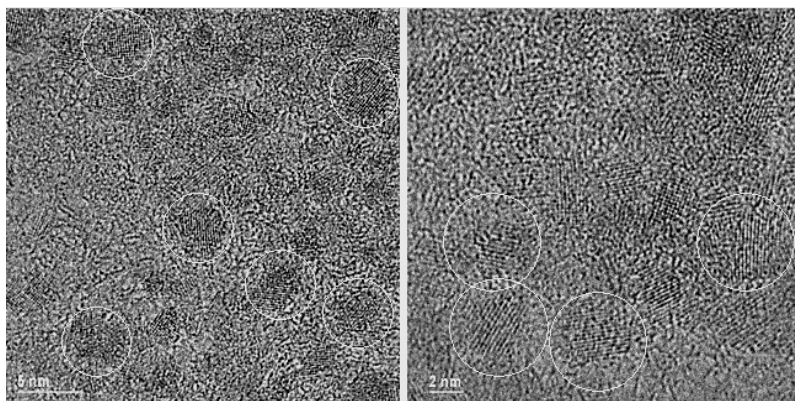


Figura 22. HRTEM das nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas através da radiação ultrassônica.

Infelizmente a imagem apresenta um contraste baixo, porém é possível identificar partículas de formato quase esférico, apresentando aproximadamente de 2 a 5 nm de diâmetro. A solução coloidal obtida permaneceu estável por mais de oito horas, onde após esse tempo, ocorria a precipitação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , visualmente identificado pelo corpo de fundo.

Para se determinar possíveis alterações estruturais do hidróxido de níquel, provocadas pela cavitação acústica, foram obtidos os espectros Raman dos pós dos hidróxidos sintetizados sonoquimicamente. Na espectroscopia Raman, uma radiação, geralmente no visível, interage com a amostra em questão e então é espalhada, com uma frequência ligeiramente modificada daquela que incidiu, a partir desta diferença, podemos ter os espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. No espalhamento Stokes, a variação de frequência corresponde à diferença entre dois níveis vibracionais, onde podemos então identificar ligações químicas.

Foram preparadas duas amostras: uma delas é o pó das nanopartículas, obtidas pela síntese ultrassônica; a outra corresponde ao hidróxido de níquel, sintetizado pela mistura, nas mesmas proporções, do nitrato de níquel e do hidróxido de amônio, porém, submetidos à agitação magnética. Ambas foram realizadas por cinco minutos. Os resultados estão mostrados na Figura 23, abaixo.

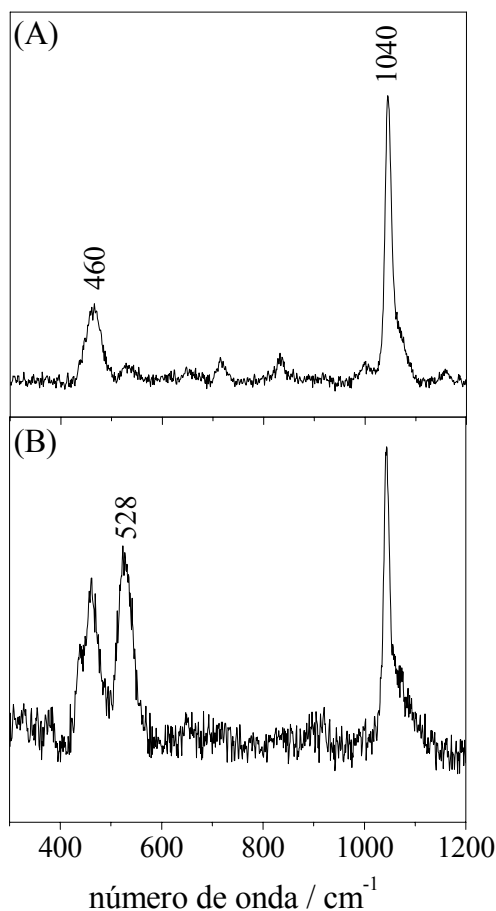


Figura 23. Espectros Raman do hidróxido de níquel, obtidos por agitação magnética (A) e através da síntese ultrassônica (B),  $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ .

Fundamentalmente, são encontradas três bandas principais: a banda ao redor de  $460 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações Ni-O(H); em  $528 \text{ cm}^{-1}$  é assinalada como sendo defeitos estruturais existentes na matriz do hidróxido e finalmente, a banda em  $1040 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à presença de nitratos, intercalados entre as camadas de  $\text{Ni(OH)}_2$  [168-170]. Inicialmente é possível verificar que a síntese ultrassônica não provocou mudanças drásticas na estrutura do  $\text{Ni(OH)}_2$  que pudessem ser detectadas por essa técnica, não são observadas a formação de novas bandas, ou do deslocamento drástico das três outras citadas anteriormente. Porém, há um grande aumento na intensidade relativa da banda em  $528 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos defeitos estruturais. Em estudos utilizando Raman, XDR e EXAFS, Bernard e colaboradores [169] descreveram esses defeitos como sendo vacâncias geradas pelas ausências de prótons e/ou de OH. Os defeitos podem estar presentes no interior dos cristalitos, ou na



superfície dos mesmos, abaixo, na Figura 24 é mostrada uma ilustração esquemática dos defeitos estruturais.

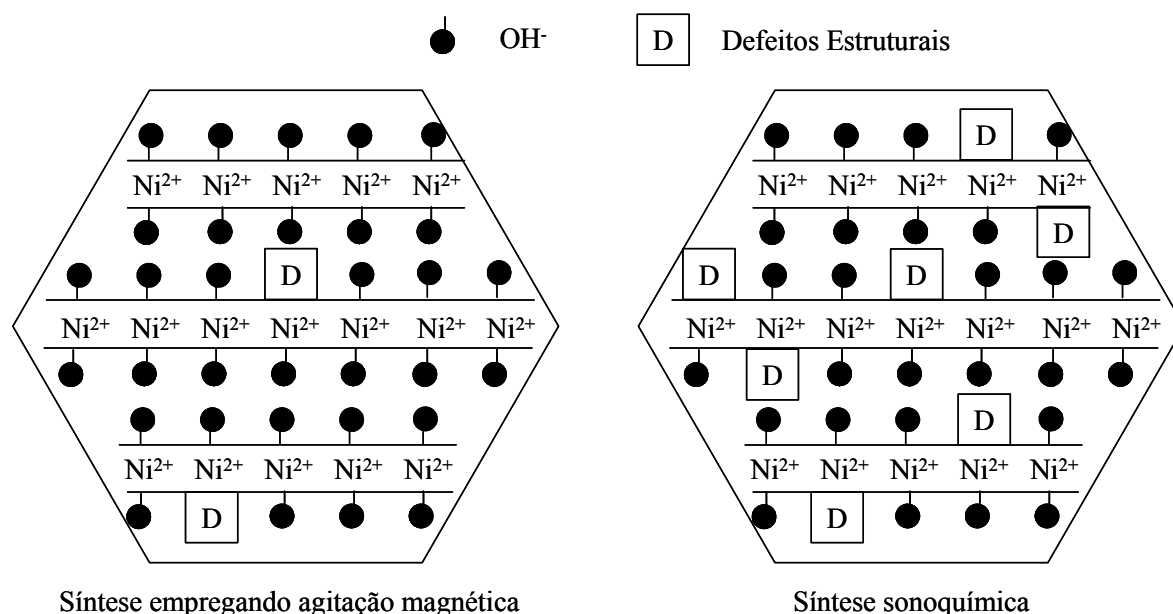


Figura 24. Representação esquemática dos defeitos estruturais encontrados no  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Adaptado da referência [169].

Se levada em consideração a grande área superficial obtida pela estrutura nanométrica, os resultados de espectroscopia Raman são perfeitamente coerentes, uma vez que os defeitos estruturais estariam mais expostos na superfície do cristal, além da grande turbulência gerada pela cavitação acústica que poderia provocar a extração de um próton ou mesmo da hidroxila da matriz do hidróxido de níquel.

Um outro parâmetro importante de síntese é o tempo de exposição à radiação ultrassônica. Como descrito acima, a síntese ultrassônica leva a um aquecimento local elevado, criando uma situação favorável para a transformação da fase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  para a  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . A principal diferença estrutural entre essas fases é a ordenação das lamelas do hidróxido, que por sua vez leva a uma orientação preferencial das hidroxilas, sendo seu sinal vibracional mais intenso na fase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . Dentro das técnicas empregadas, a espectroscopia no infravermelho é extremamente sensível na determinação das fases  $\alpha$  ou  $\beta$ , pela identificação das hidroxilas no hidróxido de níquel

[171-173]. Abaixo, na Figura 25 são mostrados os espectros IV de nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  sintetizadas durante diferentes tempos.

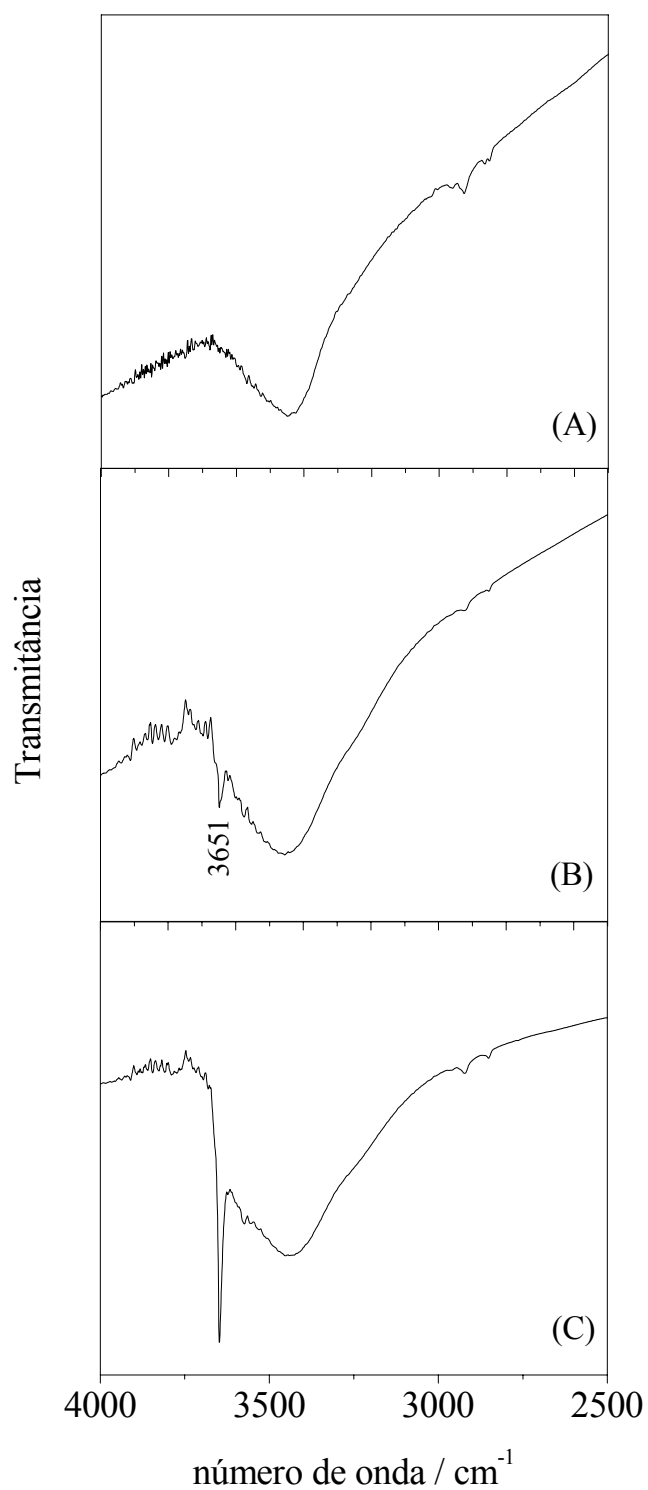


Figura 25. Espectros de IV dos pós obtidos das sínteses ultrassônicas do  $\text{Ni(OH)}_2$ , realizadas em (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

É possível verificar claramente que o aumento do tempo de síntese provoca o aparecimento e o aumento na intensidade da banda em  $3651\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento da hidroxila no retículo do hidróxido de níquel, tipicamente encontrada na fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  [172-173]. A banda larga centrada em  $3435\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da hidroxila nas moléculas de água. Esse resultado é uma evidência direta que a radiação ultrassônica influencia diretamente na transformação de fases do  $\text{Ni(OH)}_2$ . Dessa forma, como não é de interesse a formação da fase  $\beta$ , o tempo de síntese, nestas condições, deve ser limitado a cinco minutos para garantir somente a presença da fase  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ .

Uma vez determinada as condições ideais de síntese das nanopartículas, a próxima etapa é a imobilização das mesmas sobre o substrato condutor. Inicialmente foi tentada a dispersão direta da solução coloidal sobre o ITO, espalhando a solução sobre o mesmo, seguido pela evaporação do solvente. Porém, essa modificação de eletrodo não apresentou características interessantes, com um comportamento muito similar ao encontrado na Figura 17, ou seja, extremamente irreversível, com baixas eficiências electrocrômicas ( $\sim 30\text{ C}^{-1}\text{ cm}^2$ ) e tempos de resposta em torno de 5 a 9 segundos, características típicas de filmes espessos. Também vale salientar que ao depositar a solução coloidal, várias espécies químicas, como nitratos e íons amônio, também foram incorporadas ao eletrodo, possivelmente prejudicando seu comportamento eletroquímico e electrocrômico.

Grandes esforços vêm sendo efetuados para se encontrar meios de deposição, tanto de filmes como de partículas. Um grande impulso nesta área do conhecimento foi dado pelo desenvolvimento de deposição por camadas eletrostáticas, onde uma muitas possibilidades foram abertas com esse novo sistema.

#### **4.2.2 Automontagem por camadas eletrostáticas**

Filmes multi-camadas de compostos orgânicos tendo como substratos superfícies sólidas têm sido estudados por mais de 60 anos, pois os mesmos permitem a fabricação de montagens moleculares de multi-compósitos com a estrutura desejada.

Além disso, através de multi-compósitos, é possível combinar duas ou mais propriedades desejadas, como no caso dos plásticos reforçados, ou então conferir estabilidade adicional para biomoléculas funcionais ou montagens moleculares de outras mais frágeis.

Uma das maneiras de se produzir multicamadas é por meio da adsorção consecutiva de poliânions e policátions. Este é um processo bastante interessante, onde podem ser criadas variações do método, onde o policátion (ou poliânion) pode ser substituído por pequenas moléculas orgânicas, proteínas naturais, clusters inorgânicos, até partículas de argila e colóides, desde que possuam cargas.

O processo pelo qual ocorre o crescimento das camadas é efetuado por uma forte atração eletrostática, que ocorre entre uma superfície carregada (o substrato) e uma molécula eletricamente carregada com carga oposta. Em princípio, a adsorção de moléculas contendo mais que uma carga igual leva à reversão da carga na superfície, sendo que este fenômeno possui duas importantes conseqüências: (a) repulsão de moléculas igualmente carregadas e desta maneira a auto-regulação da adsorção e restrição de uma única camada, e (b) a habilidade de uma molécula carregada com carga oposta de ser adsorvida, em uma segunda etapa, na superfície da primeira molécula. A repetição cíclica destas etapas de adsorção leva à formação de estruturas em multicamadas, como está ilustrado na Figura 26, abaixo.

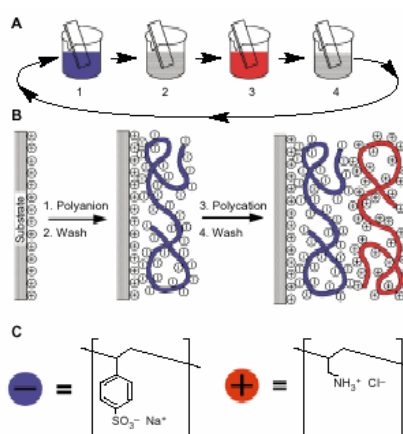


Figura 26. Representação esquemática da deposição eletrostática de camadas, LbL. Como poliânion, temos poli(estireno sulfonato) e como policátion, poli(hidrocloreto de alilamina), extraído da ref. [141].

As maiores vantagens da adsorção por camadas a partir de uma solução são que muitos materiais diferentes podem ser incorporados em filmes individuais multicamada e que as formas do filme são completamente determinadas pela seqüência de deposição. Os exemplos atuais mais notáveis de filme multi-compósito incluem proteínas, partículas virais, complexos e colóides de ouro [174-176].

Na área do eletrocromismo, a técnica de deposição por camadas eletrostáticas também é apresentada de maneira consistente, especialmente na utilização de polímeros condutores eletrônicos. Jung e colaboradores descreveram a adsorção eletrostática de poli(anilina-N-butilsufonada), encontrando eletrodos de alto contraste [177]. Também é possível encontrar a formação de eletrodos multi-camadas pela adsorção seqüencial de PEDOT e PAH [178]. Nesses trabalhos, apenas o poliânion possui eletroatividade, participando da reação eletrocromica, porém uma das grandes vantagens da técnica é a possibilidade do polycation também ser um material eletrocromico, encontrando assim, uma maior modulação de cores. Com base nesta possibilidade, DeLongchamp e colaboradores [179] modificaram um eletrodo com dois polímeros eletrocromicos, o PXV (poli(hexilviologênio)) e o PEDOT, este eletrodo, quando oxidado, levava a uma coloração azul e quando reduzido, apresentava a coloração violeta.

Uma alternativa encontrada na técnica de LbL é a alternância entre polieletrólitos e nanopartículas superficialmente carregadas. Lvov e colaboradores [180-181] descreveram a imobilização de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e PDDA, onde a espessura das bicamadas foi medida por elipsometria, encontrando um valor de aproximadamente 25 nm. Também, através de LbL, é possível encontrar a adsorção de nanopartículas de WO<sub>3</sub> [182] e TiO<sub>2</sub> [183].

O presente trabalho propõe a deposição das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizadas sonoquimicamente, por camadas alternadas com os polycations PAH e o PDDA, como será descrito a seguir.

Para a deposição das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> foi empregado um método semelhante ao utilizado por Lvov, onde o eletrodo (ITO), superficialmente carregado

negativamente) foi imerso em solução de PAH,  $5 \text{ g L}^{-1}$ , seguido de lavagem com água destilada pela imersão em um béquer sob agitação magnética, seco com  $\text{N}_2$ , e então imerso em solução de nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ , novamente lavado e seco com  $\text{N}_2$ . Portanto, uma bicamada consiste em uma primeira camada adsorvida de PAH seguida pela adsorção de  $\text{Ni(OH)}_2$  nanoparticulado.

Um dos primeiros parâmetros experimentais a serem obtidos é o tempo ideal de imersão do eletrodo nas soluções de montagem, para tanto, vários eletrodos foram modificados com uma bicamada, com diferentes tempos de imersão. Para cada um, foi obtido o espectro de absorção no visível, na forma oxidada,  $\text{NiOOH}$ , os resultados são mostrados na Figura 27.

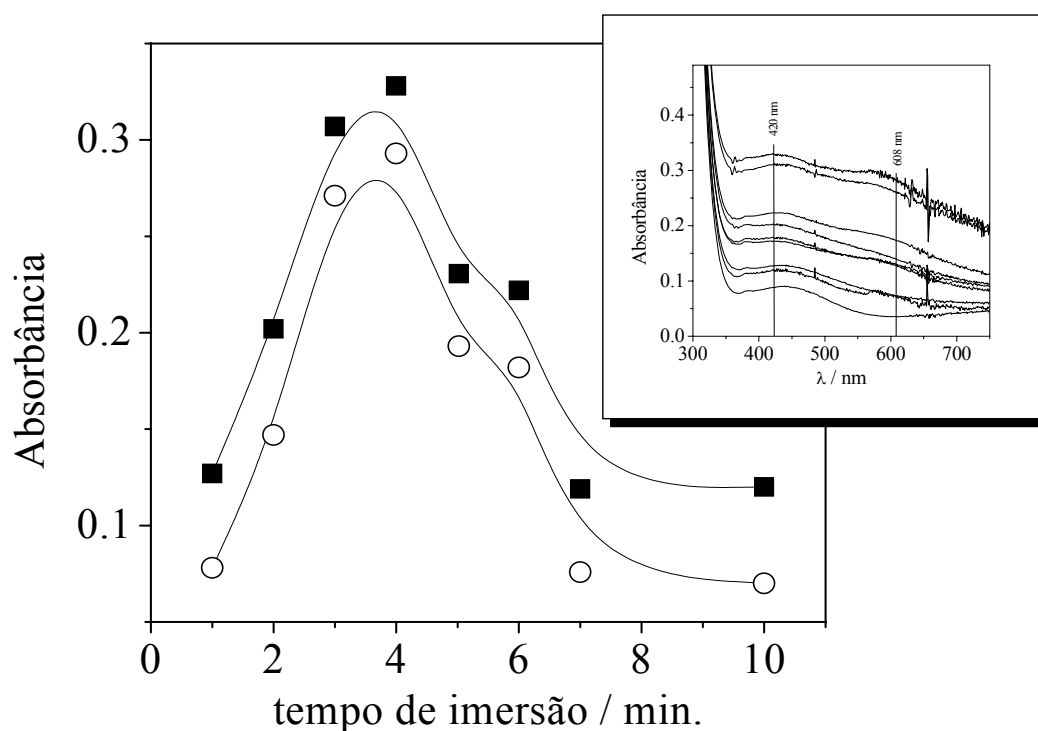
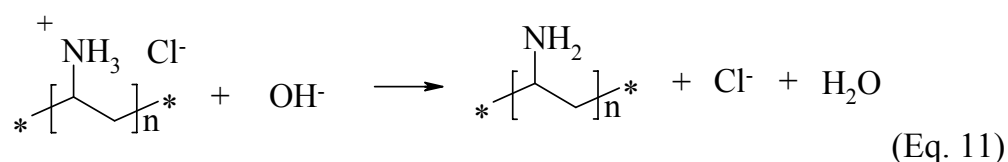


Figura 27. Valores de absorbância em (-■-) 420 nm e (-○-) 608 nm referentes aos espectros “in situ” de eletrodos modificados por PAH e nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Potencial aplicado de 0,55 V durante 30 segundos antes da obtenção de cada espectro, eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserida na Figura os espectros de cada eletrodo.

Pode ser observado que até o tempo de 4 minutos de imersão, há um gradativo aumento no valor de absorção nos dois comprimentos de onda escolhidos, chegando a um valor máximo, porém, após esse tempo, os valores de absorção vão diminuindo,

chegando a um valor mínimo após 10 minutos de imersão. Se admitirmos que a absorção seja uma relação direta da lei de Lambert-Beer, a queda dos valores de absorção é explicada pela diminuição da espessura do material adsorvido no eletrodo. Uma das possíveis explicações para este comportamento pode estar relacionada com a reação de desprotonação do PAH, equação 11.



A carga positiva encontrada no PAH é devida a protonação do grupo amino na cadeia polimérica, esta carga é necessária para que o polímero seja adsorvido na superfície do ITO e para que ocorra a atração eletrostática entre o polímero e as nanopartículas. Em princípio, a desprotonação do grupo amino do PAH estaria ocorrendo em maiores tempos de imersão, impedindo desta forma a adsorção das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>. Portanto, para os eletrodos modificados por PAH, foi utilizado um tempo de imersão de 4 minutos em todas as modificações.

Dessa forma, foram montados eletrodos com diferentes números de bicamadas, para cada eletrodo, foi obtido o espectro “in situ” na região do visível, aplicando um potencial de 0,55 V por 30 segundos em solução KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, antes da obtenção de cada espectro. O resultado obtido se encontra na Figura 28.

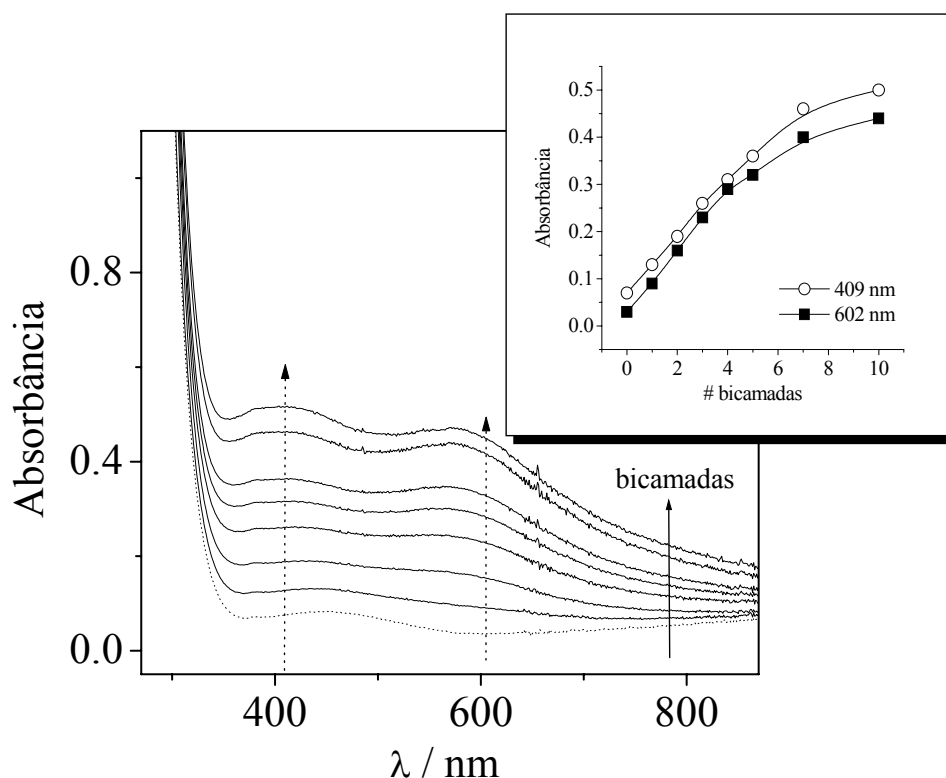


Figura 28. Espectros “in situ” de eletrodos modificados por diferentes números de bicamadas de PAH / Ni(OH)<sub>2</sub>. Eletrólito: KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, potencial aplicado de 0,55 V vs. Ag/AgCl.

O eletrodo, oxidado a 0,55 V, apresenta um aumento de absorção com o número de bicamadas, apresentando um comportamento quase linear até cinco bicamadas, onde a partir desse valor, a absorção cresce menos acentuadamente, alcançando um valor máximo em 10 bicamadas, como mostra o gráfico inserido na Figura que relaciona os valores de absorção em 409 nm e 602 nm com o número de bicamadas. Esse resultado mostra que até ao menos cinco bicamadas ocorre o aumento da quantidade adsorvida de material eletrocromático estando eletricamente conectadas.

Para o estudo do comportamento eletroquímico do Ni(OH)<sub>2</sub> nanométrico, foram realizadas voltametrias cíclicas “in situ” sobre eletrodos contendo diferentes números de bicamadas, abaixo, na Figura 29 são mostrados esses resultados, para os eletrodos modificados por 1, 3 e 7 bicamadas.



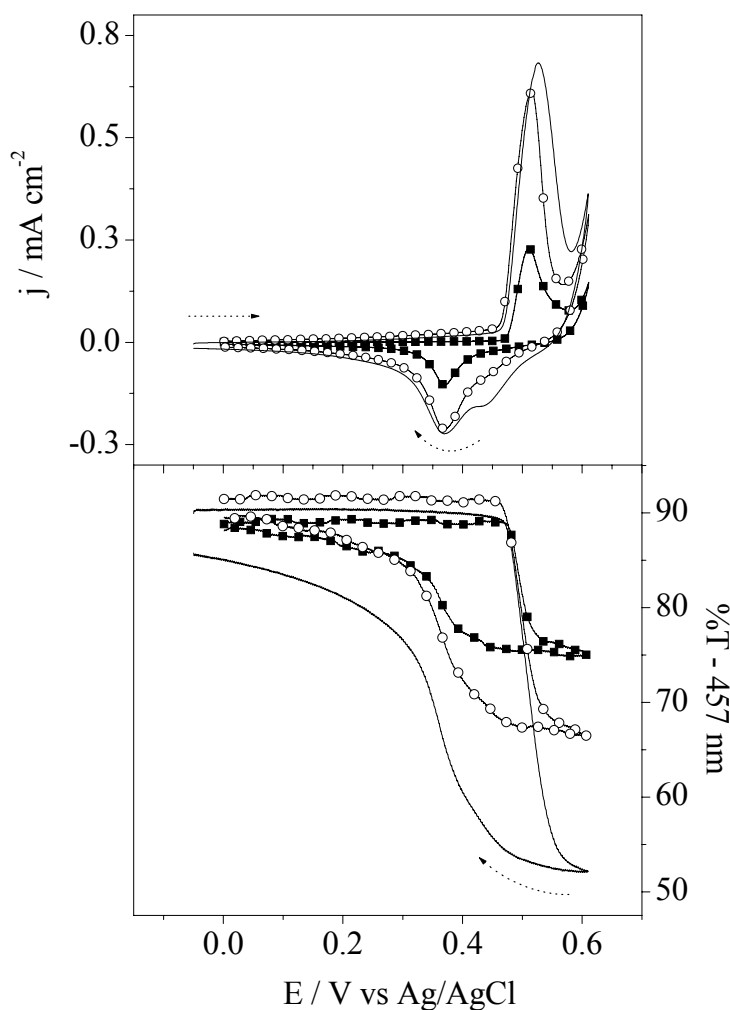


Figura 29. Voltamogramas “in situ” para eletrodos modificados por bicamadas de PAH /  $Ni(OH)_2$ . Sendo mostrados: (-■-) 1 bicamada, (-○-) 3 bicamadas e (—) 7 bicamadas. Eletrólito:  $KOH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

É encontrado um comportamento eletroquímico muito similar aos filmes eletrossintetizados de  $Ni(OH)_2$ , exceto pela ligeira catálise na reação de despreendimento de oxigênio. Como esperado, um aumento no número de bicamadas provoca um aumento na absorção do eletrodo, uma vez que uma maior quantidade de material está adsorvida, porém não de forma linear. Abaixo, na Figura 30 são mostrados como o contraste e a carga elétrica do eletrodo se comportam com a variação do número de bicamadas. Para afastar qualquer interferência provocada pela reação de oxigênio, são mostradas as cargas de redução apresentadas pelos eletrodos.

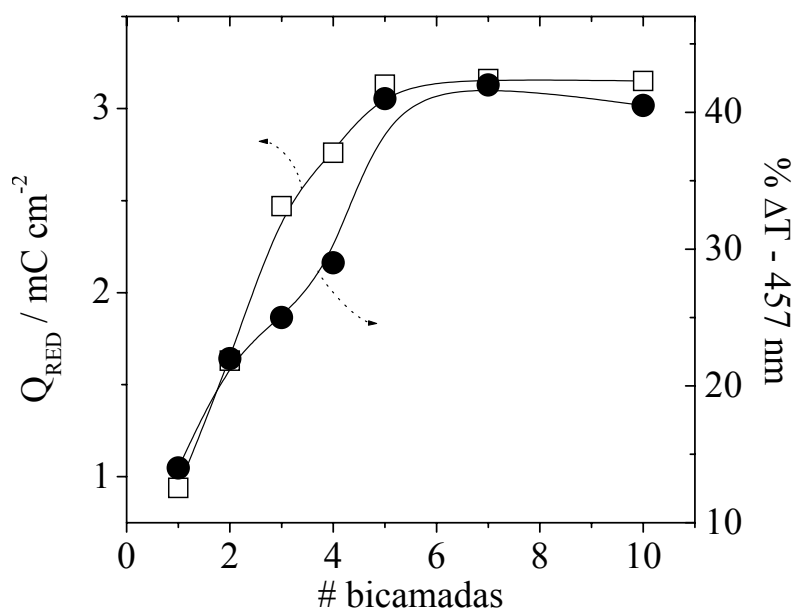


Figura 30. Relação entre a carga elétrica de redução (-□-) e a variação de transmitância (-●-) dos eletrodos modificados e o número de bicamadas.

Assim como nos espectros mostrados na Figura 28, o aumento do número de bicamadas provoca um aumento no contraste do eletrodo de maneira linear até a quinta bicamada, chegando a valores máximos. Este valor máximo de propriedades electrocrômicas, alcançado para apenas cinco bicamadas, pode em princípio, estar relacionado com dois aspectos: (i) de fato, após a quinta bicamada não há mais a adsorção de material (PAH ou nanopartículas), ou (ii) após a quinta bicamada continuamos a ter a adsorção de material, porém não há mais uma conexão elétrica satisfatória entre as bicamadas.

Para resolver esta questão, foi determinada a quantidade absoluta de  $Ni^{2+}$  para diferentes números de bicamadas e relacionar este valor com a carga apresentada pelo mesmo. Para tanto, foram efetuados experimentos por espectroscopia de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio induzido (ICP-OES).

A espectrometria de emissão atômica é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentrações maiores (porcentagem) e menores (ppm), em uma ampla variedade de amostras, como geológicas, ambientais, aços e ligas, orgânicas, agrícolas e alimentícias. Seu princípio fundamental consiste na

ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma as amostras transportadas em forma de aerosol sofrem uma seqüência de processos físico-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro. Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento [184-185].

Para a determinação de  $\text{Ni}^{2+}$  presentes em cada eletrodo, as bicamadas foram montadas sendo posteriormente dissolvidas em 3,0 mL de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados estão mostrados na Figura 31, onde também estão mostrados o número de mols de  $\text{Ni}^{2+}$ , calculado através da carga de redução obtida da Figura anterior.

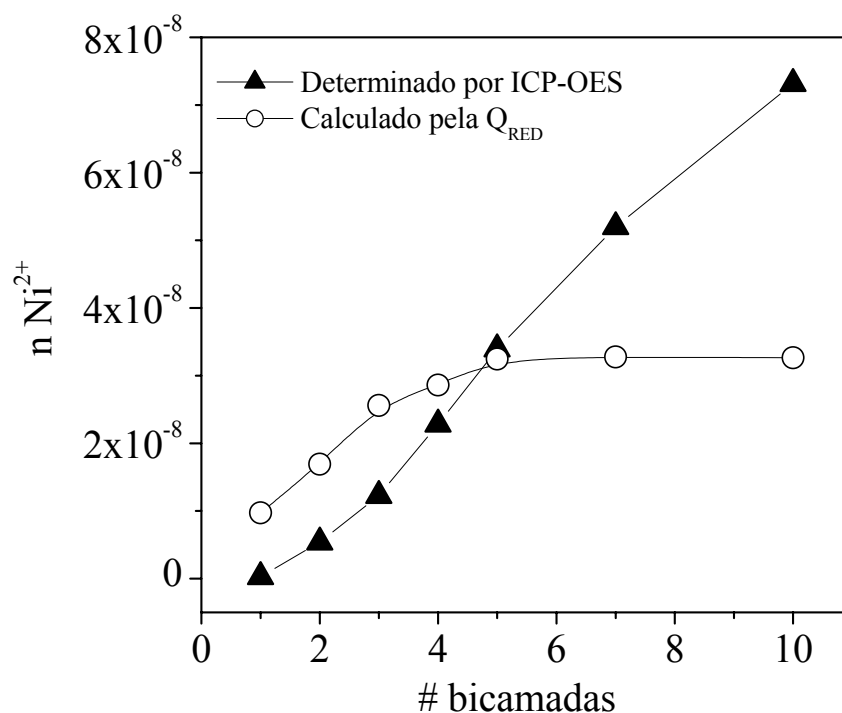


Figura 31. Relação entre as quantidades de  $\text{Ni}^{2+}$  encontradas nas bicamadas por ICP-OES ( $\blacktriangle$ ) e calculadas pela carga de redução ( $\circ$ ).

Relacionando as quantidades obtidas de  $\text{Ni}^{2+}$  por ICP-OES, e calculado, é possível verificar que há uma boa concordância entre estes dois valores, onde possuem a mesma ordem de grandeza, porém, os dados de ICP-OES mostram que o crescimento das camadas não é interrompido a partir da quinta bicamada, onde é

encontrado um crescimento praticamente linear da quantidade de  $\text{Ni}^{2+}$  (consequentemente de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) incorporada ao eletrodo. Esse resultado mostra que a conexão elétrica entre as bicamadas é uma grande limitação para que sejam obtidos eletrodos com maiores contrastes.

Assim, o eletrodo com contraste máximo pode ser obtido pela modificação com cinco bicamadas, para este eletrodo, foi calculada uma eficiência eletrocromica de **80,3  $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$**  ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ) e um tempo de resposta de **0,4 segundos**. Comparando estes dados com os obtidos para os filmes eletrodepositados, foi aumentada em cerca de 20 % a eficiência eletrocromica do hidróxido de níquel, além de apresentar menores tempos de resposta, evidenciando a arquitetura nanométrica do eletrodo.

A durabilidade do eletrodo foi verificada para um eletrodo modificado por uma bicamada, onde o mesmo foi submetido a ciclos contínuos de oxidação e redução, sendo observada a modificação de seu contraste em função do tempo, o resultado está mostrado abaixo, na Figura 32.

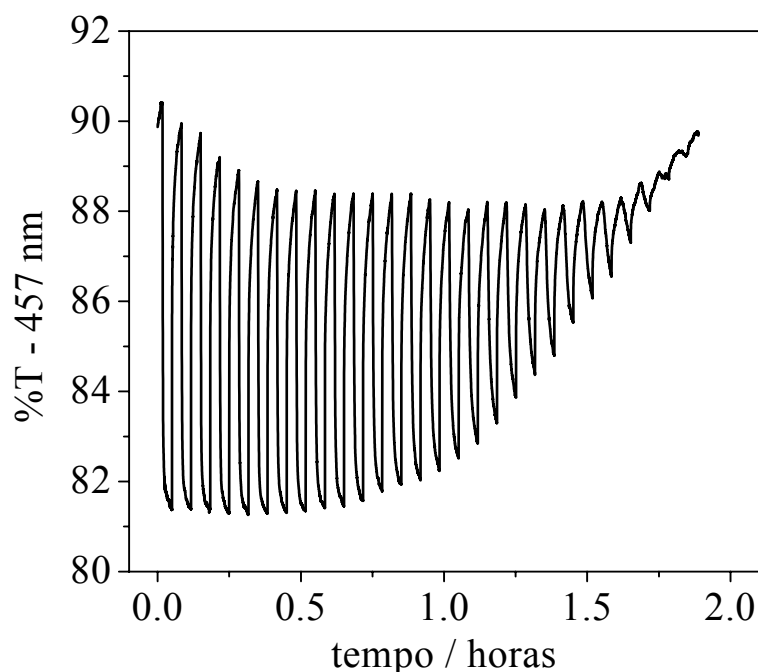


Figura 32. Determinação da durabilidade do eletrodo modificado por nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , para a coloração foi aplicado um potencial de 0,55 V e de -0.1 V para a descoloração. Eletrólito:  $\text{KOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

É possível observar que o eletrodo não apresentou uma alta durabilidade, onde após duas horas, uma grande porcentagem do contraste já foi perdida. Nessa Figura podemos detectar dois problemas relacionados com a durabilidade, o primeiro é a reversibilidade eletrocromica, que pode ser visualizada como uma queda gradual no valor máximo de transmitância, devido a sítios de NiOOH não reduzidos. O segundo diz respeito à diminuição do contraste ( $\Delta\%T$ ), que após 0,5 horas é possível ver o aumento na transmitância final, provocada pela perda de material. Essa característica está provavelmente relacionada com a reação de desprotonação do PAH (Eq. 11), fazendo com que as nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> saiam do eletrodo, uma vez que não há mais a atração eletrostática.

Além desses fatos, como foi mencionado anteriormente, essa disposição de eletrodos demonstrou ligeira catálise na reação de desprendimento de oxigênio, o que é uma característica desfavorável. Dessa forma, as próximas etapas a serem desenvolvidas é a incorporação de átomos de aditivos na matriz do hidróxido de níquel a fim de evitar a reação de oxigênio e o estudo de diferentes formas de imobilização das nanopartículas, para que sejam obtidos eletrodos com maior contraste, reversibilidade e durabilidade.

Como efetuado para os filmes eletrossintetizados, serão descritos os estudos das propriedades do hidróxido de cobalto puro e do hidróxido de níquel aditivado, ambos na escala nanométrica.

### **4.3. Eletrodos modificados por nanopartículas de cobalto**

A síntese das nanopartículas de Co(OH)<sub>2</sub> procedeu de maneira similar à descrita para a síntese das partículas de Ni(OH)<sub>2</sub>, onde a uma solução Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> era adicionada uma alíquota de NH<sub>4</sub>OH, e mantida a radiação ultrassônica por 5 minutos. Abaixo, na Figura 33 são mostradas as micrografias obtidas desta síntese.

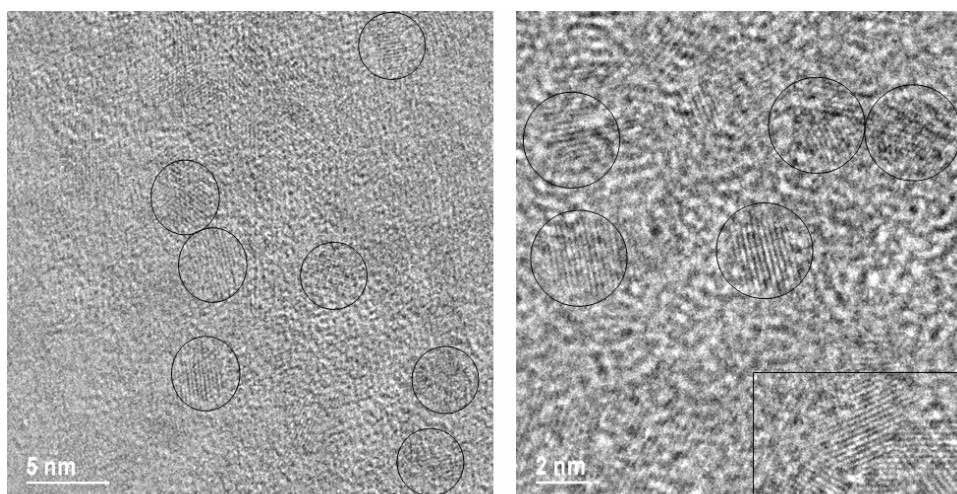


Figura 33. Nanopartículas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  obtidas pela síntese ultrassônica.

As imagens mostradas infelizmente apresentam um baixo contraste, porém, a síntese ultrassônica produziu partículas de aproximadamente 2 a 5 nm de diâmetro, similares às encontradas para o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Este comportamento não é estranho, uma vez que os átomos de níquel e cobalto possuem propriedades químicas semelhantes. A diferença entre o número atômico dos mesmos é de apenas uma unidade ( $Z_{\text{Ni}} = 28$  e  $Z_{\text{Co}} = 27$ ), além raios iônicos muito próximos 0,69 Å para o  $\text{Ni}^{2+}$  e 0,63 Å para o  $\text{Co}^{2+}$ , as forças das ligações entre o Ni-O e o Co-O também são similares, apresentando respectivamente 382 e 384,5  $\text{kJ mol}^{-1}$ . As regiões mostradas por um retângulo representam aglomerações de nanopartículas, identificadas pelos diferentes planos cristalinos, enquanto que os círculos identificam partículas individuais.

Os eletrodos modificados com nanopartículas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  foram montados da mesma maneira descrita para os eletrodos modificados com  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ou seja, por deposição por camadas eletrostáticas. Foi utilizado o poli(hidroclorato de alilamina), PAH, como policação e a solução coloidal de nanopartículas como aniônica. Abaixo, na Figura 34, são apresentados os resultados obtidos para uma bicamada do eletrodo PAH /  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

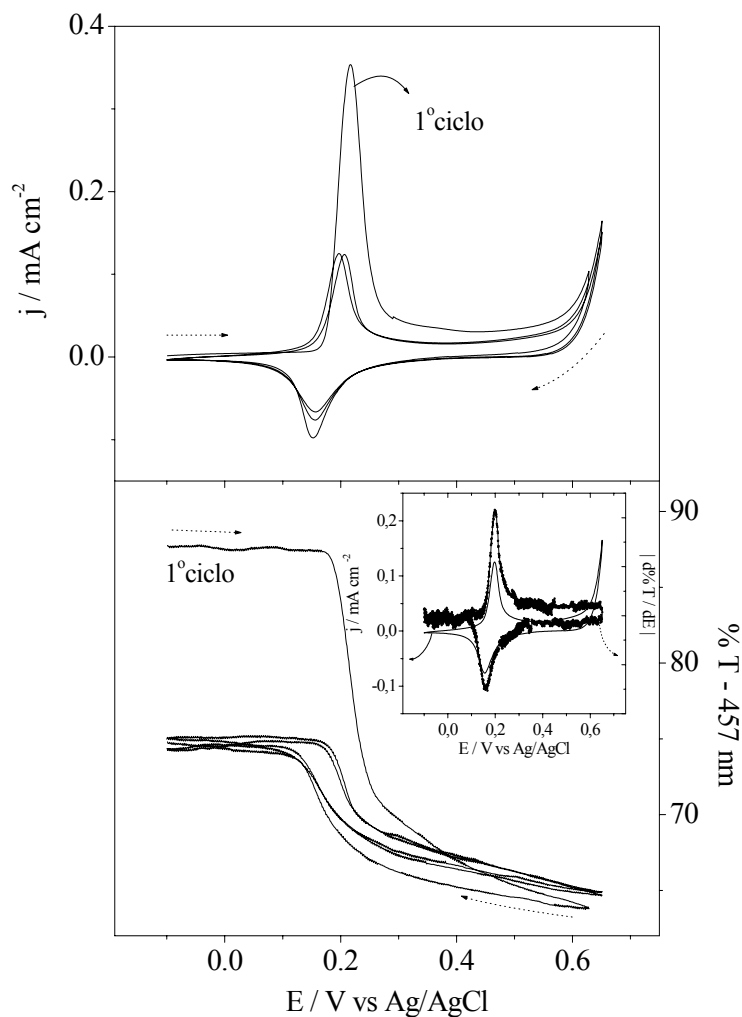


Figura 34. Resposta eletrocromica para um eletrodo modificado por uma bicamada PAH /  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Eletrólito:  $\text{KOH}$  0,1 M,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserida na Figura o gráfico de  $|d\%T/dE|$  para o terceiro ciclo do experimento.

O sistema apresentou um pico anódico em 0,20 V e um catódico em 0,15 V, semelhante ao encontrado para o filme eletrossintetizado, além do desprendimento de oxigênio, que ocorre aproximadamente a 0,53 V, cerca de 50 mV deslocado para potenciais catódicos, indicando uma ligeira catálise desta reação. De maneira semelhante ao filme eletrodepositado, esse sistema apresentou um primeiro ciclo com uma alta irreversibilidade, onde a variação de transmitância deste ciclo é de aproximadamente 24%, sendo de 10% nos ciclos seguintes.

Comparando as eficiências eletrocromicas entre o filme eletrossintetizado e do eletrodo contendo nanopartículas, ambos admitindo o terceiro ciclo, são encontrados

valores de  $41,4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  e de  $93,8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  respectivamente. A estrutura nanoparticulada proporcionou um valor aproximadamente 2,25 vezes maior que o filme eletrossintetizado.

Na Figura 35 são apresentados os espectros na região do visível aumentando o número de bicamadas de  $\text{Co(OH)}_2$ . O mesmo foi submetido a um potencial de 0,2 V, mantido por 30 segundos antes da obtenção do espectro, também em solução KOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  utilizando Ag/AgCl como eletrodo de referência.

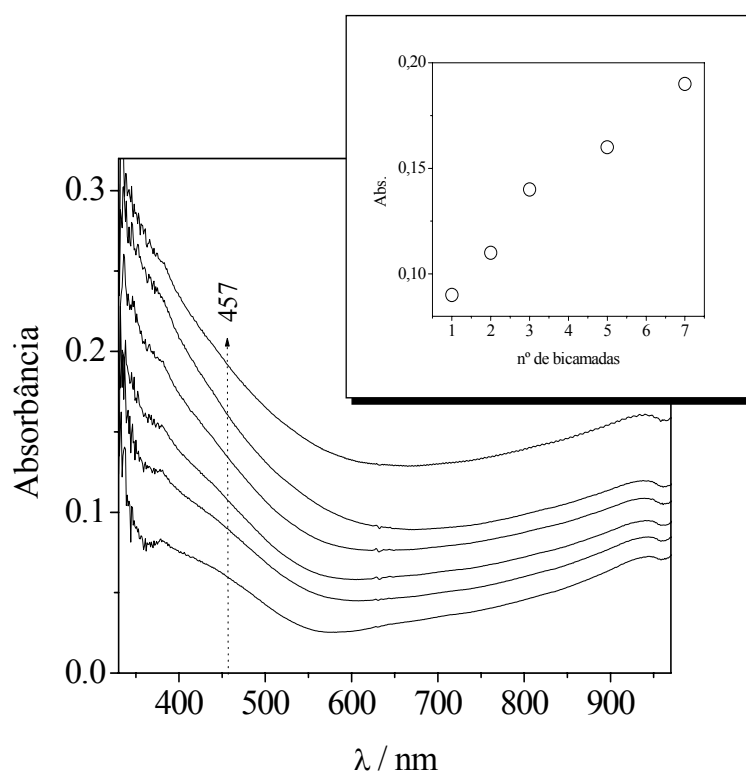


Figura 35. Espectros de absorção na região do visível para um eletrodo modificado com camadas de  $\text{Co(OH)}_2$  nanoparticulado.

Como encontrado para o eletrodo modificado por nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ , a absorção em toda a região do visível aumenta com o número de bicamadas, indicando que o aumento na quantidade de material adsorvida e o contato elétrico entre essas bicamadas.



#### 4.4. Eletrodos modificados por nanopartículas de $\text{Ni(OH)}_2$ e $\text{Co(OH)}_2$

Uma vez sintetizadas e caracterizadas as nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{Co(OH)}_2$ , sendo também realizada com sucesso a imobilização das mesmas utilizando a técnica de adsorção por camadas eletrostáticas, foi montado um eletrodo de camadas alternadas de nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{Co(OH)}_2$ , em estruturas de tetracamadas, descritas como: ITO | PAH |  $\text{Ni(OH)}_2$  | PAH |  $\text{Co(OH)}_2$ , a repetição cíclicas das etapas da montagem produziriam o eletrodo desejado. Inicialmente foi montado um eletrodo, contendo uma tetracamada, com um tempo de 3 minutos nas quatro imersões, os resultados são mostrados abaixo, na Figura 36.

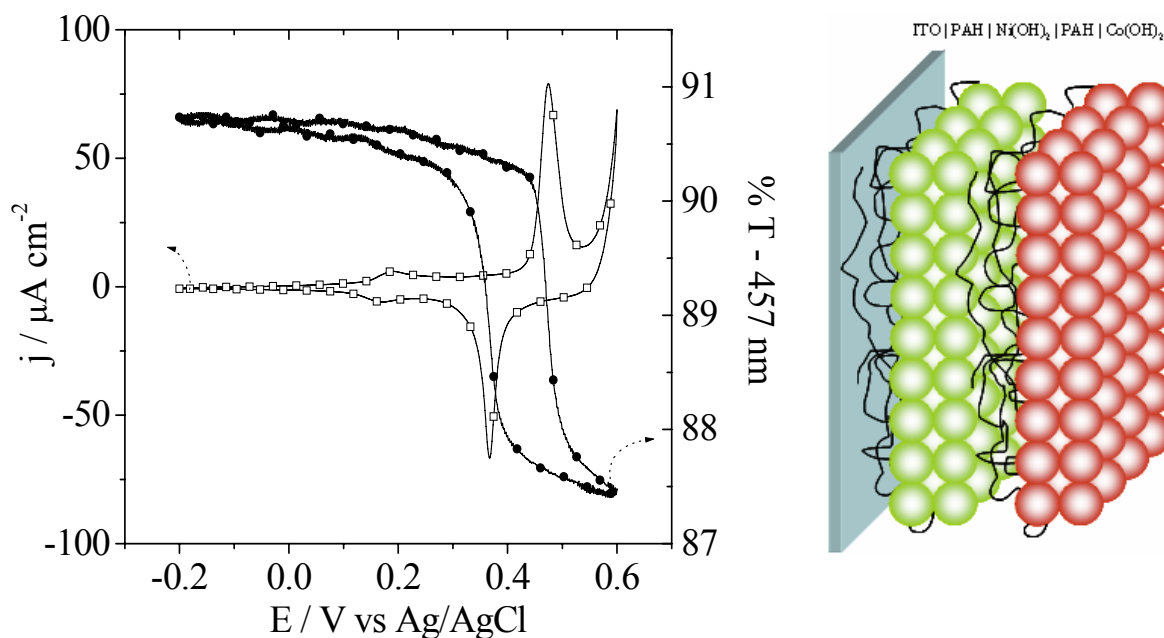


Figura 36. Resposta eletrocromica de um eletrodo com duas tetracamadas, alternadas de nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{Co(OH)}_2$ . Ao lado está uma ilustração do eletrodo modificado pelas duas nanopartículas. Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . Corrente ( $-\square-$ ), variação de transmitância ( $-\bullet-$ ).

O eletrodo modificado mostrou uma baixa resposta eletrocromica com uma variação de transmitância menor que 3%, apresentando dois pares redox, em 0,47 V / 0,37 V, referente ao hidróxido de níquel e outro em 0,20 V / 0,18 V, com uma baixa resposta eletroquímica, referente ao processo eletrocromico do  $\text{Co(OH)}_2$ , que

determinam poucas mudanças nas propriedades ópticas do eletrodo, indicando que este último se encontra em quantidades muito pequenas.

Sobre este eletrodo foi realizado um experimento cronoamperométrico, onde durante determinados intervalos de tempo foram aplicados os potenciais de pico apresentados na Figura anterior, inicialmente, foi mantido o potencial de  $-0,2$  V, onde nesta seqüência, foram aplicados os potenciais de  $0,20$  V (oxidação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  a  $\text{CoOOH}$ ),  $0,47$  V (oxidação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a  $\text{NiOOH}$ ),  $0,37$  V (redução do  $\text{NiOOH}$ ),  $0,18$  V (redução do  $\text{CoOOH}$ ) e finalmente retornando ao potencial de  $-0,20$  V. Os resultados são apresentados na Figura 37.

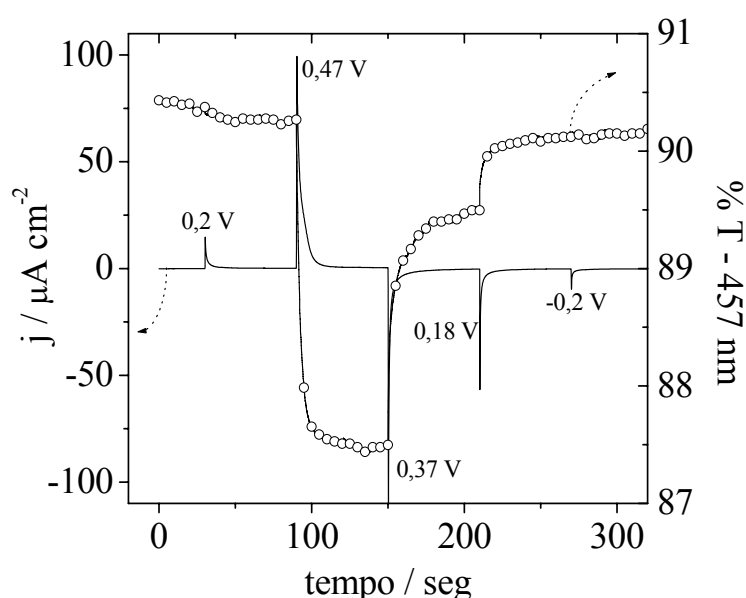


Figura 37. Resposta cronoamperométrica para o eletrodo montado em tetracamadas. Eletrólito  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Corrente (—), variação de transmitância (-○-).

Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados pelo experimento voltamétrico. Quando o potencial de  $0,2$  V é aplicado, vemos um discreto salto na corrente, indicando a oxidação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , com uma queda pouco pronunciada no valor da transmitância, que é melhor evidenciada devido à formação de  $\text{NiOOH}$  ( $0,47$  V). Na redução das espécies, na aplicação do potencial de  $0,37$  V, parte do  $\text{NiOOH}$  é reduzido, visto que o valor da transmitância não alcança o valor inicialmente encontrado, porém, quando o potencial de  $0,18$  V é aplicado é notado um pico na corrente catódica, seguido por um aumento na transmitância. Essa alteração é

provavelmente devido à redução de espécies remanescentes de NiOOH, uma vez que o aumento no valor da transmitância não pode ser ocasionado somente pela redução do CoOOH, visto que esse valor de variação não ocorreu a 0,2 V. Quando é aplicado o potencial de -0,2 V, não há variação na transmitância, visto que todas as espécies presentes já se encontram reduzidas.

Aparentemente ocorreu uma menor adsorção das nanopartículas de Co(OH)<sub>2</sub>, se comparada às de Ni(OH)<sub>2</sub>, assim, foram alterados os tempos de imersão das soluções de PAH e das nanopartículas, sendo agora de 2 minutos para o Ni(OH)<sub>2</sub> e de 4 minutos para o Co(OH)<sub>2</sub>, a fim de uma melhor visualização do processo eletrocromico do hidróxido de cobalto, os resultados para este eletrodo são mostrados na Figura 38.

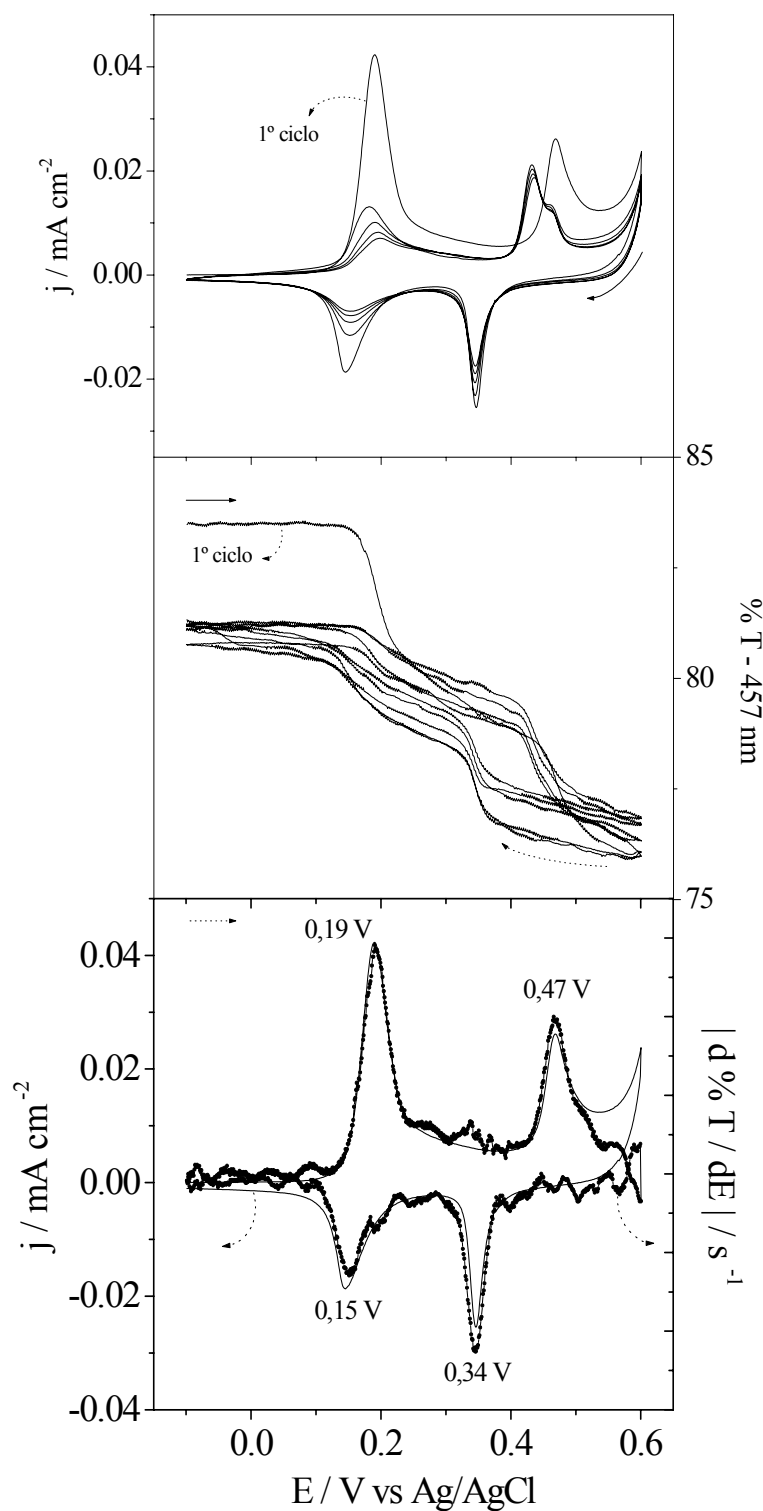


Figura 38. Resposta eletrocromática do eletrodo modificado: ITO | PAH | Ni(OH)<sub>2</sub> | PAH | Co(OH)<sub>2</sub>, crescido em três tetracamadas. Tempo de imersão de 2 minutos na solução coloidal de Ni(OH)<sub>2</sub> e 4 minutos na solução coloidal de Co(OH)<sub>2</sub>. Eletrólito: KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $\nu = 5$  mV s<sup>-1</sup>.

São encontradas duas respostas eletrocromicas distintas, a primeira, com o par redox em 0,19 V / 0,15 V, correspondente ao  $\text{Co(OH)}_2$  e a outra em 0,47 V / 0,34 V, referente ao  $\text{Ni(OH)}_2$ . No total do processo de coloração, temos uma variação de transmitância de 7,6% no primeiro ciclo, caindo para 5% nos demais ciclos devido à irreversibilidade encontrada no hidróxido de cobalto, como visto nos experimentos mostrados anteriores.

Estes experimentos demonstraram a grande versatilidade encontrada na deposição por camadas eletrostáticas, onde em um mesmo eletrodo foi possível a imobilização de duas diferentes nanopartículas eletrocromicas, conferindo ao eletrodo uma maior modulação em seu contraste, porém este eletrodo apresentou baixas durabilidades e reversibilidades eletrocromicas.

As próximas etapas a serem descritas são: (i) a substituição do PAH como polycation, alterando-o para PDDA, (ii) a incorporação de átomos de cobalto e cádmio, atuando como aditivos, nas nanopartículas de hidróxido de níquel.

#### **4.5. Utilização de PDDA**

Todos os resultados relativos a eletrodos modificados pelos compostos nanoparticulados descritos foram obtidos com uso de poli(hidrocloreto de alilamina) como polycation na etapa de montagem por meio de deposição eletrostática de camadas, onde o grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) da molécula deve estar na sua forma protonada ( $-\text{NH}_3^+$ ) para que ocorra a adsorção nas superfícies negativamente carregadas do ITO e das nanopartículas.

Os altos valores de pH encontrados na solução coloidal das nanopartículas e no próprio eletrólito provocam a desprotonação do PAH, fazendo com que este perdesse partes de sua carga positiva, prejudicando assim todo o processo de adsorção de camadas, indicando que este polímero não é indicado para a montagem de eletrodos com maiores durabilidades.

Foi efetuada a alteração do polycation, empregando o poli(cloreto de dialildimetilamônio), PDDA, cuja carga positiva não é influenciada pelo valor do pH

do meio, uma vez que esta não é dependente da protonação. Sua estrutura é mostrada abaixo, na Figura 39.

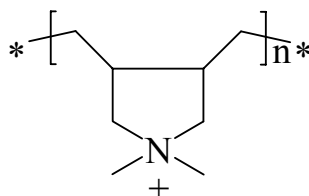


Figura 39. Estrutura do PDDA.

Inicialmente serão mostrados os experimentos referentes à imobilização de nanopartículas empregando uma solução aquosa de PDDA de mesma concentração de PAH, 5 g L<sup>-1</sup>, porém maiores estudos sobre a influência deste polycation serão mostrados em outra seção, uma vez que foram realizados utilizando nanopartículas aditivadas por cobalto e cádmio.

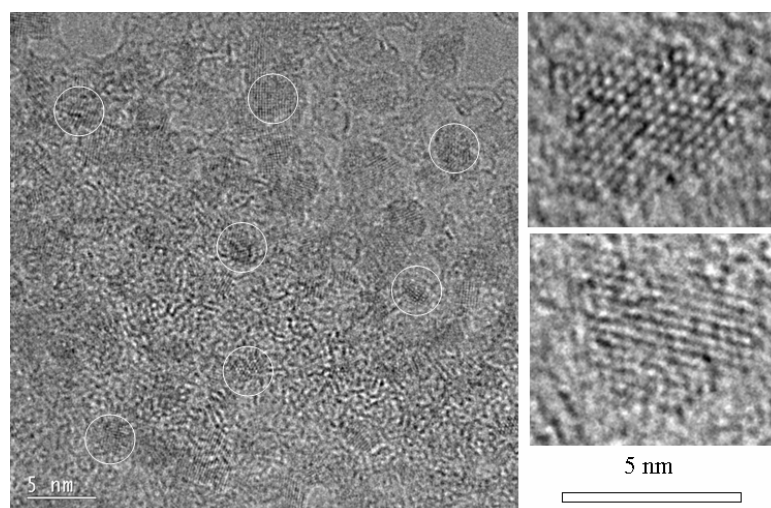
#### 4.6. Eletrodos modificados por nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> aditivadas por cobalto

Como mencionado anteriormente, a aplicação prática do hidróxido de níquel não se limita as suas propriedades eletrocromicas, na verdade, a utilização mais encontrada deste material é no desenvolvimento de baterias secundárias. Porém, a capacidade de armazenamento deste composto é limitada, perdendo a eletroatividade após ciclos repetitivos de carga / descarga, sendo necessária a utilização de aditivos a fim de melhorar suas propriedades. São vastamente empregados os átomos de zinco, alumínio, cádmio, manganês, porém, a utilização do cobalto é particularmente interessante, devido às propriedades eletrocromicas do hidróxido de cobalto, como mostrada anteriormente.

Conhecidamente, a utilização de aditivos era somente empregada ou para filmes eletrodepositados, ou para eletrodos montados a partir do pó de hidróxido de níquel sintetizado quimicamente, porém até então nunca descritos em sua forma nanométrica. No presente trabalho, é de grande importância a verificação do comportamento do

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  frente ao tempo de exposição à radiação ultrassônica, pois como descrito, temos um aquecimento localizado muito grande, além de elevadas pressões, condições que poderiam facilmente levar a conversão do hidróxido de níquel à sua fase  $\beta$ , com menores capacidades eletroquímicas.

A síntese das nanopartículas foi efetuada como descrita na seção experimental, apenas alterando a proporção entre  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  na solução de partida. Abaixo, na Figura 40 é mostrada uma imagem de HRTEM de nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ , sintetizadas aplicando a radiação ultrassônica por cinco minutos. É possível identificar partículas de aproximadamente 5 nm de diâmetro, sendo duas delas mostradas em maiores detalhes. Não era esperada uma modificação significativa no tamanho da partícula, se comparada com as obtidas do hidróxido de níquel puro, uma vez que os raios iônicos do níquel e cobalto são muito próximos, sendo de 0,69 Å e 0,63 Å respectivamente, assim como as forças de ligação entre Ni-O e Co-O, sendo de 383,0 kJ mol<sup>-1</sup> e 384,5 kJ mol<sup>-1</sup> [186]. Embora hidróxidos em diferentes proporções tenham sido sintetizados, apenas foi obtida a microscopia da referida nanopartícula.



*Figura 40. HRTEM de nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ . Sintetizadas por um tempo de cinco minutos de radiação ultrassônica.*

Através da difração de raios-X (XRD) podemos obter dados cristalográficos importantes quanto à estrutura obtida para o hidróxido de níquel, especialmente relacionados com as estruturas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , cujo plano (001) é especialmente interessante,

uma vez que determina o espaçamento entre as lamelas do  $\text{Ni(OH)}_2$ . Na Figura 41 está mostrado o difratograma (pó) obtido para nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ , sintetizadas durante cinco minutos de irradiação ultrassônica.

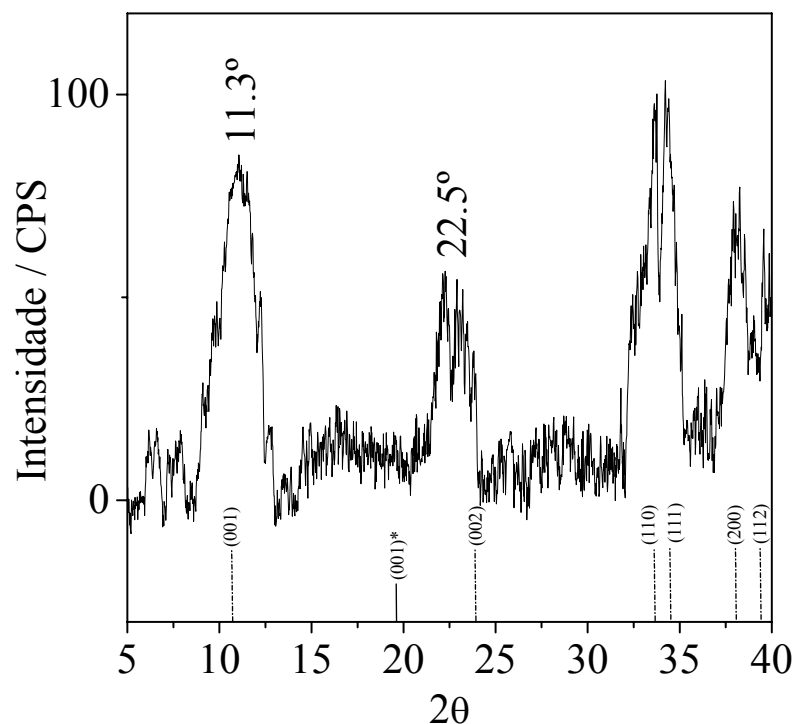


Figura 41. XRD-pó obtido das nanopartículas  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ . Os índices de Miller para o  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  estão simbolizados por (---), para o  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  por (—)\*.

Pode ser identificado um padrão similar ao descrito para o  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  [187-188], sendo os picos obtidos bastante largos, característica de uma estrutura bastante desordenada. São encontradas as principais regiões de um  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$ , sendo todas levemente deslocadas se comparadas com o encontrado em literatura, o valor dos picos em  $2\theta = 11,3^\circ$  e  $2\theta = 22,5^\circ$  são correspondentes aos planos (001) e (002), respectivamente, além da região de picos assimétricos situada entre  $2\theta = 33,6^\circ$ ,  $34,4^\circ$  e  $38^\circ$  que corresponde à desordem turbostrática [189]. Também não foi encontrado nenhum padrão que se assemelhasse à fase  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  [189].

De posse do difratograma, é possível calcular a distância (d) (001), utilizando o pico em  $2\theta = 11,3^\circ$  e a equação de Bragg (Eq. 12):



$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 12})$$

Pela utilização desta equação, foi encontrada uma distância de repetição (d) de aproximadamente 7,8 Å, confirmando a formação da estrutura  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Também através da equação de Scherrer [190] (Eq. 13) pode-se calcular o diâmetro médio das partículas.

$$B (2\theta) \cos\theta d_0 = 0,94 \lambda \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde B é a largura de meio pico e d<sub>0</sub> é o diâmetro da partícula. Para esse cálculo foi utilizado o pico em 2θ = 11,3°, sendo encontrado um diâmetro teórico de 4,2 nm, que está próximo dos valores encontrados por HRTEM.

Foram realizadas sínteses ultrassônicas em diferentes proporções de Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> na mistura reacional, para verificar a influência do cobalto na matriz do hidróxido de níquel. A partir das diferentes soluções coloidais foram obtidos os respectivos pós, por centrifugação e secagem à temperatura ambiente, para que fossem realizados os experimentos espectroscópicos. Abaixo, na Figura 42 são mostrados os espectros Raman de cinco diferentes nanopartículas, contendo 0%, 2%, 10%, 20% e 50% de cobalto na mistura reacional.

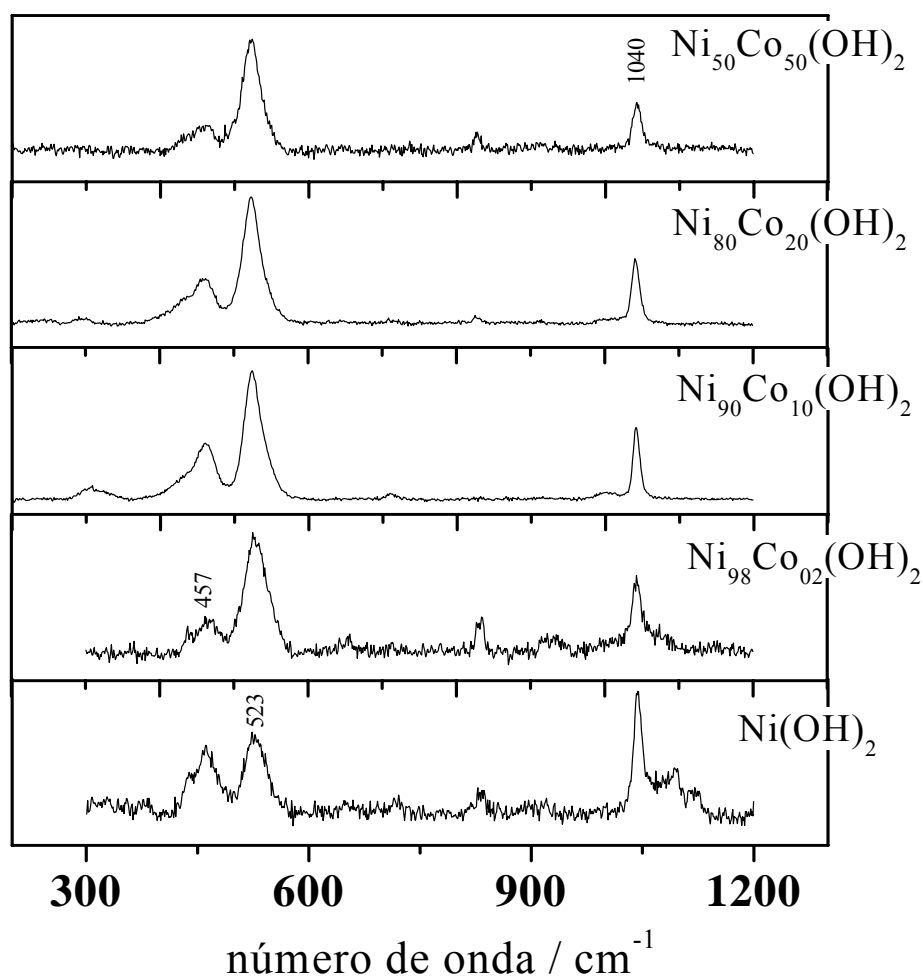


Figura 42. Espectros Raman dos pós das nanopartículas obtidas com diferentes quantidades de Níquel e Cobalto na mistura reacional,  $Ni_xCo_y(OH)_2$ . Radiação incidente:  $\lambda_0 = 632,8$  nm.

Assim como nos espectros mostrados anteriormente, são encontradas três bandas principais, uma na região de  $457\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento Ni-O(H), outra em  $523\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos defeitos estruturais do hidróxido, e finalmente ao redor de  $1040\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à presença de nitratos intercalados. Com a presença de cobalto ocorre um grande aumento na intensidade relativa da banda relacionada aos defeitos estruturais, se comparada à banda relacionada ao estiramento Ni-O(H), indicando que quanto maior a quantidade de cobalto na amostra, maiores serão os defeitos estruturais do hidróxido, intensificando assim a formação da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Também há um aumento na intensidade da banda relativa aos nitratos se comparada com a intensidade da banda em  $523\text{ cm}^{-1}$ , o que é coerente, uma vez que

temos uma estrutura mais aberta e desarranjada, podendo assim alojar mais íons. Esse comportamento pode ser melhor visualizado com um gráfico de intensidades relativas pela concentração de cobalto na mistura reacional, sendo mostrado abaixo, na Figura 43.

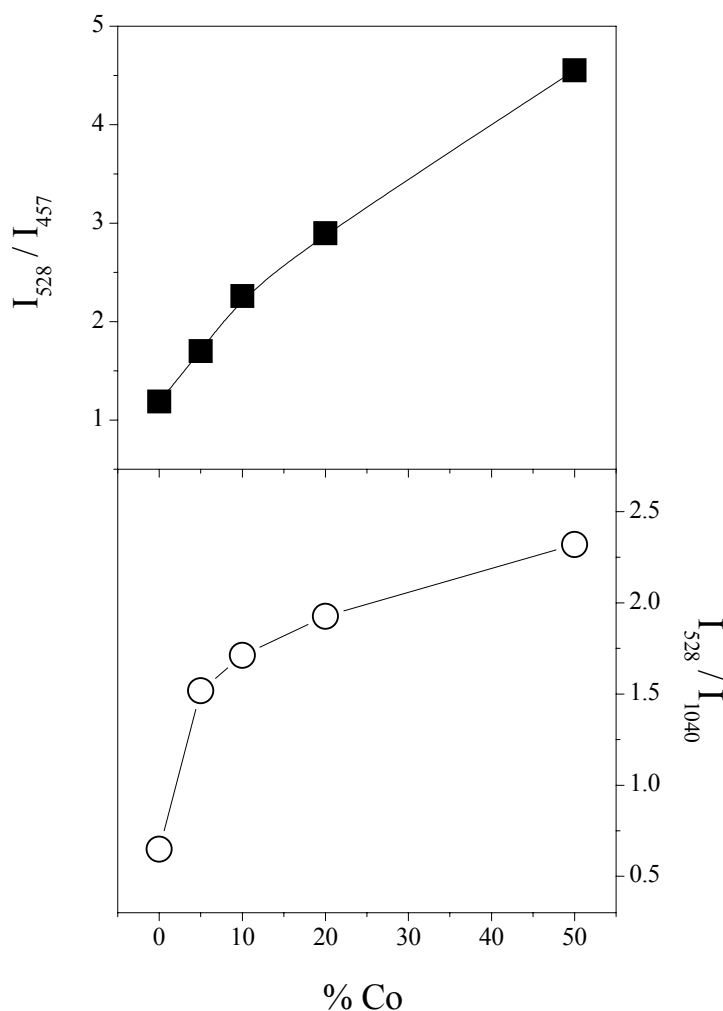


Figura 43. Relação entre as intensidades das bandas relacionadas ao estiramento Ni-O(H) ( $I_{457}$ ), aos defeitos estruturais ( $I_{528}$ ) e aos nitratos ( $I_{1040}$ ).

Sobre os sólidos obtidos das nanopartículas foram realizados experimentos termogravimétricos a fim de verificar a calcinação do hidróxido de níquel, onde podemos obter informações sobre a quantidade de água e íons da amostra, conseqüentemente relacionar com os dados espectroscópicos obtidos. Para tanto, três amostras foram analisadas, de hidróxido de níquel puro, e contendo 5% e 20% de

cobalto na solução de síntese. As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $7^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , utilizando fluxo de nitrogênio. Os resultados são apresentados na Figura 44.

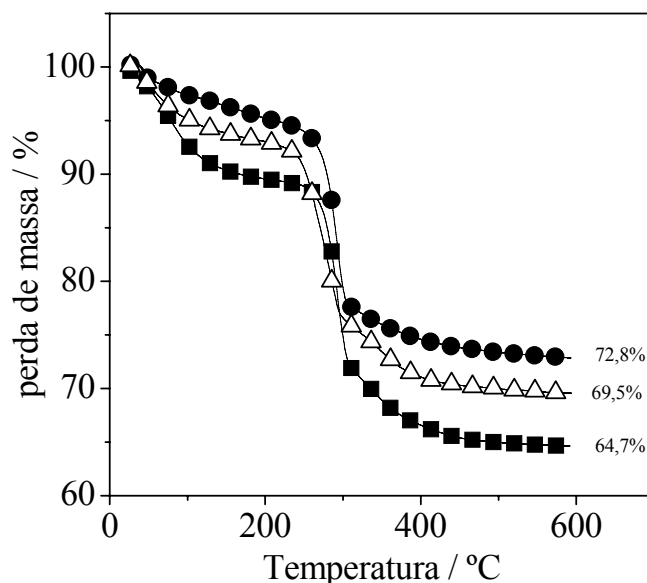
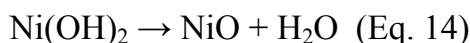


Figura 44. TGA das amostras sólidas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , contendo 0% (●), 5% (△) e 10% (■) de cobalto na solução de síntese. Taxa de aquecimento de  $7^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , fluxo de  $\text{N}_2$ .

São encontrados dois intervalos distintos de temperatura, o primeiro, situado de  $40^{\circ}\text{C}$  até aproximadamente  $265^{\circ}\text{C}$  corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas e intercaladas. Aqui os resultados obtidos pela espectroscopia Raman podem ser confirmados, uma vez que a quantidade de água pode ser diretamente relacionada com a estrutura mais aberta e desordenada do hidróxido. Em aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$  há uma perda de 6% de massa para o hidróxido de níquel puro, 9% e 12% para as amostras contendo 5% e 20% de cobalto, respectivamente. A partir de aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$  ocorre uma queda brusca de massa, correspondendo à reação de formação do óxido de níquel (Eq. 14), além da eliminação dos nitratos.



Teoricamente essa perda de massa corresponderia a 19,4% [191], porém experimentalmente encontramos valores iguais a 21,3%, 22,3% e 24,3% para as amostras contendo 0%, 5% e 10% de cobalto, respectivamente. Esses valores são relativamente próximos ao valor teórico, sendo coerentes com os espectros Raman,

onde um aumento na quantidade de nitratos está relacionado com a proporção de cobalto, confirmando a formação de uma estrutura muito aberta e desordenada.

Abaixo, na Figura 45 são apresentados os voltamogramas cíclicos de diferentes eletrodos modificados por nanopartículas de  $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ . Todas as nanopartículas foram sintetizadas utilizando cinco minutos de radiação ultrassônica, sendo adsorvida uma bicamada à superfície do ITO, com um tempo de imersão de 4 minutos, utilizando PDDA como policação.

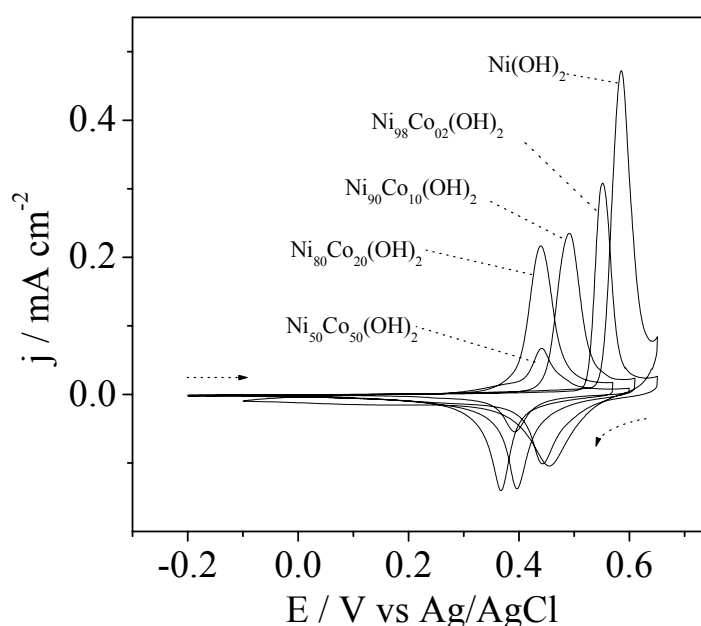


Figura 45. Voltamogramas de eletrodos modificados por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ . Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

O aumento na proporção de cobalto acarreta em um deslocamento dos picos anódico e catódico para potenciais menos positivos, como visto para os filmes eletrossintetizados, além de uma diminuição na carga envolvida nos processos de redução e oxidação. A menor carga envolvida nos processos está relacionada com a diminuição da quantidade adsorvida de material eletroativo, como encontrado para as nanopartículas de  $\text{Co(OH)}_2$  puras, que aparentemente são menos atraídas pela carga positiva do policação. Essa característica parece estar sendo incorporada às nanopartículas mistas, onde o efeito mais pronunciado com o aumento na proporção de cobalto.

Para uma quantificação mais precisa dos resultados observados, o material adsorvido nos eletrodos foi dissolvido em 1,5 mL de solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sendo analisados as quantidades de níquel e cobalto por ICP-OES. Para tanto, foram analisados eletrodos modificados por uma bicamada, utilizando as diferentes nanopartículas. Os valores encontrados estão listados na tabela 1, abaixo. O valor do branco (solução HCl) foi descontado dos valores obtidos.

*Tabela 1. Quantidades de íons níquel e cobalto determinadas por ICP-OES.*

% sol. de síntese	n Ni / mols x 10 <sup>-8</sup>	n Co / mols x 10 <sup>-9</sup>	% Ni	% Co
Ni(OH) <sub>2</sub>	8,59	0	100	0
Ni <sub>98</sub> Co <sub>02</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,85	0,67	98,3	1,7
Ni <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	4,36	3,87	91,8	8,2
Ni <sub>80</sub> Co <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,57	6,61	84,3	15,7
Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,74	9,40	65	35

Os resultados obtidos por ICP-OES mostram que temos uma diminuição na quantidade adsorvida de material pela presença de cobalto. Mesmo quando esta é pequena (~2%), provoca uma queda substancial na quantidade de níquel adsorvida, na forma de Ni(OH)<sub>2</sub>, o que é coerente com os resultados e comentários apresentados anteriormente.

Os resultados mostram também que o aumento na quantidade de cobalto na solução de síntese não implica em um aumento na mesma proporção na formação dos hidróxidos nanoparticulados, onde sempre são encontradas menores quantidades de cobalto nos eletrodos modificados. O que é consistente com os valores de K<sub>PS</sub> do Ni(OH)<sub>2</sub> e do Co(OH)<sub>2</sub> sendo respectivamente de 5,48 x 10<sup>-16</sup> e 5,92 x 10<sup>-15</sup>, desta forma o níquel é preferencialmente precipitado na forma de hidróxido.

Também foi estudado como a presença do cobalto influencia na mudança de fases durante a síntese ultrassônica. Foi verificado que maiores tempos de síntese ultrassônica levam à formação da fase β-Ni(OH)<sub>2</sub>, Figura 25. Assim, foram obtidos os

pós das nanopartículas sintetizadas em diferentes tempos, neste caso, a solução de partida continha 20% de cobalto. Os espectros IV se encontram abaixo, na Figura 46.

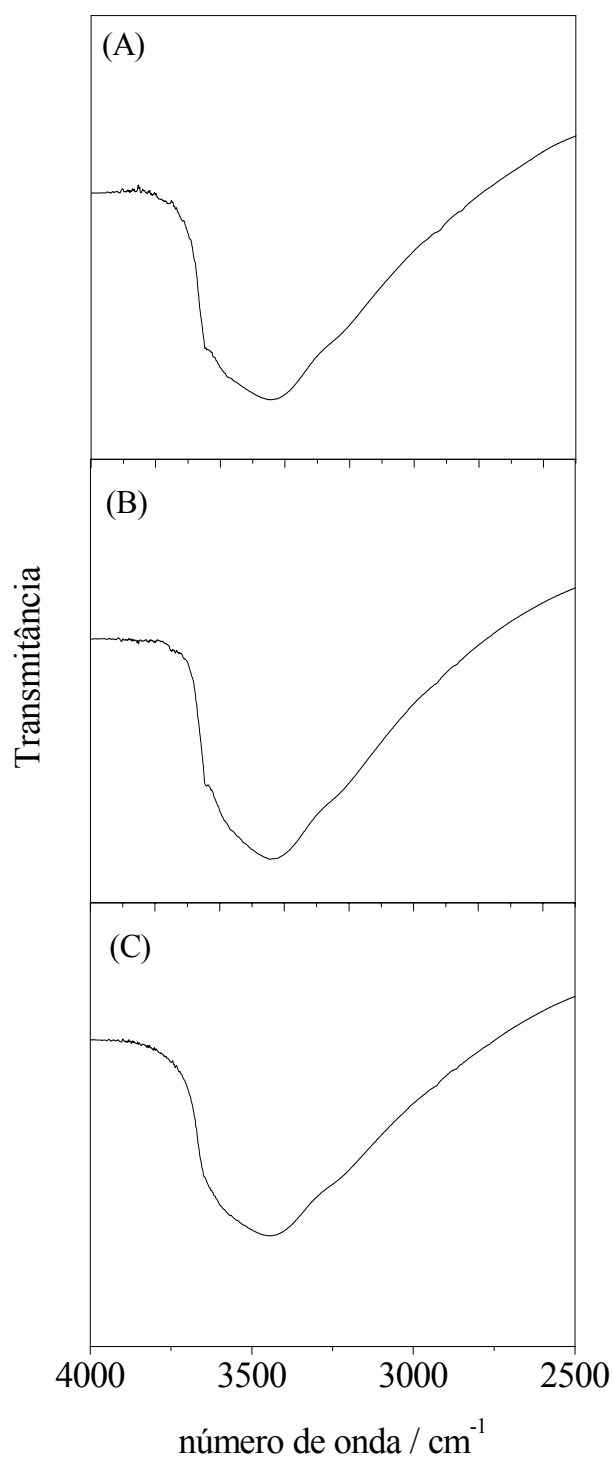


Figura 46. Espectros IV dos pós das nanopartículas  $Ni_{80}Co_{20}(OH)_2$ , sintetizadas com diferentes tempos de exposição à radiação ultrassônica: (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

Diferentemente ao encontrado para as nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  puras, nesta situação não há o aparecimento da banda referente ao estiramento da hidroxila, característica da fase  $\beta$ , em  $3651\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a desordem estrutural provocada pela adição de cobalto tem maior intensidade que as condições desfavoráveis impostas pela radiação ultrassônica. Esta diferença fatalmente irá alterar nas características eletroquímicas do hidróxido, abaixo na Figura 47 são mostrados dois voltamogramas de eletrodos modificados por uma bicamada de nanopartículas, sintetizadas por um tempo de trinta minutos. O tempo de imersão foi de quatro minutos, utilizando PDDA como policação.

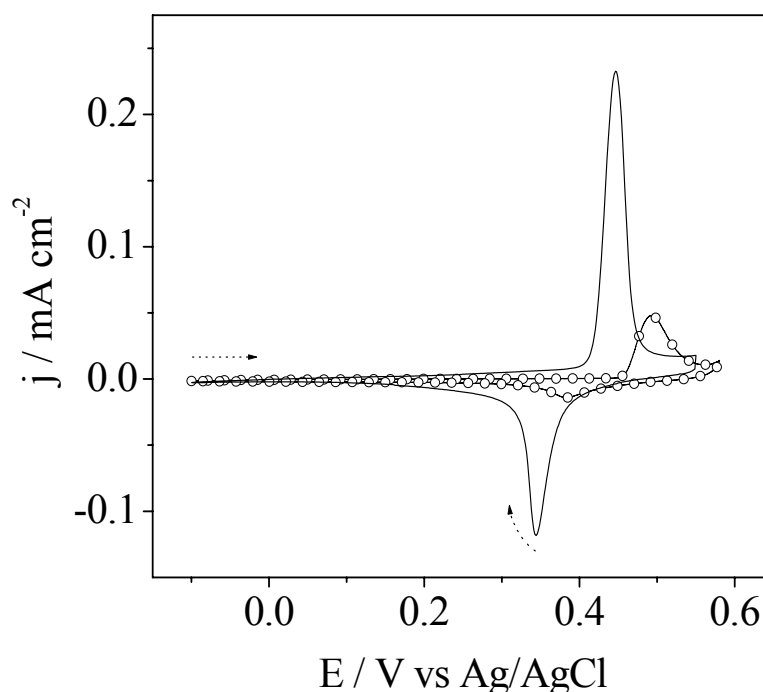


Figura 47. Voltamogramas referentes a eletrodos modificados por uma bicamada de nanopartículas (-○-)  $\text{Ni(OH)}_2$  e (—)  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ , sintetizadas por 30 minutos. Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ .

Como esperado, baseado nos experimentos espectroscópicos, as nanopartículas aditivadas mostraram uma melhor eletroatividade dos que as nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  puras, devido à manutenção da fase  $\alpha$ , mesmo após um grande tempo de radiação ultrassônica.



A inclusão de átomos de cobalto na matriz do hidróxido de níquel mostrou características interessantes, onde a estrutura nanométrica foi mantida, sendo encontrada a fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, que é preferencialmente formada mesmo com um grande tempo de exposição à radiação ultrassônica. Porém, uma das características mais interessantes foi o deslocamento catódico da reação de oxidação do hidróxido de níquel. Pelos resultados mostrados na Figura 45, os potenciais são deslocados para valores menos positivos, onde é alcançado um valor mínimo para as nanopartículas Ni<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>, obtendo um afastamento de aproximadamente 250 mV da reação de desprendimento de oxigênio.

Para esta disposição de eletrodos, contendo nanopartículas de Ni<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub> foram realizados experimentos electrocromicos. Os resultados são apresentados abaixo, na Figura 48, correspondentes a voltamogramas “in situ” para um eletrodo modificado por uma bicamada, com quatro minutos de imersão, utilizando PDDA como polímero.

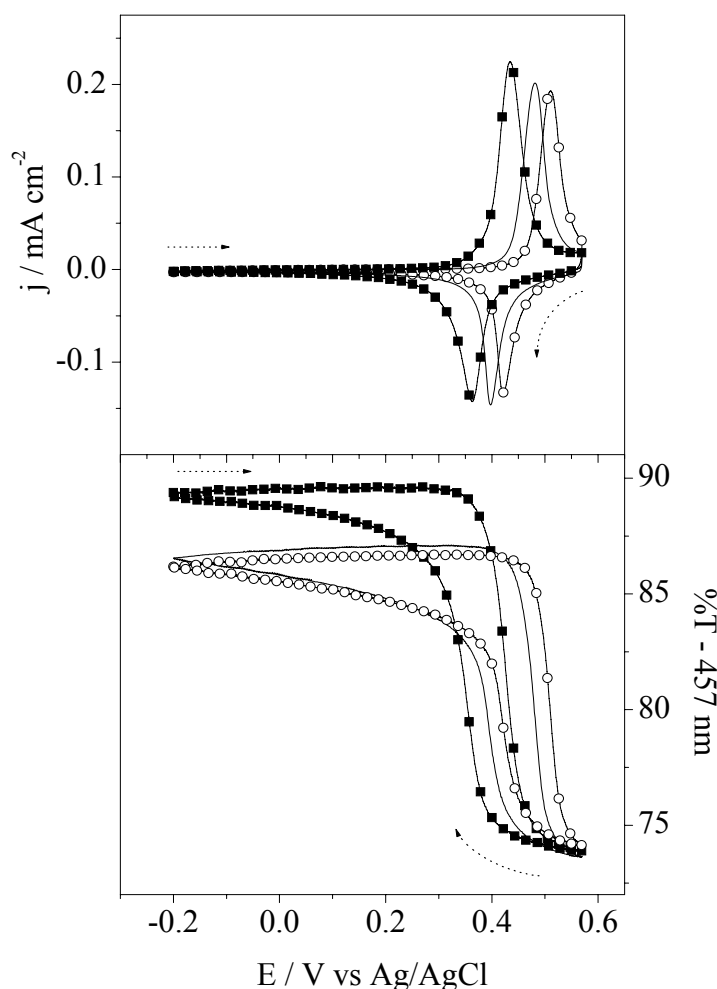


Figura 48. Comportamento electrocrômico para um eletrodo modificado por uma bicamada de  $Ni_{80}Co_{20}(OH)_2$ , são mostrados o primeiro ( $\blacksquare$ ), o décimo quinto (—) e o trigésimo ( $\circ$ ) ciclos. Eletrólito:  $KOH\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ ,  $v = 10\ mV\ s^{-1}$ .

Diferentemente dos resultados apresentados para os filmes eletrossintetizados contendo uma alta porcentagem de cobalto, para os eletrodos modificados com nanopartículas vemos um deslocamento dos processos redox com o aumento do número de ciclos, onde no primeiro ciclo, o pico de oxidação se encontra em 0,43 V e no trigésimo ciclo em 0,52 V. Aparentemente durante a ciclagem, átomos de cobalto estão sendo expelidos da matriz do hidróxido. Porém vemos que essa aparente expulsão não afeta o contraste do eletrodo, permanecendo constante entre o 15° e 30° ciclos ( $\Delta\%T = 13\%$ ). Ocorre apenas certa irreversibilidade do primeiro para os demais ciclos, também encontrado para os filmes eletrossintetizados, devido à irreversibilidade do  $CoOOH$ , como descrito anteriormente. Admitindo o 30° ciclo, foi

calculada a eficiência eletrocromica deste eletrodo, sendo obtido um valor de  $84,5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ , maior que as encontradas para os filmes eletrossintetizados e o eletrodo com nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  puras.

Complementando o estudo eletrocromico deste eletrodo, foi verificado o tempo de resposta eletrocromica, os resultados obtidos são mostrados abaixo, na Figura 49. Foram obtidos tempos de resposta de 0,3 segundos, tanto na coloração quanto na descoloração, também melhores que os encontrados para as nanopartículas puras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

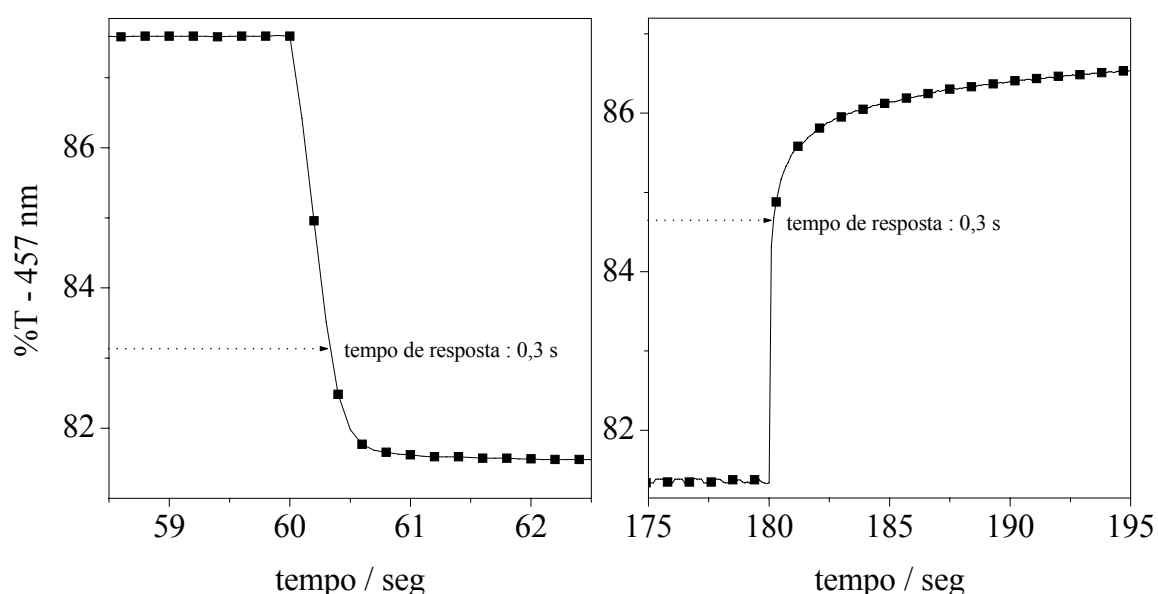


Figura 49. Tempos de resposta eletrocromica para um eletrodo modificado por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ . Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , potencial de coloração:  $0,5 \text{ V}$  e de descoloração  $-0,2 \text{ V}$ . Ref.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Portanto, a incorporação de átomos de cobalto forneceu um material com características interessantes, em especial no deslocamento do pico de coloração do hidróxido de níquel, onde a evolução de oxigênio foi afastada em aproximadamente  $250 \text{ mV}$ . A caracterização do material foi realizada por diferentes técnicas, encontrando partículas de aproximadamente  $5 \text{ nm}$  de diâmetro. Resultados de difração de raios-X não evidenciaram claramente a formação de um padrão diferenciado, apenas mostrando uma estrutura típica da fase  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , fatos corroborados pelos espectros Raman, que indicaram um grande aumento na quantidade dos defeitos

estruturais, com um conseqüente aumento dos íons nitrato e de moléculas de água, também confirmados por experimentos termogravimétricos.

O eletrodo modificado pelas nanopartículas mostrou resultados eletrocrômicos muito bons, como um menor tempo de resposta e uma maior eficiência eletrocrômica, porém, o material apresentou o problema de deslocamento de picos durante o processo de ciclagem, provocado pela expulsão de íons cobalto do hidróxido misto. Portanto, torna-se evidente a potencialidade deste novo material, porém estas limitações devem ser superadas, ou ao menos minimizadas.

Em alguns trabalhos encontrados em literatura é utilizada a incorporação de um segundo aditivo à matriz do hidróxido de níquel, objetivando encontrar um efeito sinérgico que melhore as propriedades do material. Como exemplo, o trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores [192] onde foram incorporados os átomos de cobalto e alumínio na matriz do hidróxido, para a estabilização da fase  $\alpha$ . Também foi reportada a adição de cobalto e zinco, aumentando o tempo de vida útil do eletrodo de hidróxido de níquel [193].

O eletrodo montado pelas nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$  foi o mais interessante entre os testados, pelos fatos acima descritos, a partir deste será incorporado um segundo aditivo, com o objetivo de estabilizar a nanopartícula, em especial a segregação dos átomos de cobalto. Conseqüentemente, aumentar a reversibilidade e a durabilidade do eletrodo eletrocrômico. Para tanto, serão descritas as características de um hidróxido misto, composto de níquel, cobalto e cádmio.

#### **4.7. Eletrodos modificados por nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aditivadas por cobalto e cádmio**

O cobalto e o cádmio são os aditivos mais empregado em eletrodos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , enquanto o cobalto desloca os picos redox do hidróxido de níquel pelo aumento de condutividade, os átomos de cádmio são adicionados para evitar o efeito  $\gamma$ , pela substituição de átomos de níquel por  $\text{Cd}^{2+}$ . Essa substituição diminui o total do estado de oxidação durante os processos de carga / descarga, levando a uma diminuição da

repulsão eletrostática entre as lamelas do hidróxido [187, 194-195]. Essa diminuição da repulsão entre camadas pode favorecer a diminuição da expulsão dos átomos de cobalto da matriz do hidróxido, estabilizando-o.

A síntese das nanopartículas foi efetuada a partir de uma solução contendo uma proporção fixa dos nitratos de níquel (77%), cobalto (20%) e cádmio (3%), resultando no hidróxido misto que será denominado como  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_3(\text{OH})_2$ , outras soluções contendo uma maior proporção de cádmio foram testadas, porém as soluções coloidais obtidas apresentaram uma baixa estabilidade, ocorrendo a precipitação do hidróxido após cerca de quinze minutos. Em todas as sínteses, foi utilizado um tempo de cinco minutos de exposição à radiação ultrassônica. Abaixo, na Figura 50 é mostrada uma imagem de HRTEM para as nanopartículas obtidas desta síntese, utilizando a proporção acima citada. Assim como as outras nanopartículas, foi encontrado um diâmetro médio de 5 nm.

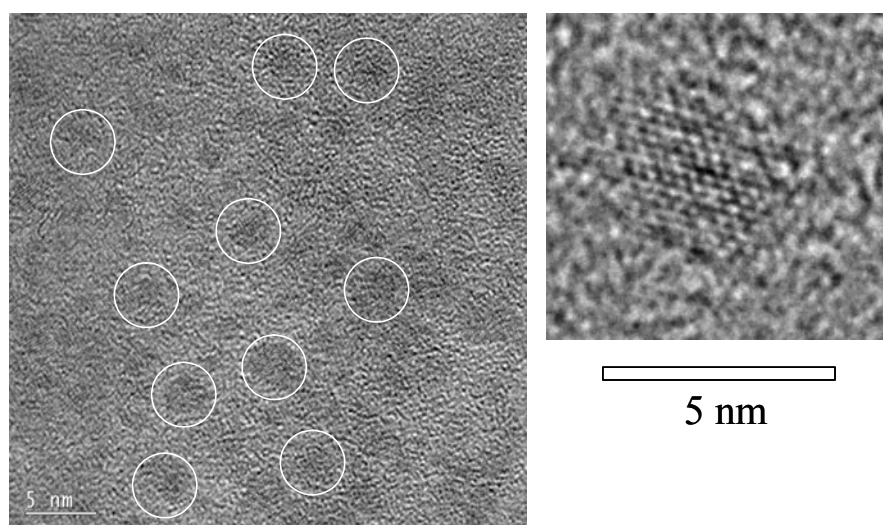


Figura 50. HRTEM das nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_3(\text{OH})_2$ .

A partir dos pós das nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_3(\text{OH})_2$  foram realizados os experimentos de XRD e espectroscopia Raman, com os resultados obtidos mostrados a seguir, o padrão de raio X está mostrado na Figura 51.

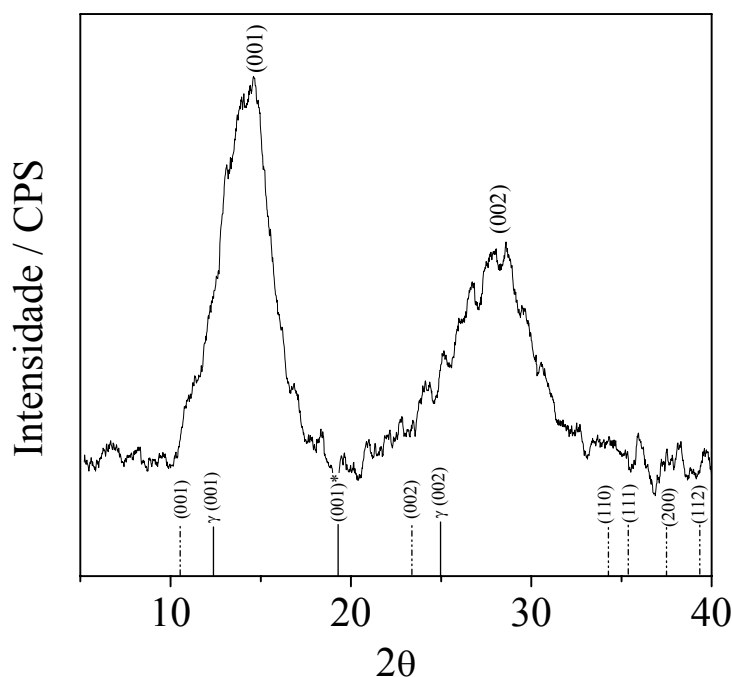


Figura 51. XRD-pó das nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ . Os padrões com os respectivos índices de Miller estão denotados para o  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (---), para o  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (—)\* e para o  $\gamma\text{-Ni}(\text{OH})_2$   $\gamma$ (—).

O pico referente ao plano (001) é visualizado em  $14,47^\circ$ , essa região é atribuída à distância entre as lamelas do hidróxido de níquel. Para a estrutura  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , essa distância é de aproximadamente  $4,0 \text{ \AA}$ , e de  $8,0 \text{ \AA}$  para o  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . De posse do difratograma, podemos estimar qual a distância do plano (001) para as nanopartículas, através da lei de Bragg (Eq. 12). Utilizando esta equação, foi encontrada uma distância de repetição (d) de aproximadamente  $6,1 \text{ \AA}$ , que é um valor intermediário entre as estruturas  $\alpha$  e  $\beta$ , porém diferente ao encontrado para a fase  $\gamma$ . Vale salientar que a principal característica do Cd em eletrodos de hidróxido de níquel é de diminuir a repulsão eletrostática entre as camadas, dessa forma, a diminuição da distância entre as lamelas está de acordo com o valor do plano encontrado.

Assim como realizado para as nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ , pela equação de Scherrer (Eq.13) foi calculado um diâmetro de  $6,5 \text{ nm}$ , que está bem próximo dos valores encontrados por HRTEM.

Uma característica encontrada é a região de desordem turbostrática que foi observada em valores relativamente deslocados do que é normalmente encontrado para o hidróxido de níquel puro, entre  $35^\circ - 40^\circ$  [189]. Infelizmente essa é uma região onde vários picos se encontram praticamente sobrepostos, o que dificulta uma análise mais detalhada.

A desordem turbostrática é definida como a relação entre as lamelas do hidróxido de níquel, que são paralelas entre si (origem do plano (001)), porém não orientadas em relação aos planos (110), (111), (200) e (112), devido à alta desordem no empacotamento destas lamelas, devido a isso, esta desordem somente é encontrada na fase  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  [189, 196]. O fato da presença do cádmio ter, em princípio, deslocado a região da desordem turbostrática para regiões de menores graus, indica um maior distanciamento entre os planos referidos, uma vez que o cádmio ( $0,97 \text{ \AA}$ ) possui um maior raio iônico que o níquel ( $0,69 \text{ \AA}$ ) e o cobalto ( $0,63 \text{ \AA}$ ).

Abaixo, na Figura 52 é mostrado o espectro Raman obtido das nanopartículas.

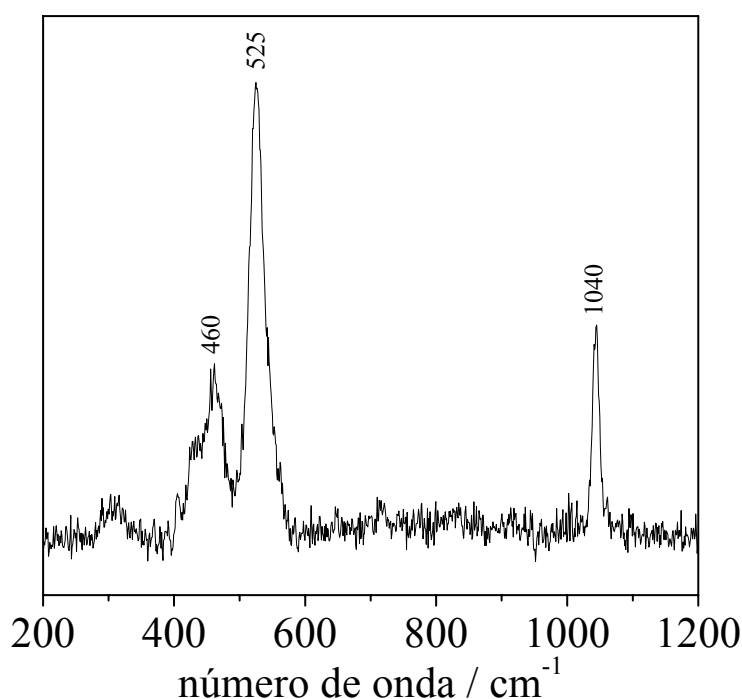


Figura 52. Espectro Raman dos pós das nanopartículas obtidos a partir de uma solução contendo 77% de Níquel, 20% de Cobalto e 3% de Cádmio.  $I_{525}/I_{460} = 2,72$ . Radiação incidente:  $632,8 \text{ nm}$ .

O espectro Raman obtido é muito semelhante aos encontrados anteriormente, sendo encontradas as principais bandas referentes ao hidróxido de níquel, em  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$ . É encontrada uma grande relação entre as intensidades das bandas em  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , indicando a grande quantidade de defeitos estruturais, assim como encontrado para as nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$ , e uma banda bastante intensa referente aos íons nitrato, evidenciando a estrutura aberta e desordenada o material.

A montagem de eletrodos foi efetuada segundo a adsorção por camadas eletrostáticas, porém, como mencionado no item 4.5, o polícatión utilizado para os experimentos envolvendo as nanopartículas aditivadas foi o PDDA. Como os resultados eletrocromicos envolvendo as nanopartículas de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(\text{OH})_2$  indicaram alguns aspectos a serem melhorados, não foram efetuados estudos mais aprofundados sobre a influência do PDDA no comportamento eletroquímico daquela configuração de eletrodos. Tais estudos serão descritos na utilização das nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , uma vez que estas mostraram um melhor desempenho eletrocromico dentre as nanopartículas estudadas, como será descrito a seguir.

Abaixo, na Figura 53 são mostrados os voltamogramas “in situ” para um eletrodo modificado por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , com um tempo de imersão de três minutos, utilizando PDDA  $1\text{ mg mL}^{-1}$  como solução catiônica.



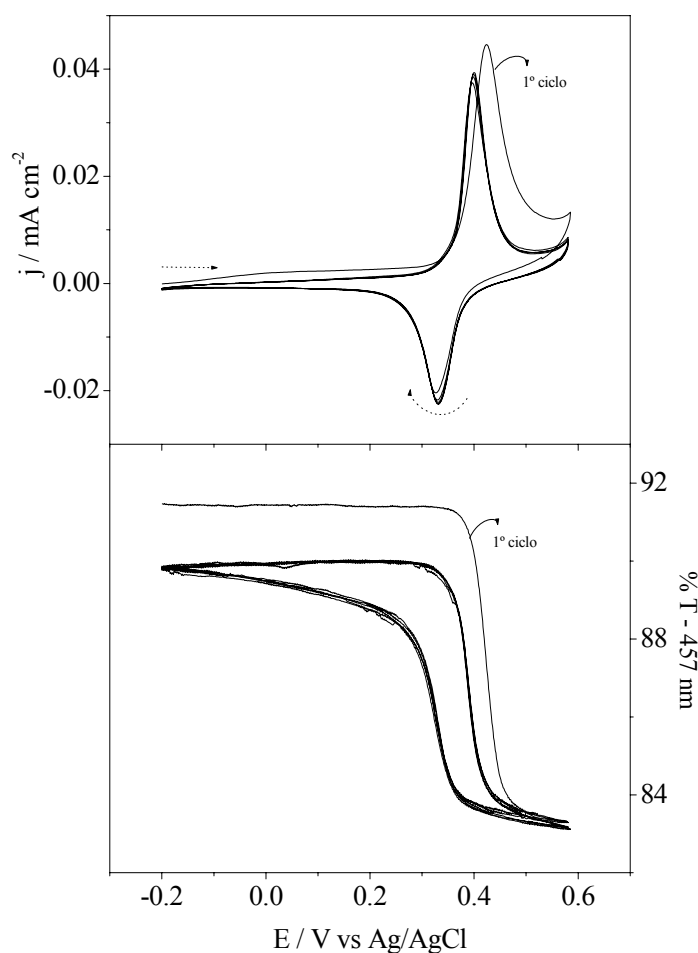


Figura 53. Comportamento electrocrômico de um eletrodo modificado por uma bicamada de nanopartículas, sintetizadas a partir de uma solução contendo 77% de  $\text{Ni}^{2+}$ , 20% de  $\text{Co}^{2+}$  e 3% de  $\text{Cd}^{2+}$ . Eletrólito:  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

É obtido um voltamograma com picos bem definidos, com o pico anódico situado em  $0,4 \text{ V}$  e com o pico anódico em  $0,33 \text{ V}$ . Assim como observado para todos os eletrodos modificados por nanopartículas, é encontrado um primeiro ciclo apresentando pouca reversibilidade, devido a presença de cobalto. Porém, nos demais ciclos, é obtida uma grande reversibilidade, onde estão demonstrados trinta ciclos contínuos que não apresentam uma grande perda de eletroatividade ou deslocamento de picos, indicando que a presença do cádmio (em especial, a diminuição do espaçamento do plano (001)) inibe que o cobalto seja expelido da matriz do hidróxido, embora este eletrodo possua a mesma proporção deste elemento do que o eletrodo mostrado na Figura 48.

Para o eletrodo modificado pelas nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , foi calculada uma eficiência electrocrômica de  $93,5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  (457 nm), superior aos encontrados anteriormente. Também para este eletrodo foram determinados os tempos de resposta de coloração e descoloração, mostrados abaixo, na Figura 54. Foram aplicados os potenciais de 0,45 V (coloração) e de -0,2 V (descoloração), encontrando o tempo de 0,2 segundos para ambos os processos, sendo os mais rápidos determinados entre os eletrodos descritos.

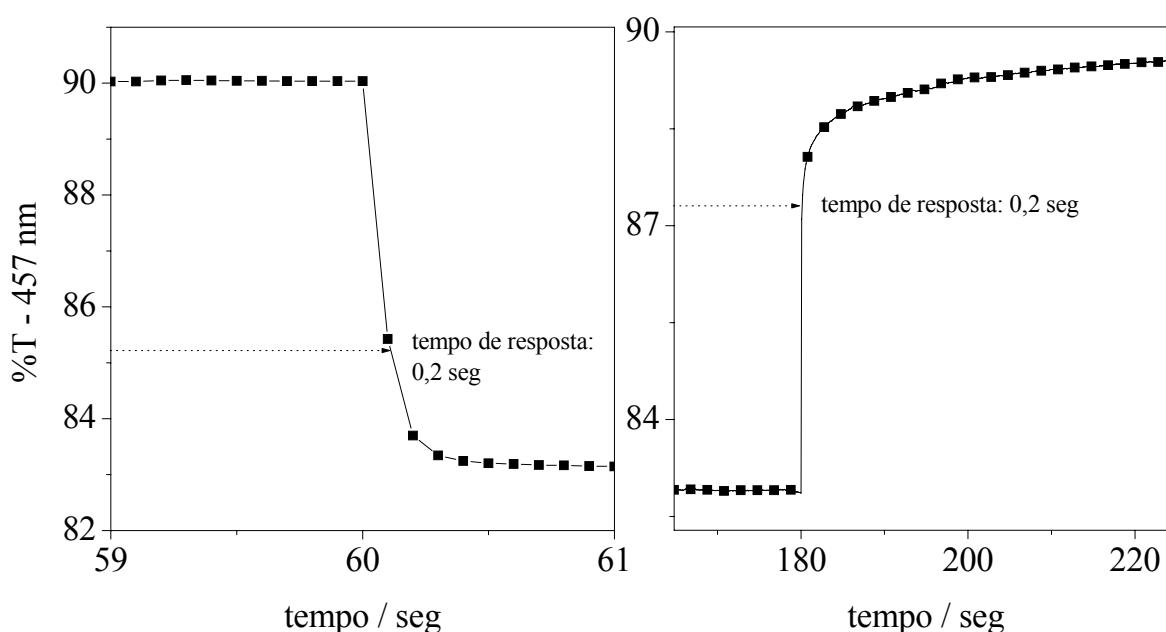


Figura 54. Tempo de resposta electrocrômica para o eletrodo modificado com nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , 1 bicamada de 3 minutos. Eletrólito:  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A influência do PDDA nas propriedades electrocrômicas do filme foi estudada através de dois principais parâmetros, (i) alteração da concentração do PDDA na solução catiônica e (ii) tempo de imersão nas soluções aniônica e catiônica.

Abaixo, na Figura 55 é mostrado como o contraste se altera para eletrodos modificados por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , alterando a concentração do PDDA na solução catiônica, sendo de  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $5 \text{ g L}^{-1}$  e  $10 \text{ g L}^{-1}$ , são mostrados somente o primeiro e o décimo ciclos, utilizando um tempo de imersão de três minutos.

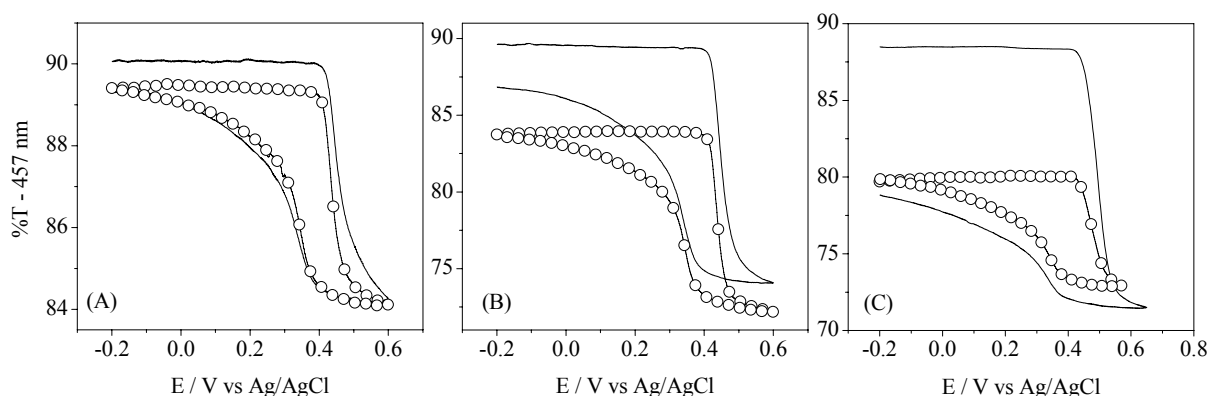


Figura 55. Variações de transmitância para eletrodos modificados por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , alterando a concentração de PDDA: (A)  $1 \text{ g L}^{-1}$ , (B)  $5 \text{ g L}^{-1}$  e (C)  $10 \text{ g L}^{-1}$ . Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tempo de imersão de 3 minutos. Primeiro ciclo (—) e décimo ciclo (—○—).

A variação de transmitância para o primeiro ciclo aumenta com a concentração de PDDA, uma vez que pelo aumento da concentração, este deve estar em maior quantidade na superfície do ITO, fazendo com que mais nanopartículas sejam adsorvidas, aumentando o contraste. Porém, ocorre uma grande irreversibilidade electrocrômica com o passar dos ciclos para os eletrodos montados a partir de soluções mais concentradas de PDDA.

Também foram obtidos os tempos de resposta electrocrômicas para estes eletrodos, modificados por uma bicamada de nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$  os resultados estão mostrados abaixo, na Figura 56. Estão mostrados apenas os tempos de coloração.

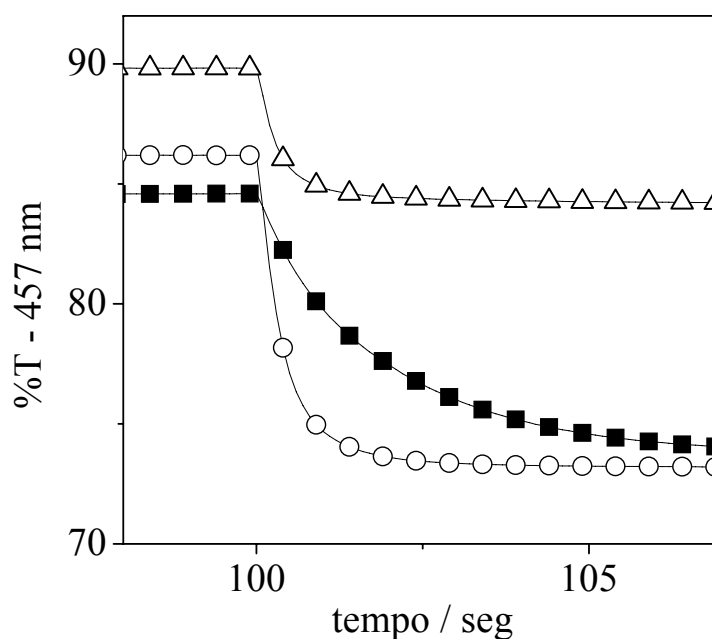


Figura 56. Tempos de resposta eletrocromicas de coloração, obtidos para eletrodos modificados por uma bicamada de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , montados a partir de diferentes concentrações da solução de PDDA: ( $-\Delta-$ )  $1\text{ g L}^{-1}$ , ( $-\circ-$ )  $5\text{ g L}^{-1}$  e ( $-\blacksquare-$ )  $10\text{ g L}^{-1}$ . Eletrólito:  $KOH\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de imersão de três minutos.

Foram determinados os tempos de coloração de 0,2 segundos, 0,47 segundos e 1,9 segundos para os eletrodos modificados com as soluções de PDDA de concentração  $1\text{ g L}^{-1}$ ,  $5\text{ g L}^{-1}$  e  $10\text{ g L}^{-1}$ , respectivamente.

Esses experimentos indicam que o PDDA limita drasticamente os eletrodos modificados por nanopartículas, sendo mais evidentes quando o polímero está em maior quantidade, onde os processos difusionais são muito prejudicados, fazendo com que tenhamos elevados tempos de resposta e reversibilidades eletrocromicas prejudicadas. Também é importante destacar que o PDDA é um polímero não-eletoativo, dificultando também o contato elétrico entre as nanopartículas e o substrato condutor, influenciando nas limitações acima mencionadas.

Abaixo, na Figura 57 são mostradas as respostas eletrocromicas realizadas em eletrodos modificados por uma bicamada, alterando o tempo de imersão nas soluções. Foi utilizada solução catiônica PDDA  $1\text{ g L}^{-1}$ , onde os tempos de imersão foram de 3, 5 e 10 minutos.

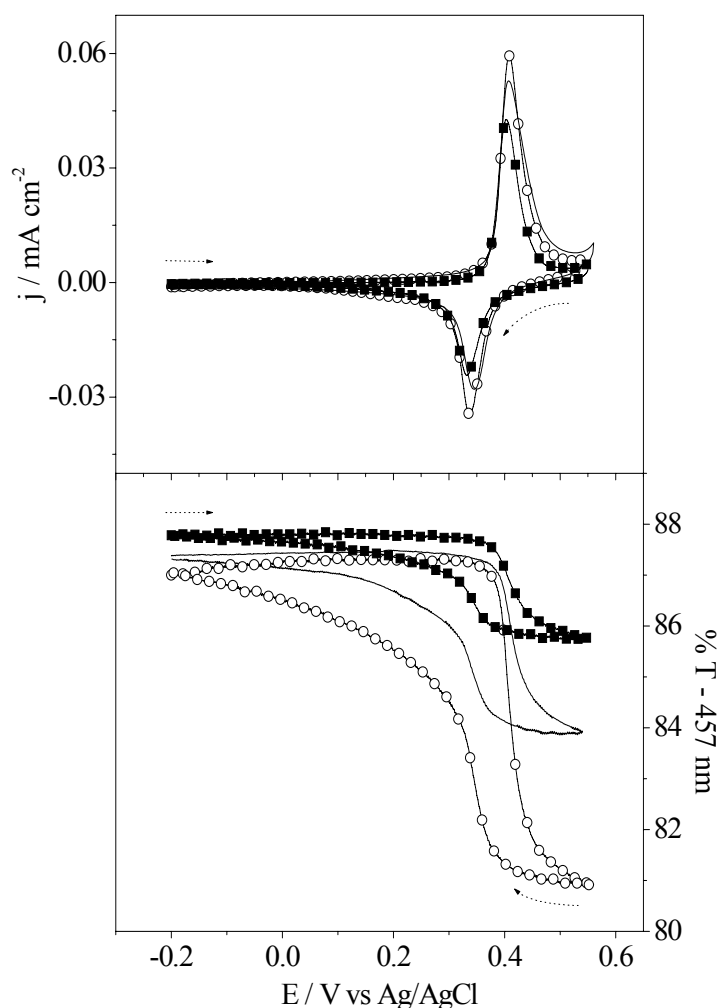


Figura 57. Respostas eletrocromicas para eletrodos modificados por uma bicamada de PDDA /  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ . Alternando o tempo de imersão: ( $-\circ-$ ) 3 minutos, ( $-$ ) 5 minutos e ( $-\blacksquare-$ ) 10 minutos. Eletrólito:  $KOH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Um maior tempo de imersão provoca uma diminuição na quantidade de material adsorvida ao eletrodo, tanto na resposta eletroquímica quanto na variação de transmitância, em um resultado semelhante ao observado para os filmes modificados por PAH, porém em menor proporção.

Uma possível explicação para este comportamento seria a dessorção das espécies do eletrodo, como explicado para a modificação com PAH. Para tanto, foi realizado um teste de durabilidade para o eletrodo modificado por uma bicamada de três minutos, sendo o mesmo exposto a ciclos contínuos de oxidação e redução, o resultado está mostrado abaixo, na Figura 58.

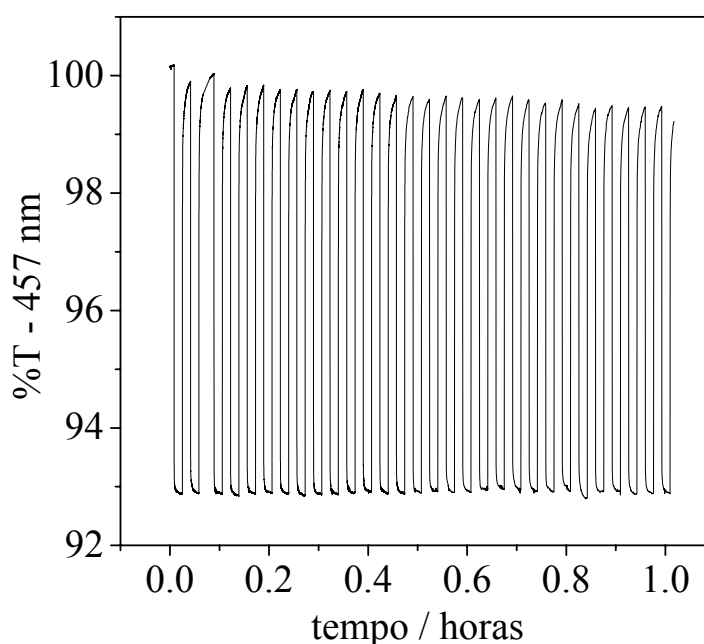


Figura 58. Durabilidade de um eletrodo modificado por uma bicamada de PDDA/ $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , três minutos de imersão. Eletrólito: KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

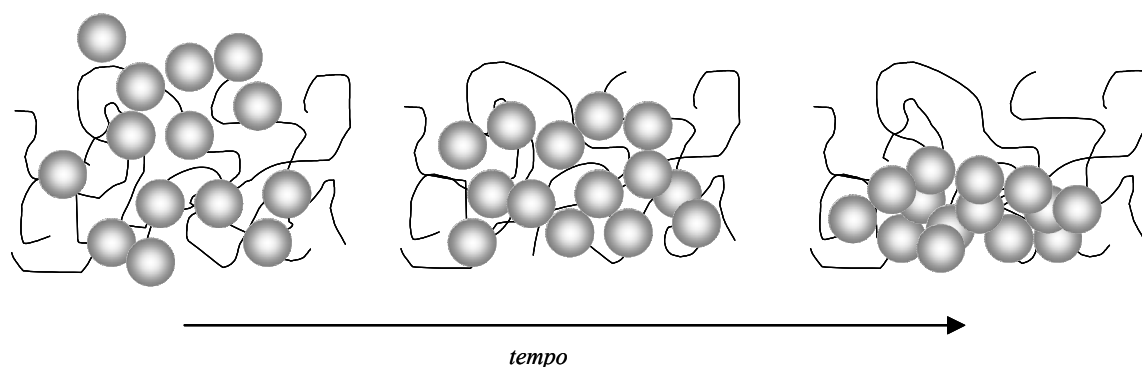
Como pode ser verificado, o eletrodo é bastante estável, onde o contraste permanece praticamente constante, mesmo quando ciclado por mais de uma hora, indicando que não há perda de material da superfície do eletrodo além da boa reversibilidade eletrocrômica.

Dessa forma, a queda da quantidade adsorvida no material, mesmo quando o tempo de imersão é aumentado não pode ser explicada pela dessorção de espécies do eletrodo, sendo um comportamento inesperado. Porém, analisando a Figura 57, é possível ver que a queda da variação de transmitância com o tempo de imersão se dá de forma mais acentuada do que a diminuição das áreas dos voltamogramas.

A partir desta observação, pode-se levantar uma segunda perspectiva. A absorção / transmissão pode ser relacionada com a lei de Beer, onde a absorção é diretamente proporcional a absortividade molar, caminho óptico e à concentração, equação 15.

$$A = \varepsilon b C \quad (\text{Eq. 15})$$

A única variação de absorção que pode ocorrer está relacionada com caminho óptico. Admitindo que as quantidades dos eletrodos sejam próximas, um maior tempo de imersão pode provocar uma alteração espacial das nanopartículas, preenchendo espaços vagos, em uma montagem bidimensional, como esquematizado abaixo, na Figura 59, fazendo com que se a absorção diminua. Além disso, também estaria sendo modificada a estrutura nanométrica, o que explicaria uma menor carga encontrada nos voltamogramas.



*Figura 59. Esquematização da alteração espacial das nanopartículas, quando submetidas a diferentes tempos de imersão dos eletrodos.*

Desta forma, os melhores resultados foram obtidos quando a concentração do PDDA for  $1 \text{ g L}^{-1}$ , com um tempo de imersão de três minutos. Utilizando esses parâmetros, foram montados eletrodos em multi-camadas, visando um eletrodo com maior contraste óptico. Abaixo, na Figura 60, são mostrados os voltamogramas para eletrodos com diferentes bicamadas.

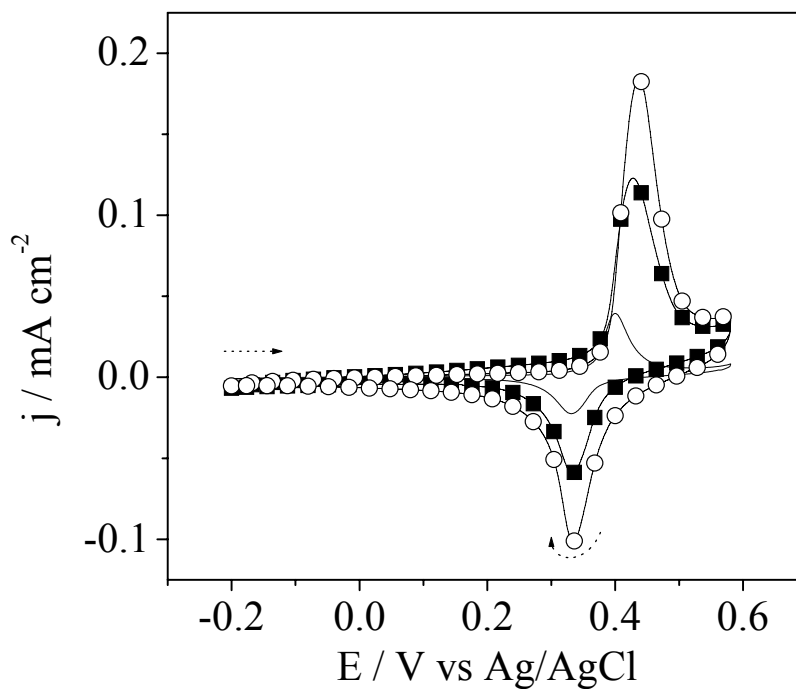


Figura 60. Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados por bicamadas de PDDA /  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , tempo de imersão de três minutos, (—) 1 bicamada, (---) 2 bicamadas e (·-·-) 3 bicamadas. Eletrólito:  $KOH\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ ,  $v = 10\ mV\ s^{-1}$ .

Como esperado, um aumento no número de bicamadas provoca um aumento na carga elétrica apresentada pelo eletrodo, porém algumas limitações foram encontradas relacionadas com a variação de transmitância destes eletrodos, os detalhes são apresentados na Figura 61.



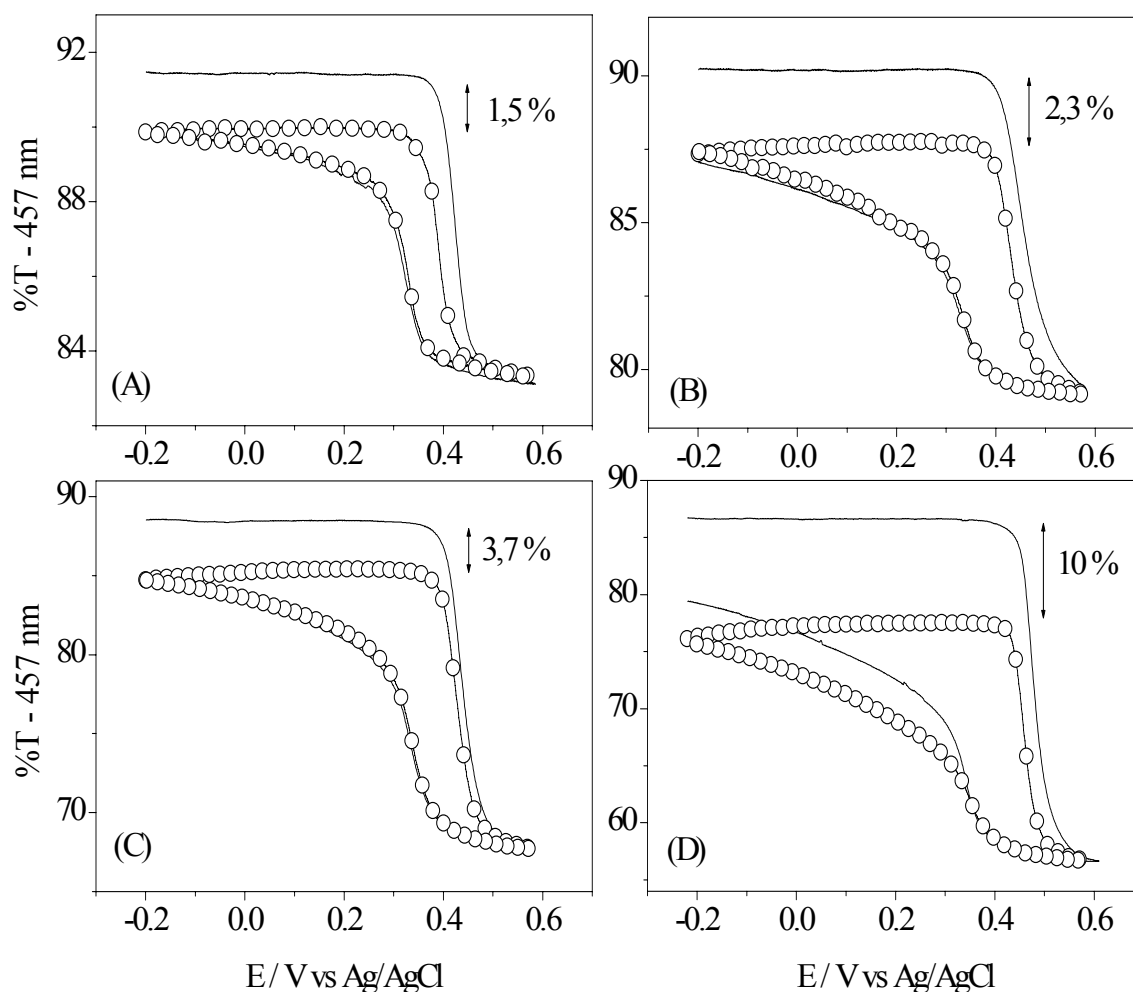


Figura 61. Variações de transmitância apresentadas para o (—) primeiro e (○) décimo ciclos, para eletrodos modificados por (A) uma, (B) duas, (C) três e (D) seis bicamadas, montadas com um tempo de imersão de três minutos e solução catiônica de PDDA de concentração  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Com o aumento do número de bicamadas pode ser observado um aumento no contraste do eletrodo, devido à maior quantidade de material adsorvida. Porém este aumento é acompanhado pela irreversibilidade electrocrômica, visualizada como a diferença entre os contrastes do primeiro e décimo ciclos, que inicialmente é de 1,5% para uma bicamada, que chega a 10% para o eletrodo modificado por seis bicamadas.

Esse comportamento pode ser explicado pela dificuldade na difusão de espécies do eletrólito para as camadas internas do eletrodo modificado. Também deve ser citada a falta de eletroatividade da camada de PDDA, dificultando a conectividade elétrica

entre as camadas de hidróxido, o que provoca o deslocamento e distanciamento entre os picos de oxidação e redução.

Estes aspectos limitantes do eletrodo, difusão de espécies e conectividade, fatalmente influenciam no tempo de resposta eletrocromática. Abaixo, na Figura 62 são mostradas as determinações dos tempos de resposta para eletrodos modificados por diferentes números de bicamadas. Os eletrodos foram modificados utilizando solução catiônica de PDDA  $1\text{ g L}^{-1}$ , com um tempo de imersão de 3 minutos.

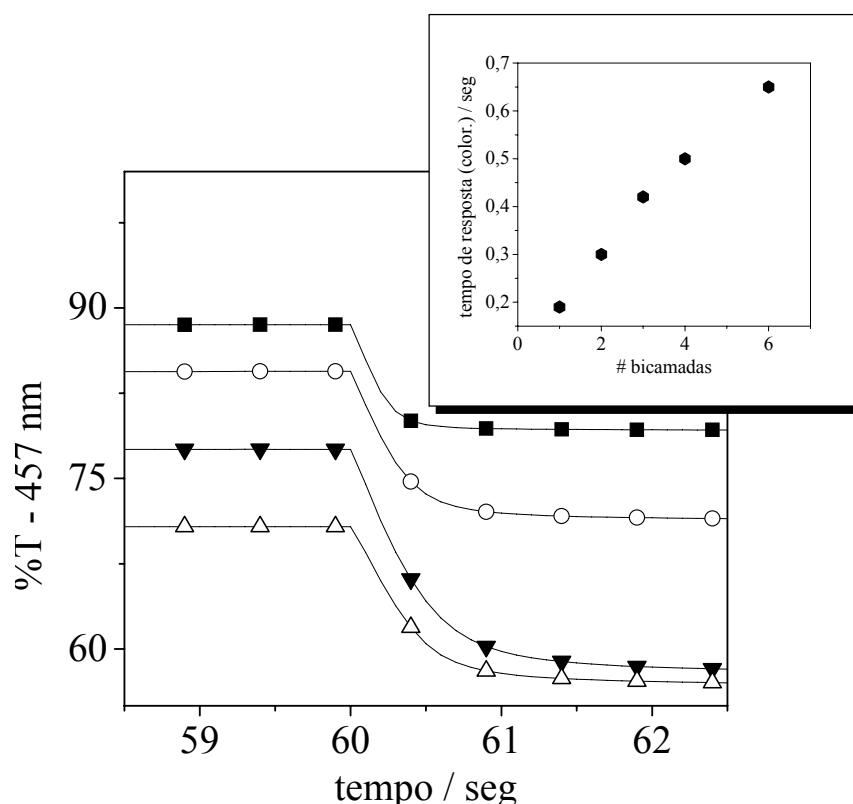


Figura 62. Tempos de resposta eletrocromáticas de coloração, para eletrodos modificados por (-■-) uma, (-○-) duas, (-△-) três e (-▼-) quatro bicamadas. Eletrólito: KOH  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Inserido na Figura um gráfico que mostra como o tempo de resposta de coloração é alterado com o número de bicamadas.

Foram determinados os tempos para os eletrodos modificados por 1, 2, 3, 4 e 6 bicamadas, encontrando os tempos de resposta de coloração de 0,19; 0,3; 0,42; 0,5 e 0,65 segundo, respectivamente, onde um comportamento praticamente linear pode ser observado. Como esperado, um maior aumento no número de bicamadas proporciona

um maior tempo de resposta, uma vez que a difusão de íons é prejudicada, assim como na reversibilidade eletrocromática dos eletrodos.

Esses experimentos indicam que a utilização do PDDA como polícatión é mais interessante que a do PAH, uma vez que sua carga positiva não é influenciada pelo valor de pH do meio, produzindo assim eletrodos com maior durabilidade. Porém ainda alguns inconvenientes são encontrados, sendo mais evidentes quando o polícatión está em maior quantidade, onde os processos difusionais são muito prejudicados, além das reversibilidades eletrocromáticas. Também devemos destacar que o PDDA é um polímero não-eletroativo, dificultando também o contato elétrico entre as camadas de nanopartículas.

Dessa forma, será introduzida uma nova técnica de imobilização das nanopartículas, especialmente visando encontrar eletrodos com um maior contraste, e com maior reversibilidade. A seguir, será descrita a técnica de deposição eletroforética.

#### **4.8. Deposição Eletroforética (EPD)**

O fenômeno da eletroforese vem sendo estudado desde o início do século XIX, sendo extensivamente empregada na tecnologia de materiais cerâmicos [197-200], porém são encontradas diversas aplicações, onde podemos citar sua grande versatilidade no uso de materiais e suas combinações e, além disso, é uma técnica de fácil execução e com custo relativamente reduzido, requerendo equipamentos simples, podendo-se montar estruturas de diferentes volumes, tamanhos e formas [201-202]. Abaixo, na Figura 63 é mostrado um esquema simplificado de um arranjo experimental utilizado em EPD, onde sobre dois eletrodos paralelamente dispostos é aplicado um potencial, criando linhas de campo elétrico. As partículas então carregadas superficialmente se movem uniformemente em direção ao eletrodo de carga oposta.

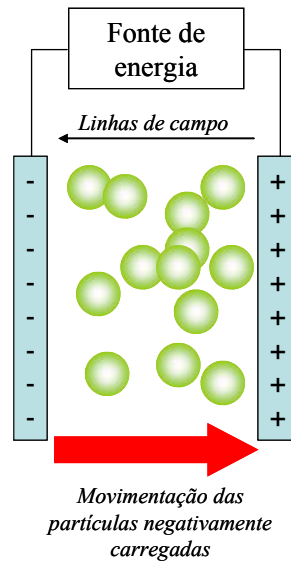


Figura 63. Ilustração de deposição eletroforética.

A deposição eletroforética é alcançada pela movimentação de partículas carregadas dispersas em um líquido através de um campo elétrico aplicado, resultando em um acúmulo destas, formando um depósito homogêneo sobre a superfície de um dos eletrodos. Após a deposição, em alguns processos é necessário um tratamento térmico sobre o eletrodo a fim de eliminar o excesso de rugosidade. Em geral, a técnica pode ser aplicada a qualquer sólido na forma de pó fino ( $< 30 \mu\text{m}$ ) ou a partir de uma suspensão coloidal.

Na área de nanomateriais, a técnica de EDP já foi empregada no crescimento e deposição de nanotubos e *nanorods* de materiais cerâmicos, além de outras estruturas [203-204]. A principal vantagem da técnica de EPD para a fabricação de *nanorods* e nanofios está na habilidade em crescer grandes áreas uniformes alinhadas praticamente em uma única direção. Esse tipo de característica pode ser encontrada em diversos óxidos metálicos, como no trabalho pioneiro na formação de nanoestruturas por EPD desenvolvido por Limmer e colaboradores [204]. Abaixo, na Figura 64 é mostrada uma imagem de *nanorods* de  $\text{TiO}_2$  crescidos em uma membrana de policarbonato de aproximadamente 200 nm de diâmetro, a partir de uma solução coloidal, imagem de MEV extraída da referência [204].

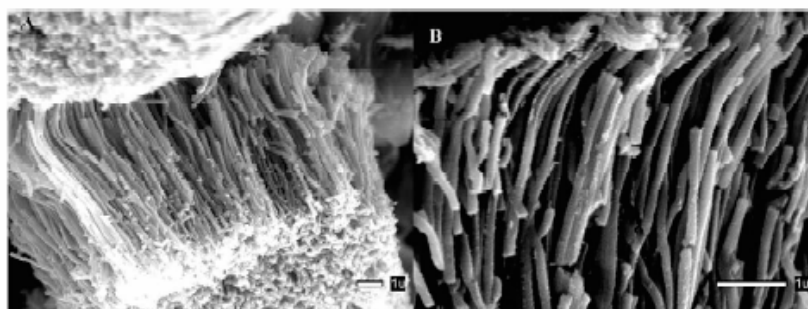


Figura 64. Nanorods de  $TiO_2$  sintetizados via EPD. Extraído da referência [204], sendo esta pioneira em tal tecnologia.

Um dos trabalhos mais interessantes envolvendo nanomateriais e EPD consiste na deposição de nanopartículas de platina de diâmetro 19-50 nm. Teranishi e colaboradores [205] desenvolveram uma rota simples de síntese envolvendo refluxo em uma mistura metanol / água por 30 minutos, pela redução de  $[PtCl_6]^{2-}$  pelo álcool. As partículas foram estabilizadas por poli(N-vinil-2-pirrolidona). A deposição eletroforética ocorreu pela aplicação de um campo de  $10 \text{ V cm}^{-1}$ , estando os eletrodos separados 3 mm entre si. Abaixo na Figura 65 são mostradas diferentes microscopias de eletrodos modificados por nanopartículas de Pt, durante diferentes tempos de deposição.

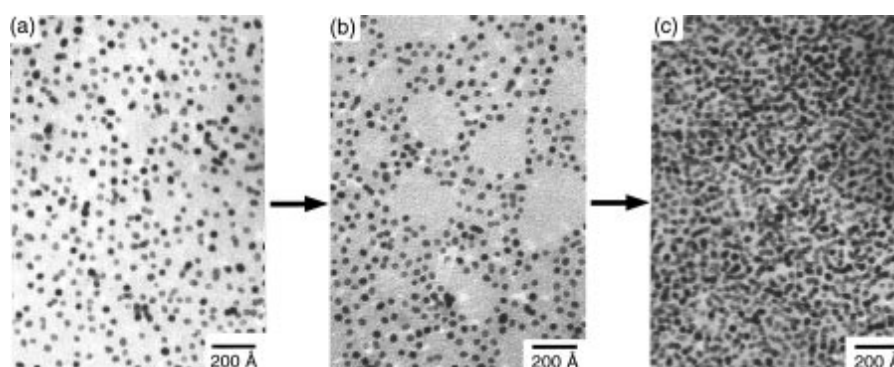


Figura 65. Monocamadas de nanopartículas de Pt preparadas sobre cobre em diferentes tempos de deposição eletroforética (a) 1 minuto, (b) 5 minutos e (c) 20 minutos. Extraído da referência [205].

Pelos parágrafos acima descritos, é muito grande a potencialidade da aplicação dessa técnica na adsorção das nanopartículas mistas do hidróxido de Ni/Co/Cd, pois como discutido anteriormente, a deposição efetuada pela adsorção de camadas

eletrostáticas apresentou excelentes resultados apenas para uma pouca quantidade de material, além do problema da inserção de um material isolante entre as camadas condutoras. Na deposição eletroforética, o material está diretamente adsorvido ao eletrodo, podendo controlar sua quantidade, ou morfologia, por parâmetros experimentais como distância entre os eletrodos e potencial elétrico aplicado.

Inicialmente, por não haver em literatura estudos envolvendo a deposição eletroforética sobre hidróxido de níquel, foi estabelecido um valor fixo de potencial aplicado entre os eletrodos (ITOs) de +1,0 V, foi verificado que acima deste valor ocorria a reação de oxidação do hidróxido de níquel na superfície do eletrodo, podendo prejudicar a deposição das nanopartículas.

Inicialmente, foi alterado o valor de campo elétrico aplicado pela variação da distância entre os eletrodos, sendo distanciados 1,0 cm e 0,4 cm ( $E = V / d$ ), obtendo os campos elétricos de  $1 \text{ V cm}^{-1}$  e  $2,5 \text{ V cm}^{-1}$ . O tempo de deposição foi de cinco minutos. Abaixo, na Figura 66 são mostrados voltamogramas “in situ” dos eletrodos modificados, utilizando radiação monocromática azul. O eletrólito utilizado foi KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo empregada uma placa de platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

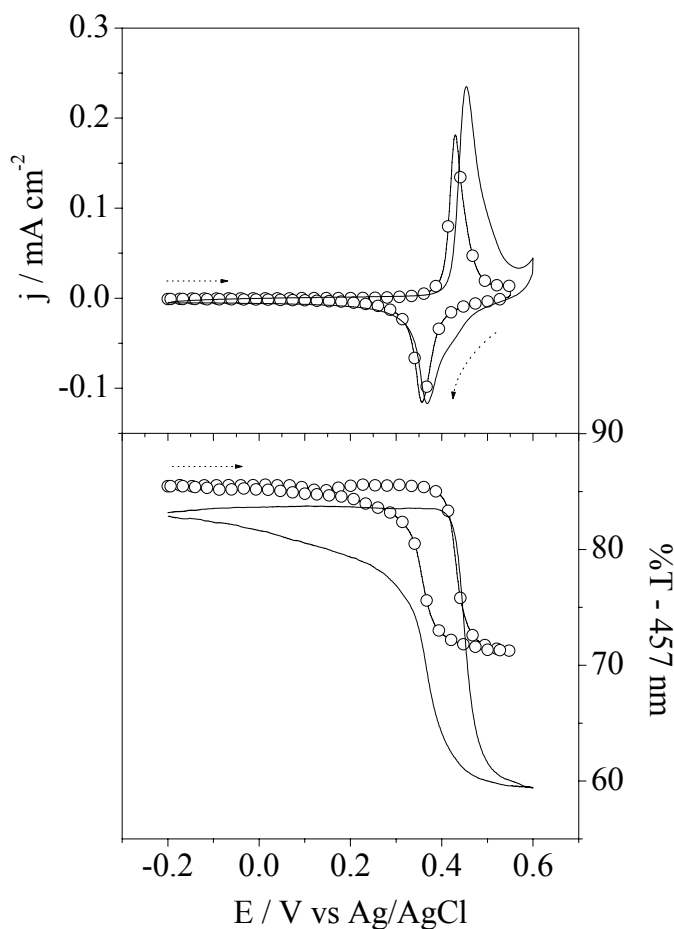


Figura 66. Voltamogramas “in situ” de eletrodos modificados por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , por EPD durante cinco minutos. Foram aplicados diferentes campos: (---)  $1,0 V cm^{-1}$  e (—)  $2,5 V cm^{-1}$ . Eletrólito:  $KOH 0,1 mol L^{-1}$ ,  $v = 10 mV s^{-1}$ .

Pode ser observado que campo aplicado influencia diretamente na quantidade de material adsorvido. O eletrodo modificado por um campo de  $1,0 V cm^{-1}$  possui uma variação de transmitância de aproximadamente 15% e o modificado por um campo de  $2,5 V cm^{-1}$  uma variação de 25%. Abaixo, na Figura 67 são apresentados os experimentos referentes à determinação do tempo de resposta para esses eletrodos.

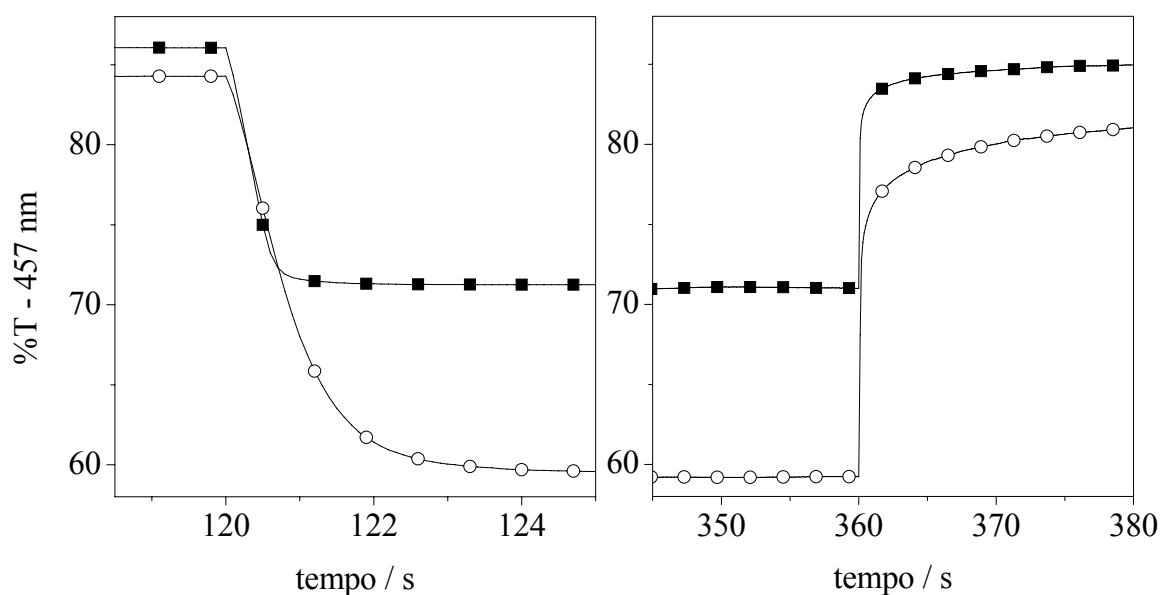


Figura 67. Determinação do tempo de resposta eletrocromática para eletrodos modificados por EPD, durante cinco minutos, aplicando um campo de (■)  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$  e (○)  $2,5 \text{ V cm}^{-1}$ .  
Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para o eletrodo modificado por um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , foram encontrados os tempos de resposta de coloração e descoloração de 0,3 s e 0,32 s respectivamente. Para o eletrodo modificado por um campo de  $2,5 \text{ V cm}^{-1}$ , os tempos encontrados foram de 1,2 s e 1,4 s, que é coerente com a maior quantidade de material depositada.

Para verificar a durabilidade dos eletrodos modificados, os mesmos foram submetidos a ciclos contínuos de oxidação e redução durante tempos elevados. Abaixo na Figura 68 é mostrado o perfil de durabilidade para o eletrodo modificado por um campo de  $2,5 \text{ V cm}^{-1}$ .



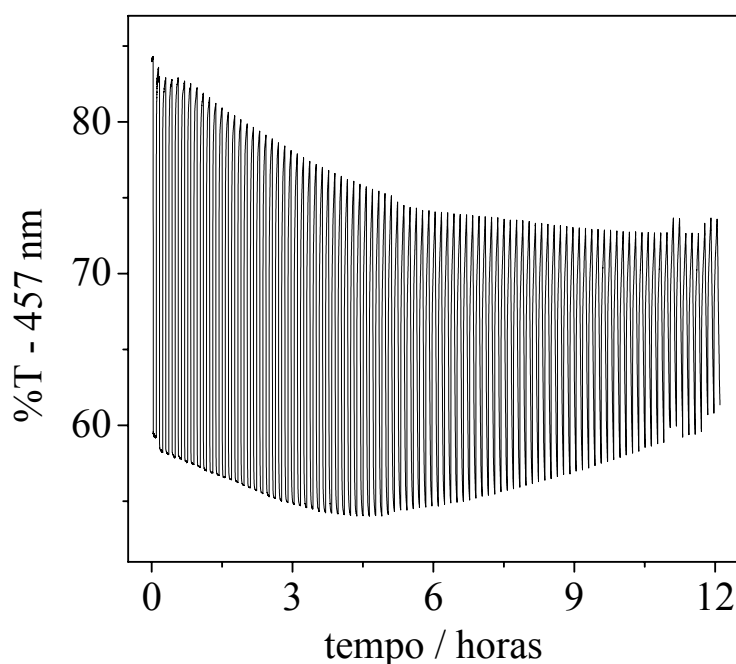


Figura 68. Perfil de durabilidade de um eletrodo modificado por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , aplicando um campo de  $2,5 V cm^{-1}$  por cinco minutos. Eletrólito:  $KOH$   $0,1 mol L^{-1}$ .

Embora o eletrodo tenha apresentado um maior contraste, este não apresentou uma alta durabilidade, onde a variação de transmitância não permanece estável, caindo de um valor inicial de 85% a 72% após 12 horas de ciclagem. Também é encontrada uma parcial irreversibilidade electrocrômica, além de uma pequena dessorção de material, visualizada como um aumento na transmitância final do eletrodo.

Abaixo, na Figura 69 são mostrados os voltamogramas cíclicos que comparam os eletrodos antes do início do teste de durabilidade e após 12 horas de ciclagem, onde vemos a total perda de eletroatividade do eletrodo.

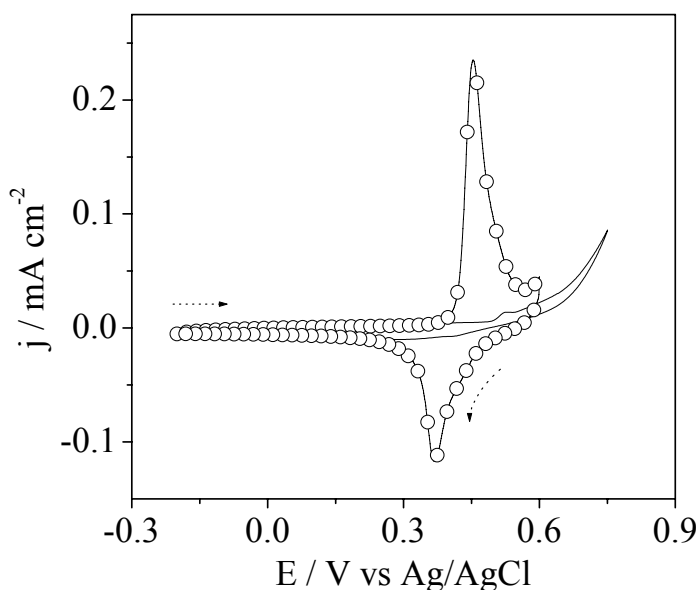


Figura 69. Voltamogramas realizados para o eletrodo modificado por cinco minutos, aplicando um campo de  $2,5 \text{ V cm}^{-1}$ . Antes do tempo de durabilidade ( $-\circ-$ ) e após 12 horas de ciclagem contínua ( $-$ ). Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Esse comportamento irreversível deve estar relacionado com a grande quantidade de material adsorvido, como observado para filmes eletrossintetizados durante maiores tempos, ou para eletrodos modificados por muitas bicamadas. A aparente dessorção do eletrodo também deve ser resultante desta grande quantidade de material, onde as nanopartículas localizadas mais externamente sofrem uma menor interação elétrica com o eletrodo, sendo assim, mais facilmente expelidas do mesmo.

A durabilidade do eletrodo modificado por um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , também foi efetuada, onde foram encontrados os resultados mais interessantes. O eletrodo foi ciclado por mais de 20 horas, permanecendo com seu contraste praticamente estável, Figura 70, abaixo.

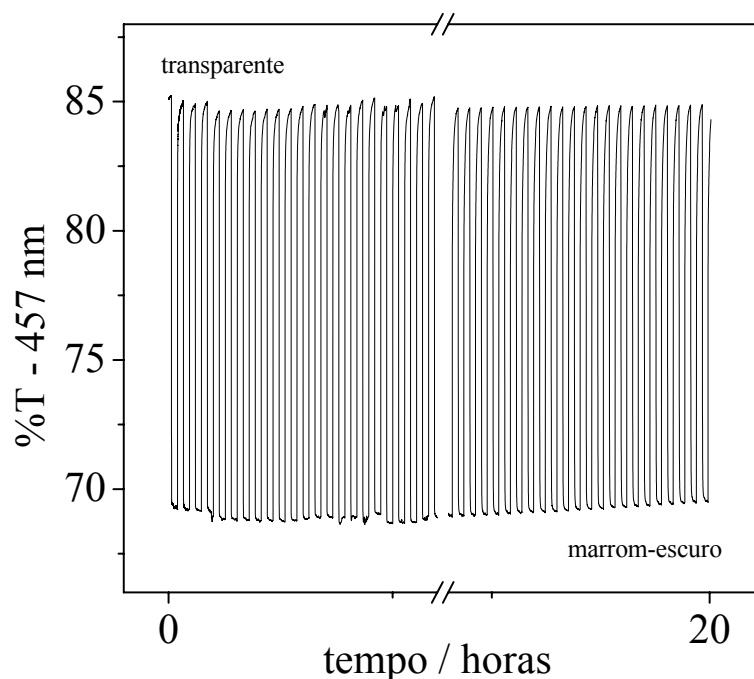


Figura 70. Teste de durabilidade de um eletrodo modificado por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , por EPD, pela aplicação de um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , durante 5 minutos. Eletrólito  $KOH \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Este novo método de imobilização, onde as nanopartículas estão diretamente em contato com o substrato condutor forneceu uma grande melhora no comportamento electrocrômico do eletrodo, onde foram obtidos tempos de resposta baixos, alta eficiência electrocrômica e uma durabilidade elevada, além do fato de ser uma técnica de fácil execução e bastante rápida.

Uma vez determinado o melhor campo de trabalho, para um aumento do contraste do eletrodo é necessário que a deposição seja efetuada a maiores tempos, onde uma maior quantidade de material esteja adsorvida ao substrato. Abaixo, na Figura 71 são mostrados os comportamentos electrocrômicos de eletrodos modificados por EPD, aplicando um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$  durante três e quinze minutos. Também mostramos na Figura 72 a determinação do tempo de resposta para o eletrodo modificado por quinze minutos de EPD.

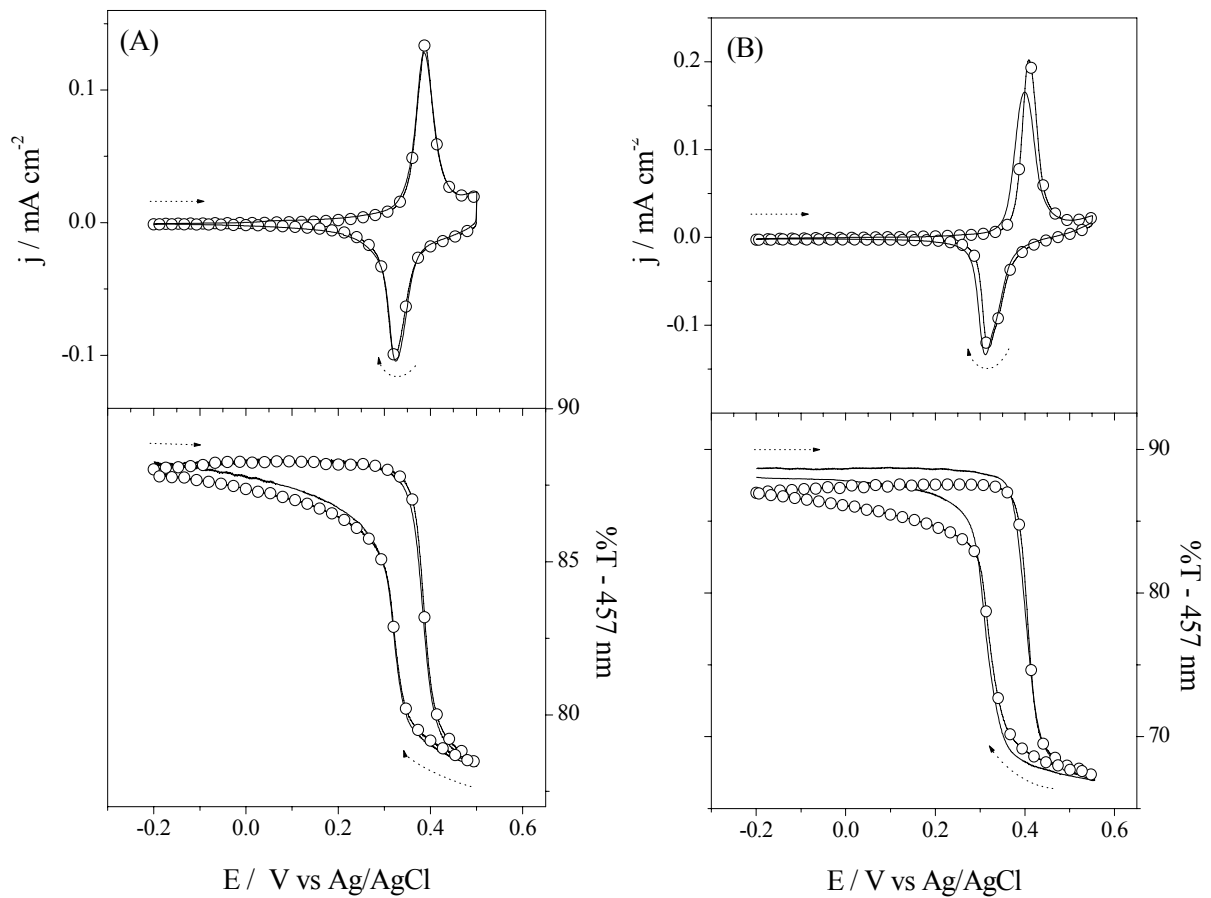


Figura 71. Voltamogramas “in situ” para eletrodos modificados por nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , aplicando um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , durante (A) três e (B) quinze minutos. São mostrados o primeiro (—) e o trigésimo (—○—) ciclos. Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

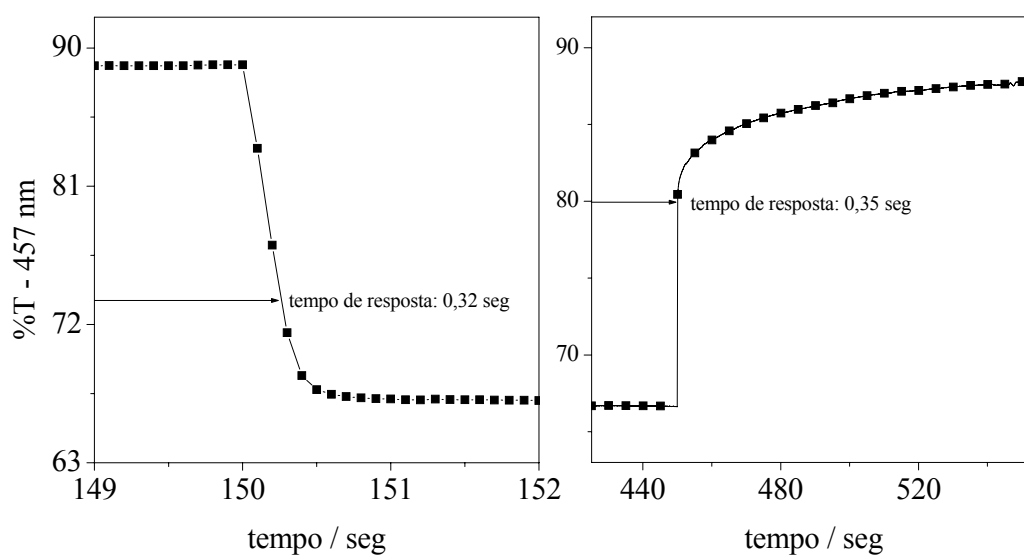


Figura 72. Determinação do tempo de resposta electrocrômica para um eletrodo modificado por quinze minutos de EPD. Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

É possível ver que um aumento no tempo de EPD leva a um maior contraste como esperado. Além disso, também podemos verificar a alta reversibilidade encontrada para estes eletrodos, onde mesmo após trinta ciclos os mesmos permanecem praticamente com o mesmo comportamento electroquímico e electrocrômico. Também são obtidos baixos tempos de resposta, 0,3 segundos para os processos de coloração e redução, próximos aos obtidos ao eletrodo modificado por cinco minutos, como mostrado na Figura 67.

A grande melhora na reversibilidade electroquímica dos eletrodos modificados por EPD em relação aos modificados por LbL, pode ser visualizada se compararmos as perdas de carga apresentadas pelos respectivos eletrodos. Abaixo, na Figura 73 mostramos essa característica para eletrodos contendo as nanopartículas de  $\text{Ni}_{177}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , modificados por uma bicamada de três minutos e por EPD, aplicando um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , também por três minutos.

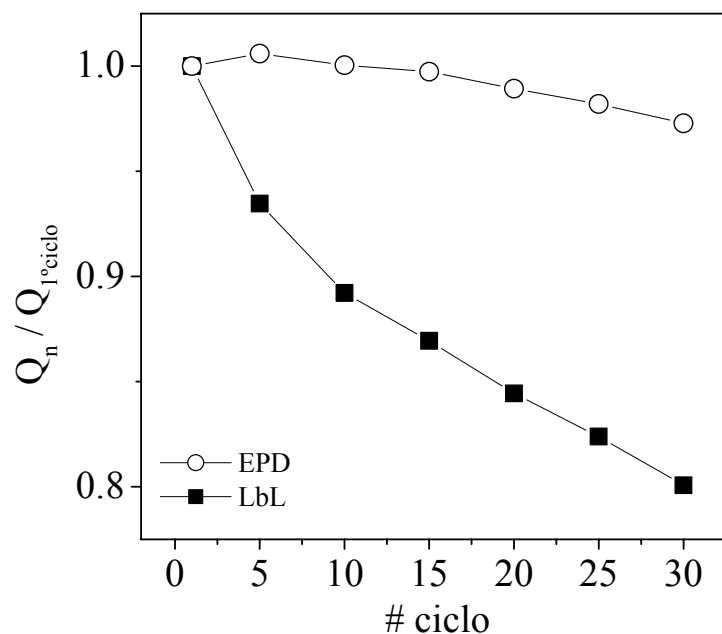


Figura 73. Perdas de carga para eletrodos modificados por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , aplicando LbL (■) e EPD (○).

Vemos uma grande melhora na utilização da técnica de EPD, onde é encontrada uma relação entre as cargas do enésimo e primeiro ciclos praticamente constante, com uma suave queda após o 20º ciclo, alcançando um valor de 97% no 30º ciclo. Para os filmes modificados por bicamadas gradualmente há uma queda no desempenho, alcançando 80% no 30º ciclo.

Porém, os eletrodos montados por trinta minutos mostraram um comportamento diferente, como visto abaixo, na Figura 74.

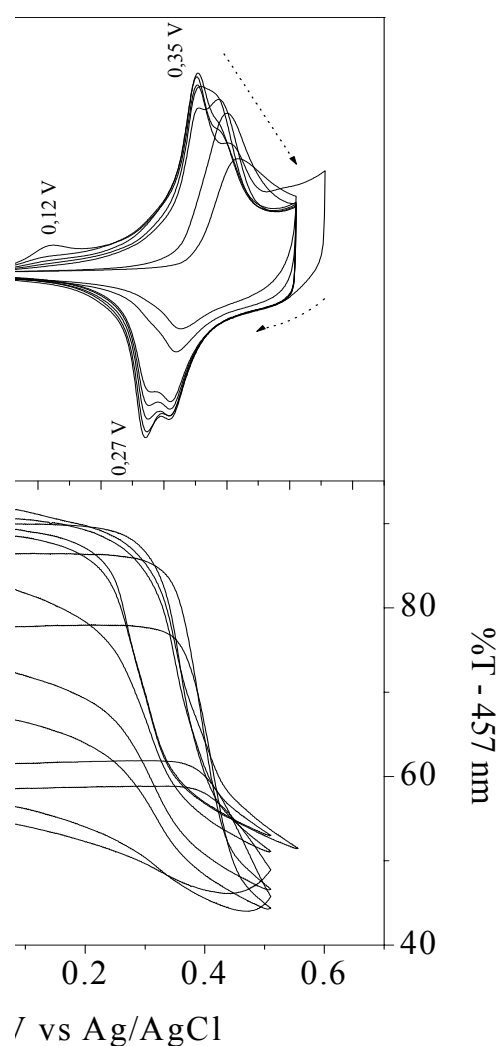


Figura 74. Comportamento electrocrômico para um eletrodo modificado por nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , aplicando um campo de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , durante trinta minutos, Eletrólito:  $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ocorre uma variação de transmitância muito grande nos dois primeiros ciclos, alcançando a 36%. Porém com a ciclagem o eletrodo vai perdendo a reversibilidade electrocrômica, chegando a um valor de 12% já no décimo ciclo, juntamente com uma diminuição na resposta voltamétrica, onde além da perda de carga, ocorre um deslocamento dos picos redox para potenciais mais positivos. Também é encontrada a separação do processo redox do hidróxido de níquel em dois picos onde após o décimo ciclo, se tornam um pico largo, tanto na oxidação quanto na redução.

Em aproximadamente 0,12 V é visualizada uma onda irreversível, característica do  $\text{Co(OH)}_2$  puro, este processo é acompanhado por uma suave variação de transmitância, comprovando a adsorção de partículas de hidróxido de cobalto isoladas. Abaixo, são apresentados os detalhes referentes ao primeiro ciclo do experimento, Figura 75.

É possível verificar que a variação de transmitância ocorre nos potenciais de desdobraimento do pico anódico, com duas suaves variações, porém este comportamento não indica necessariamente que há uma nova coloração no eletrodo, sendo apenas uma variação do processo de oxidação / redução, com sítios de  $\text{Ni(OH)}_2$  em diferentes regiões energéticas, que ao passar dos ciclos se unem em uma única região.

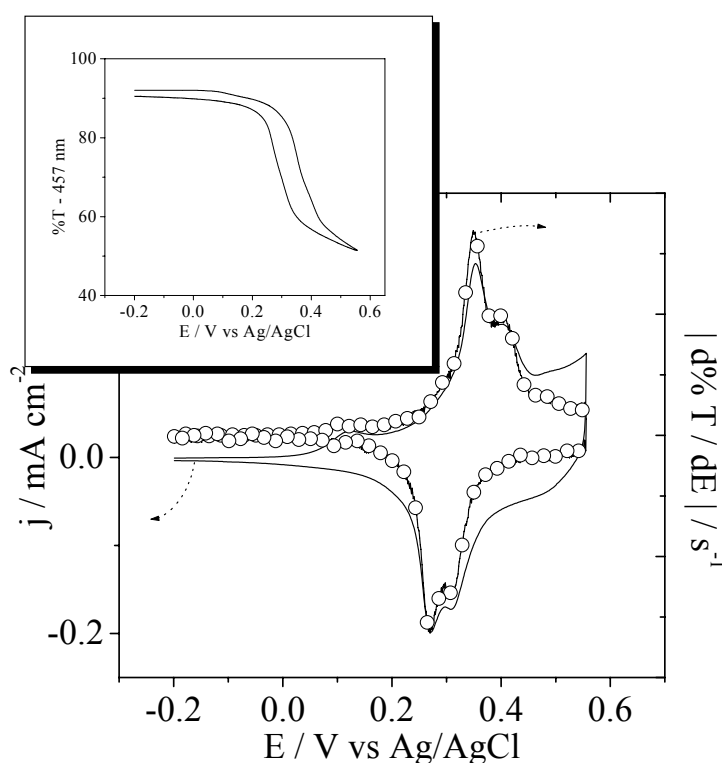


Figura 75. Detalhes do comportamento electrocrômico do 1º ciclo do experimento mostrado na Figura 72, corrente (—) e  $d\%T$  (—○—). Inserido no gráfico a variação de transmitância.

Esses resultados são completamente diferentes aos apresentados até então, onde apenas o processo do hidróxido de níquel aditivado era visualizado, com o deslocamento dos processos redox. Porém, como inicialmente proposto, ocorre um



aumento no contraste óptico, indicando que essa característica pode ser alterada pela variação do tempo de deposição eletroforética. Abaixo, na Figura 76 é mostrada a relação entre a variação de transmitância do primeiro ciclo com o tempo de deposição eletroforética.

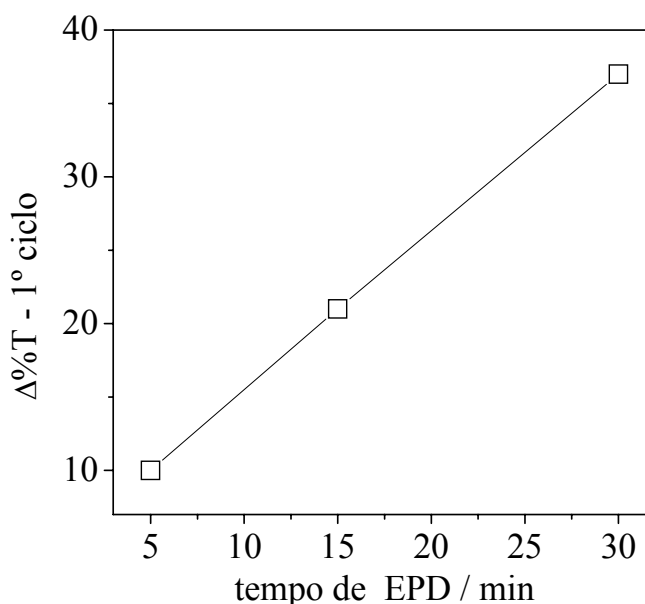


Figura 76. Relação entre o contraste óptico e o tempo de deposição eletroforética.

Em relação ao eletrodo modificado por 30 minutos de deposição eletroforética, podemos assumir que na solução coloidal, há a presença de pelo menos dois diferentes tipos de nanopartículas, do hidróxido misto e de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  puro. Essa característica pode ser provocada pelo excesso de íons de cobalto que são adicionados na solução de síntese, sem que de fato, sejam incorporados na matriz do hidróxido misto.

Porém, essas partículas isoladas de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  não são encontradas nos eletrodos com menor tempo de deposição. Em princípio, as nanopartículas de hidróxido de cobalto podem possuir uma menor interação eletrostática com o campo elétrico aplicado, fazendo com que se movimentem mais lentamente em direção ao eletrodo, se comparadas com as nanopartículas mistas. Essa característica também foi observada nas deposições via LbL, onde um maior tempo de imersão era necessário, se comparado com as nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Para confirmar esta hipótese, foram efetuadas determinações por ICP-OES de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  encontradas em eletrodos

modificados por EPD, durante diversos tempos, que foram posteriormente dissolvidos em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para a análise. Os resultados são mostrados abaixo, na tabela 2.

*Tabela 2. Determinações de Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, encontrados nos eletrodos modificados por EPD, aplicando um campo de 1,0 V cm<sup>-1</sup> durante diferentes tempos.*

<b>Tempo de EPD</b>	<b>mols Ni<sup>2+</sup> / 10<sup>-8</sup></b>	<b>mols Co<sup>2+</sup> / 10<sup>-8</sup></b>	<b>mols Cd<sup>2+</sup> / 10<sup>-8</sup></b>	<b>X Ni</b>	<b>X Co</b>	<b>X Cd</b>
3	3,93	1,22	0,23	0,73	0,22	0,05
5	4,09	1,8	0,26	0,66	0,29	0,05
10	5,45	2,58	0,39	0,65	0,30	0,05
15	6,99	3,71	0,54	0,62	0,33	0,05
30	8,36	5,22	0,59	0,59	0,37	0,04

Como esperado, um maior tempo de deposição eletroforética provoca um aumento na quantidade absoluta de todos os íons metálicos. Porém, se analisarmos as quantidades relativas, vemos claramente uma diminuição na proporção de Ni<sup>2+</sup> e um aumento na proporção de Co<sup>2+</sup>, com um maior tempo de deposição. A proporção de Cd<sup>2+</sup> permanece praticamente constante. Abaixo, na Figura 77 é mostrada a variação da fração molar de níquel e cobalto em diferentes tempos de deposição na forma de um gráfico, para uma melhor visualização.

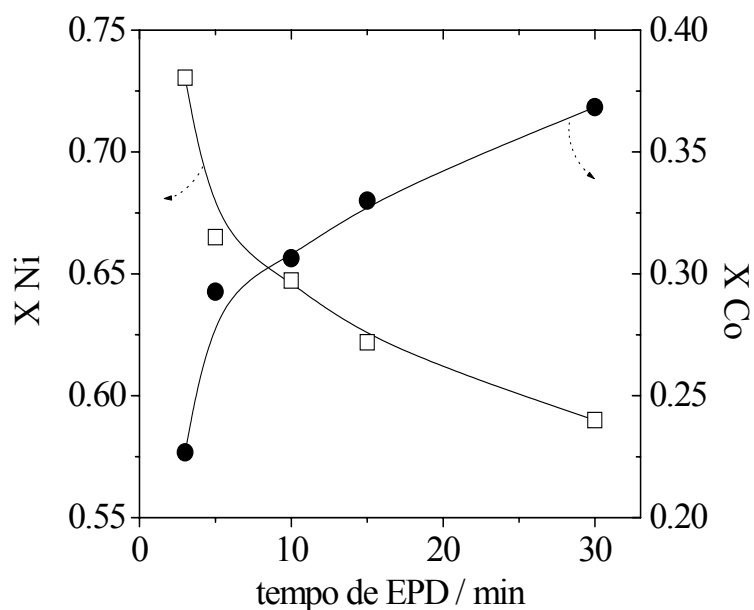


Figura 77. Relação entre as frações molares de níquel (□) e cobalto (●) para eletrodos montados por diferentes tempos de EPD.

Estes resultados, de fato, corroboram os experimentos eletroquímicos, onde em maiores tempos de deposição há uma maior quantidade de átomos de cobalto adsorvidos ao eletrodo, porém, parte desses estão sob a forma do hidróxido puro, provocando a irreversibilidade eletrocromática do eletrodo.

Para uma análise morfológica dos eletrodos, foram efetuadas imagens de MEV e AFM dos eletrodos de ouro modificados pelas nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , depositadas por diferentes tempos de EPD. Foi utilizado um campo elétrico de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ , sendo as partículas depositadas por 5, 15 e 30 minutos. Após a síntese, o eletrodo era cuidadosamente lavado com água deionizada e seco em dessecador a temperatura ambiente e pressão reduzida por 24 horas. Estes experimentos foram também realizados sobre ITO, porém como o mesmo possui uma superfície extremamente rugosa, o resultado obtido era muito difícil de ser atribuído somente ao depósito das nanopartículas. Para as imagens de MEV, os eletrodos foram recobertos com uma fina camada de ouro, de aproximadamente 10-15 nm de espessura. Tanto as imagens de AFM quanto as de MEV são mostradas na Figura 78, abaixo.

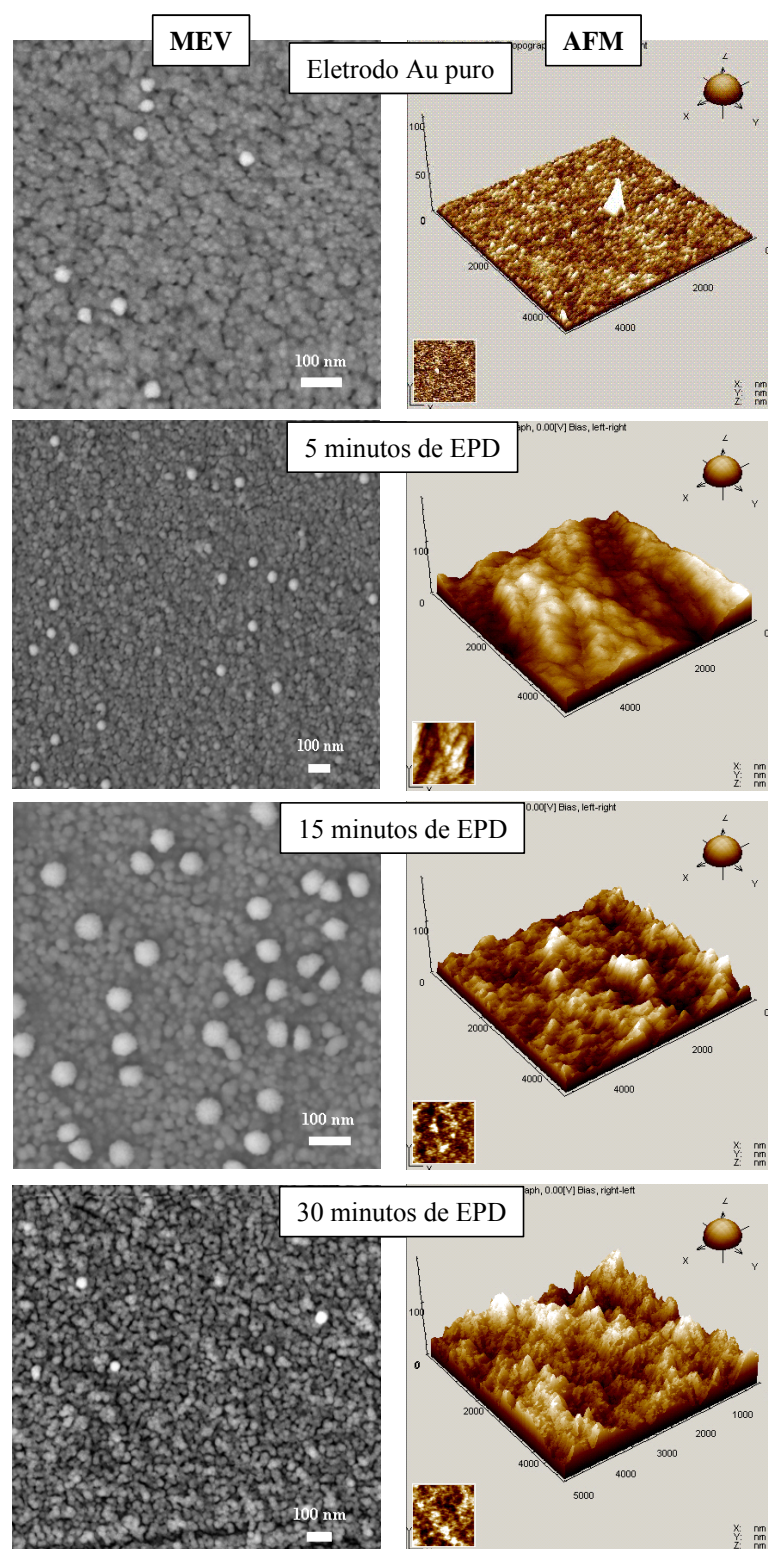
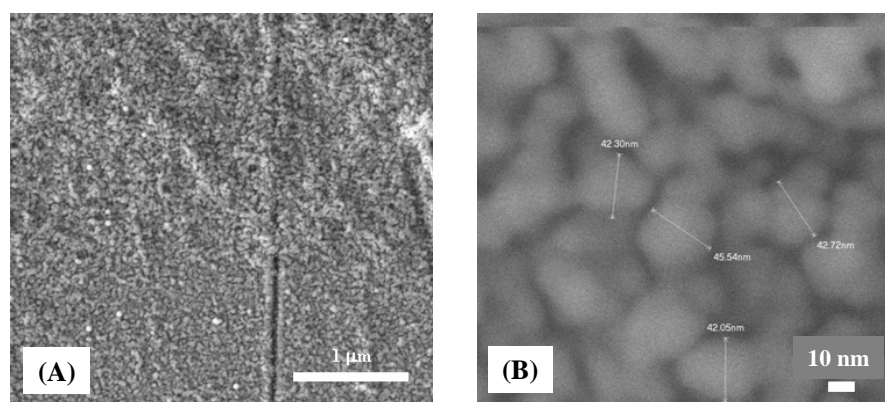


Figura 78. Imagens de MEV e AFM para eletrodos de Au modificados por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$ , por EPD ( $E = 1,0 \text{ V cm}^{-1}$ ), durante diferentes tempos.

São visualizadas nas imagens de MEV algumas estruturas diferenciadas, de aproximadamente 50 nm, mais claras que são encontradas em todas as amostras. Essas

pequenas esferas são resíduos provocados pelo processo de recobrimento, uma vez que fatalmente seriam encontradas nas imagens de AFM, porém não foram visualizadas quaisquer evidências destas.

Com o aumento do tempo de deposição eletroforética ocorre um aumento no recobrimento do eletrodo de ouro, podemos encontrar nas imagens de MEV aglomerações que aumentam com o tempo de deposição eletroforética, essas aglomerações são melhores visualizadas na Figura 79 (A), referente às imagens obtidas por um eletrodo modificado por 30 minutos de EPD. Vemos que alguns riscos presentes no eletrodo chegam a ser recobertos por essas aglomerações, e em uma maior resolução Figura 79 (B), partículas de aproximadamente 40 nm. Vale lembrar que o eletrodo foi recoberto com uma fina camada de ouro de aproximadamente 10 nm, dessa forma, podemos fazer uma aproximação referente ao tamanho das nanopartículas do hidróxido, que devem ser menores do que 20 nm.



*Figura 79. Imagens de MEV de um eletrodo modificado por nanopartículas de  $Ni_{77}Co_{20}Cd_{03}(OH)_2$  utilizando EPD durante 30 minutos. O eletrodo foi recoberto com uma camada de ouro de aproximadamente 10 nm de espessura.*

As imagens topográficas de AFM mostram que o eletrodo de ouro utilizado é de fato bastante liso, onde não é possível visualizar nenhuma região específica na escala de eixo z utilizada (100 nm). Com a deposição das nanoestruturas vemos aumentos na rugosidade e na altura do depósito, confirmando a presença de uma maior quantidade de material na superfície do eletrodo.

## 5. Conclusões

Foram sintetizadas e caracterizadas nanopartículas de hidróxido de níquel, apresentando aproximadamente 5 nm, utilizando a radiação ultrassônica. Esta síntese mostrou ser extremamente interessante, gerando uma quantidade muito pequena de resíduos, além fácil execução e tempos reduzidos. Embora a radiação ultrassônica provoque elevados aquecimentos locais, preferencialmente foram formadas nanopartículas da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que possui maior eletroatividade se comparada com a fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, encontrada somente quando as nanopartículas são submetidas a elevados tempos de síntese, como comprovado pela espectroscopia no infravermelho.

Inicialmente as nanopartículas foram imobilizadas ao eletrodo através da técnica de adsorção eletrostática de camadas (LbL), utilizando o polímero PAH como camada catiônica. Se comparados com os filmes eletrossintetizados, o eletrodo modificado pelas nanopartículas mostrou uma maior eficiência eletrocromica e menores tempos de resposta, evidenciando a arquitetura nanométrica do Ni(OH)<sub>2</sub>. Uma característica vantajosa desta técnica foi a imobilização de dois diferentes tipos de nanopartículas (Ni(OH)<sub>2</sub> e Co(OH)<sub>2</sub>), obtendo um eletrodo com uma maior modulação de cores e contrastes. Porém esta configuração de eletrodos demonstrou uma baixa durabilidade, onde as nanopartículas mostraram uma reversibilidade eletrocromica prejudicada, além da dessorção de espécies do eletrodo, uma vez que a carga positiva do PAH é altamente dependente do valor do pH do meio.

A primeira modificação nas nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> foi a incorporação de átomos de cobalto, as partículas sintetizadas apresentaram um diâmetro de aproximadamente 5 nm. Espectros Raman demonstraram que a quantidade de cobalto incorporada à matriz do hidróxido de níquel influencia diretamente na quantidade de defeitos estruturais do hidróxido e na incorporação de nitratos entre as lamelas, como comprovado pelos experimentos termogravimétricos. Pelo difratograma de raio X, foi encontrado um padrão típico da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, com um espaçamento entre lamelas de 7,8 Å, e um diâmetro teórico do cristalito de 4,2 nm, concordante com as imagens de HRTEM. Os eletrodos também foram modificados por LbL, mostrando resultados

eletrocromicos interessantes, sendo obtidos altas eficiências e baixos tempos de resposta, além do deslocamento dos picos redox, afastando a reação de oxidação do hidróxido da reação de desprendimento de oxigênio, porém, foi comprovado que durante a ciclagem, átomos de cobalto são expelidos da matriz do hidróxido, prejudicando sua estabilidade.

Átomos de cádmio foram incorporados como um segundo aditivo ao hidróxido misto de níquel e cobalto, sendo sintetizadas partículas de aproximadamente 5 nm de diâmetro. O difratograma de raios X demonstrou ser formada uma estrutura intermediária entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com uma distância entre as lamelas de 6,1 Å, que favoreceu a estabilidade eletroquímica das partículas, onde não foi detectada a perda dos íons cobalto da matriz do hidróxido. Os eletrodos foram modificados por bicamadas, trocando-se o PAH pelo PDDA, onde este, pelo fato de sua carga não ser influenciada pelo valor de pH do meio, conferiu ao eletrodo uma excelente estabilidade, altas eficiências eletrocromicas e baixos tempos de resposta.

Porém, embora a técnica de imobilização por camadas eletrostáticas das nanopartículas seja interessante para menores quantidades de material adsorvida, eletrodos com maiores contrastes, obtidos por um maior número de bicamadas, ou por uma maior quantidade de PDDA adsorvida, mostraram um comportamento bastante irreversível, onde os processos difusionais são dificultados, além da inclusão de um material isolante entre camadas condutoras, onde a conexão elétrica entre as camadas de hidróxido de níquel é prejudicada.

Dessa forma, foi introduzida uma segunda forma de imobilização das nanopartículas, a deposição eletroforética (EPD), sendo uma técnica de simples execução, onde parâmetros experimentais como potencial elétrico, distância entre eletrodos e tempo podem ser facilmente controlados, obtendo diferentes configurações de eletrodos. Para as nanopartículas de  $\text{Ni}_{77}\text{Co}_{20}\text{Cd}_{03}(\text{OH})_2$ , a partir de um campo aplicado de  $1,0 \text{ V cm}^{-1}$  foram obtidos eletrodos com diferentes contrastes, pelo controle do tempo de deposição. Estes eletrodos apresentaram altas eficiências eletrocromicas e tempos de resposta baixos, indicando que a arquitetura nanométrica do eletrodo foi mantida, como confirmado por imagens de AFM e MEV. Um

problema encontrado para eletrodos com maiores contrastes está no fato que na solução coloidal de síntese, há a presença de nanopartículas de  $\text{Co(OH)}_2$  puras, que por possuírem diferentes mobilidades eletroforéticas somente são incorporadas ao eletrodo em maiores tempos de síntese, conferindo certa irreversibilidade ao eletrodo.

## **6. Perspectivas**

O trabalho desenvolvido pela presente tese de doutorado abre muitas possibilidades nos estudos referentes ao hidróxido de níquel, visto sua grande variedade de aplicações. Uma vez que a síntese de nanopartículas aditivadas deste composto é um assunto não reportado em literatura, este ser ampliado pela incorporação de outros aditivos. As nanopartículas aditivadas apresentaram uma alta durabilidade eletroquímica, além de uma rota extremamente simples de obtenção.

A imobilização de nanopartículas via camadas eletrostáticas também ofereceu muitas possibilidades, onde novas arquiteturas podem ser visualizadas, como a alternância entre polímeros condutores e diferentes nanopartículas, visando um eletrodo com uma alternada modulação entre colorações.

A técnica de deposição eletroforética também oferece muitas vantagens, em comparação ao método de deposição eletrostática por camadas. Em especial pelo contato direto entre o material eletroativo e a superfície condutora eliminando possíveis problemas relacionados com a conectividade elétrica entre as camadas eletroativas. Uma outra vantagem é a manutenção da geometria nanométrica das partículas. A deposição das nanopartículas foi efetuada de maneira extremamente simples e de forma mais rápida que a técnica de LbL, além disso, a morfologia do depósito pode ser facilmente controlada por parâmetros como o campo elétrico aplicado e o tempo de deposição. Desta forma, a EPD pode ser facilmente ampliada para outros tipos de materiais nanométricos como nanofios, nanofibras, nanotubos, etc.



## 7. Referências

- [01] <http://portal.isiknowledge.com>
- [02] J. D. Lee. Química Inorgânica não tão concisa, 5Ed. Edgard Blucher LTDA (2003).
- [03] T. Trindade, O. O'Brien, N. L. Pickett. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3843.
- [04] N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus. *J. Phys. Chem.* 90 (1086) 3393.
- [05] A. P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226.
- [06] Y. Wang, N. Herron. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525.
- [07] T. Vossmeier, L. Katsikas, et al. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665.
- [08] C. T. Hsieh, W. L. Huang, J. T. Lue. *J. Phys. Chem. Sol.* 63 (2002) 733.
- [09] M. D. Mudakan, S. M. Yusuf, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 1401.
- [10] M. Haruta, N. Yamada, et al. *J. Cat.* 1115 (1989) 301.
- [11] M. Haruta. *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [12] H. Sakurai, M. Haruta. *Catal. Today* 29 (1996) 361.
- [13] M. Haruta, M. Date. *Appl. Cat. A* 222 (2001) 427.
- [14] M-C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [15] S. Zhao, S. Chen, et al. *J. Colloid Interf. Sci.* 221 (2000) 161.
- [16] R. A. Caruso, M. Antonietti. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3272.
- [17] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego (1990)
- [18] Y. C. Zhu, C. X. Ding. *Nanostruc. Mater.* 11 (1999) 427.
- [19] M. Crisan, M. Zaharescu, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 409.
- [20] L. Yang, Y. Luo, et al. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 1176.
- [21] H. Ye, R. M. Crooks. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4930.

- [22] T. Teranishi, M. Hosoe, et al. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 3818.
- [23] S. Ghannoum, Y. Xin. *Langmuir* 19 (2003) 4804.
- [24] M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4877.
- [25] M. Zhao, R. M. Crooks. *Chem. Mater.* 11 (1999) 3379.
- [26] R. M. Crooks, M. Zhao, et al. *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181.
- [27] J. R. Jain. *J. Control. Release* 74 (2001) 7.
- [28] F. Yuan, M. Dellian, et al. *Cancer Res.* 55 (1995) 3725.
- [29] R. K. Jain. *Cancer Res.* 47 (1987) 3039.
- [30] I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 54 (2002) 631.
- [31] Y. N. Xia, P. D. Yang, et al. *Adv. Mater.* 15 (2003) 353.
- [32] J. Liu, A. G. Rinzter, et al. *Science* 280 (1998) 1253.
- [33] P. M. Ajayan. *Chem Rev.* 99 (1999) 1787.
- [34] P. Redlich, J. Loeffler, et al. *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 465.
- [35] G. L. Che, B. B. Lakshmi. *Nature* 393 (1998) 346.
- [36] J.Kong, N. R. Franklin, et al. *Science* 287 (2000) 622.
- [37] B. Oregan, M. Gratzel. *Nature* 353 (1991) 737.
- [38] D. Wöhrle, S. Meissner. *Adv. Mater.* 3 (1991) 129.
- [39] D. Rosseinsky, R. Mortimer. *Adv. Mater.* 13 (2001) 783.
- [40] J. Livage, D. Ganguli. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* 68 (2001) 365.
- [41] P. M. S. Monk, R. J.Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim (1995).
- [42] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam 1995.
- [43] P. R. Somani, S. Radhakrishnan. *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 117.

- [44] S. C. de Oliveira, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi. *Quim. Nova* 23 (2000) 79.
- [45] E. O. Brimm, J. C. Brandlet, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5427.
- [46] S. K. Deb. *Appl. Opt. Suppl.* 3 (1969) 193.
- [47] J. Vondrák, M. Sedlarikova, et al. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3067.
- [48] D. Mecerreyes, R. Marcilla, et al. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3555.
- [49] A. Michaelis, H. Berbeth, et al. *Adv. Mater.* 13 (2001) 1825.
- [50] R. D. Rauh. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3165.
- [51] C. G. Granqvist, A. Azens, et al. *J. Non-Crist. Solids* 218 (1997) 273.
- [52] <http://g1.globo.com/Noticias/Tecnologia/0,,MUL14497-6174,00.html>, acessado em 27/03/2007.
- [53] <http://www.gentex.com/>
- [54] <http://www.donnelly.com/>
- [55] J. Scarminio, A. Lourenço, A. Gorenstein. *Thin Solid Films* 302 (1997) 66.
- [56] J. Livage. *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 935.
- [57] O. Harizanov, A. Harizanov. *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 62 (2000) 185.
- [58] M. Schimitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, C. Avellaneda. *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 54 (1998) 9.
- [59] K. Nishio, Y. Watanabe, T. Tsuchiya. *Thin Solid Films* 350 (1999) 96.
- [60] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4767.
- [61] V. D. Neff. *J. Electrochem. Soc.* 131 (1985) 1382.
- [62] M. Ferreira, P. A. Fiorito, O. N. Oliveira, S. I. Córdoba de Torresi. *Biosens. Bioelectron.* 19 (2004) 1611.
- [63] F. Ricci, G. Palleschi. *Biosens. Bioelectron.* 21 (2005) 389.
- [64] D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff. *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1225.

- [65] L. C. Chen, Y. H. Huang, K. C. Ho. *J. Solid State Electrochem.* 7 (2002) 6.
- [66] K. Ogura, M. Nakayama, K. Nakaoka. *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 101.
- [67] G. Horanyi, G. Inzlet, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 811.
- [68] A.A. Karyakin, *Electroanal.* 13 (2001) 813.
- [69] S. I. Córdoba de Torresi, A. Gorenstein, et al. *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 131.
- [70] A. Bessière, J. C. Bardot, et al. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2251.
- [71] U. Tritthart, W. Gey, A. Gavriljuk. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3039.
- [72] J. Livage, G. Guzman. *Solid State Ionics* 84 (1996) 205.
- [73] C. O. Avellaneda, L. O. S. Bulhões. *J. Non-Crist. Solids* 290 (2001) 115.
- [74] A. Azens, C. G. Granqvist, et al. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1968.
- [75] S. I. Córdoba de Torresi, A. Gorenstein, R. M. Torresi, M. V. Vázquez. *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 131.
- [76] L. Su, Z. Xiao, Z. Lu. *Thin Solid Films* 320 (1998) 285.
- [77] A. M. Rocco, M.A. de Paoli, et al. *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2805.
- [78] M. C. Bernard, A. H. Le Goff, W. Zeng. *Electrochim. Acta* 44 (1998) 781.
- [79] S. Taunier, C. Guery, J. M. Tarascon. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3219.
- [80] C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, et al. *Sensor Actuat. B-Chem.* 31 (1996) 81.
- [81] H. M. Kim, C. M. Hsu, et al. *Sensor Actuat. B-Chem.* 22 (1994) 63.
- [82] T. Maekawa, J. Tamaki, et al. *Chem. Lett.* (4) (1992) 639.
- [83] K. Aguir, C. Lemire, D. B. B. Lellman. *Sensor Actuat. B-Chem.* 84 (2002) 1.
- [84] J. Roncali. *Chem. Rev.* 97 (1997) 173.
- [85] W. J. Feast, J. Tsibouklis, et al. *Polymer* 37 (1996) 5017.
- [86] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 16 (1977) 578.

- [87] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, et al. *Synth. Met.* 18 (1997) 285.
- [88] S. I. Cordoba de Torresi, S. L. D. Maranhão, R. M. Torresi. *Synth. Met.* 101 (1999) 797.
- [89] M. Vidotti, L. H. Dall'Antonia, et al. *Anal. Chim. Acta* 489 (2003) 207.
- [90] S. M. Chung, W. Paik, et al. *Synth. Met.* 84 (1997) 155.
- [91] J. Roncali. *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.
- [92] C. K. Chiang, Y. W. Park, et al. *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5098.
- [93] L. H. Dall'Antonia, M. Vidotti, et al. *Electroanal.* 14 (2002) 1577.
- [94] J. Janata, M. Josowicz. *Nat. Mater.* 2 (2003) 19.
- [95] P. N. Bartlett, J. M. Cooper. *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 1.
- [96] P. A. Fiorito, S. I. Córdoba de Torresi. *Talanta* 62 (2004) 649.
- [97] N. Ahmad, A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.* 78 (1996) 103.
- [98] P. Novak, K. Muller, et al. *Chem. Rev.* 97 (1997) 207.
- [99] R. J. Mortimer. *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 147.
- [100] R. J. Mortimer. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2971.
- [101] N. M. Rowley, R. J. Mortimer. *Sci. Progress* 85 (2002) 243.
- [102] M. A. de Paoli, G. M. Casalbhone, et al. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2983.
- [103] F. Garnier, G. Tourillon, et al. *J. Electroanal. Chem.* 148 (1983) 299.
- [104] R. J. Mortimer. *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 969.
- [105] A. A. Argun, P. H. Aubert. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4401.
- [106] B. D. Reeves, B. C. Thompson, J. R. Reynolds, et al. *Adv. Mater.* 14 (2002) 717.
- [107] R. J. Mortimer, C. P. Warren. *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 263.
- [108] D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk. *Sol. Energy Mater Sol. Cells.* 25 (1992) 201.
- [109] S. I. Imabayashi, N. Kitamura, S. Tazuke, K. Tokuda. *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 397.

- [110] F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, et al. *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 56 (1999) 281.
- [111] A. F. Nogueira, S. H. Toma, et al. *New J. Chem.* 29 (2005) 320.
- [112] E. Palomares, J. N. Clifford, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 475.
- [113] S. A. Haque, Y. Tachibana, et al. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 538.
- [114] J. G. Cañadas, F. F. Santiago, et al. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 745.
- [115] P. Bonhôte, E. Goniát, et al. *Displays* 20 (1999) 137.
- [116] D. Cummins, G. Boschloo, et al. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11449.
- [117] B. Orel, L. Stangae, et al. *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L127.
- [118] P. Bonhôte, E. Gogniat, et al. *Thin Solid Films* 350 (1999) 269.
- [119] C. Santato, M. Odziemkowski, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10639.
- [120] M. Boulova, G. Lucazeau. *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 425.
- [121] C. Santato, M. Odziemkowski, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10639.
- [122] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, et al. *Adv. Mater.* 18 (2006) 763.
- [123] M. Deepa, A K Srivastava, K N Sood, et al. *Nanotechnology* 17 (2006) 2625.
- [124] K. Nishio, K. Iwata, H. Masuda. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) H21.
- [125] K. W. Park. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4690.
- [126] K. W. Park, H. S. Shin, T. Y. Seong, E. Y. Sung. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 211107.
- [127] D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond. *Adv. Func. Mater* 14 (2004) 224.
- [128] D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4799.
- [129] A. K. Sood. *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 274.
- [130] M. E. Unates, M. E. Folquer, J. R. Vilche, A. J. Arvía. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2697.
- [131] Y. J. Kim, S. Srinivasan. *J. Appl. Electroch.* 20 (1990) 337.

- [132] C. Natarajan, S. Ohkubo, G. Nogani. *Sol. State Ion.* 86-88 (1996) 949.
- [133] R. M. Bendert, D. A. Corrigan. *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1369.
- [134] A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. S. Eppe, J. M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2614.
- [135] P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent. *J. Power Sources* 8 (1982) 229.
- [136] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte. *Electrochim. Acta* 11 (1966) 1079.
- [137] A. D. Vidal, M. Figlarz. *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 589.
- [138] M. W. Dijkstra, P. H. L. Notten. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3609.
- [139] L. Bing, Y. Huatang, Z. Yunshi, Z. Zuoxiang, S. Deying. *J. Power Sources* 79 (1999) 277.
- [140] S. I. Córdoba de Torresi. *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1101.
- [141] G. Detcher. *Science* 277 (1997) 1232.
- [142] M. W. Dijkstra, P. H. L. Notten. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3609.
- [143] M. S. Kim, K. B. Kim. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 507.
- [144] S. I. Córdoba de Torresi, K. Provazi, M. Malta, R. M. Torresi. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1179.
- [145] S. U. Falk, A. J. Salkind. *Alkaline Storage Batteries*, John Wiley & Sons, New York (1969).
- [146] M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji. *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 403.
- [147] P. Bernard. Tese de Doutorado, *Étude par méthodes électrochimiques et électrogravimétriques de l'hydroxyde de nickel en couche mince au cours des processus de charge / décharge. Effets de quelques additifs*. Université de Paris VI, Paris, France (1992).
- [148] M. E. Folker, J. R. Vilche, A. J. Arvia. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2634.
- [149] M. Dixit, P. Vishnu, J. Gopalakrishnan. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 79.

- [150] N. Özer, D. G. Chen, T. Büyüklimanli. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 223.
- [151] J. Ismail, M. F. Ahmed, P. V. Kamath. *J. Power Sources* 36 (1991) 507.
- [152] P. Benson, G. W. D. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones. *Electrochim. Acta* 9 (1964) 275.
- [153] R. Hiller, S. J. Putterman, B. P. Barber. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1182.
- [154] B. P. Barber, S. J. Putterman. *Nature* 352 (1991) 414.
- [155] K. S. Suslick, D. A. Hammerton, R. E. Cline Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5641.
- [156] K. S. Suslick, S. -B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff. *Nature*, 353 (1991) 414.
- [157] A. Gedanken. *Ultras. Sonochem.* 11 (2004) 47.
- [158] M. Sugimoto. *J. Magn. Magn. Mater* 133 (1994) 460.
- [159] M. V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, A. Gedanken. *J. Catal.* 201 (2000) 22.
- [160] S. Ramesh, Y. Koltypin, R. Prozorov, A. Gedanken. *Chem. Mater* 14 (2002) 3920.
- [161] S. A. Levi, A. Gedanken. *Biochem. J.* 366 (2002) 705.
- [162] Y. Koltypin, S. I. Nikitenko, A. Gedanken. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1107.
- [163] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken, Y. Mastai. *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 511.
- [164] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken. *Nanolett.* 1 (2001) 263.
- [165] M. Akinca, N. Jongenb, J. Lemaîtreb, H. Hofmannb. *J. Eur. Cer. Soc.* 18 (1998) 1559.
- [166] Y. L. Zhao, J. M. Wang, H. Chen, T. Pan, J. Q. Zhang, C. N. Cao. *Electrochim. Acta* 50 (2004) 91.



- [167] A. Merlin, S. Teichner. *J. Acad. Sci.* 236 (1953) 1892.
- [168] M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddou, S. Senyari, H. Takenouti. *Electrochim. Acta* 41 (1996) 91.
- [169] M. C. Bernard, R. Cortes, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyari. *J. Power Sources* 63 (1996) 247.
- [170] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier. *J. Power Sources* 35 (1991) 351.
- [171] M. B. G. J. Freitas. *J. Power Sources* 93 (2001) 163.
- [172] R.M. Torresi, M.V. Vázquez, A. Gorenstein, S.I. Córdoba de Torresi. *Thin Solid Films* 229 (1993) 180.
- [173] C. Delmas, C. Faure, Y. Borthomieu. *Mater. Sci. Eng.* B13 (1992) 89.
- [174] H. S. Kim, B. H. Sohn, W. Lee, J. K. Lee, S. J. Choi, S. J. Kwon. *Thin Solid Films* 419 (2002) 173.
- [175] J. W. Ostrander, A. A. Mamedov, N.A. Kotov. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1101.
- [176] K. Shinbo, K. Onishi, S. Miyabayashi, K. Takahashi, S. Katagiri, K. Kato, F. Kaneko, R. C. Advincula. *Thin Solid Films* 439-439 (2003) 177.
- [177] S. Jung, H. Kim, M. Han, Y. Kang, E. Kim. *Mater. Sci. Eng.* C24 (2004) 57.
- [178] C. A. Cutler, M. Bouguettaya, J. R. Reynolds. *Adv. Mater.* 14 (2002) 684.
- [179] D. M. DeLongchamp, M. Kastantin, P. T. Hammond. *Chem. Mater.* 15 (2003) 1575.
- [180] Y. M. Lvov, J. Rusling, et al. *Chem. Comm.* (1998) 1229.
- [181] Y. Lvov, K. Ariga, et al. *Langmuir* 13 (1997) 6195.
- [182] F. Huguenin, E. R. Gonzales, O. N. Oliveira Jr. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12837.
- [183] T. Sasaki, G. Decher, et al. *Chem. Mater.* 13 (2001) 4661.
- [184] S. J. Hill, M. J. Bloxham, P. J. Worsfold. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993) 499.

- [185] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A Nieman. *Princípios de Análise Instrumental*, ed. 5. 2002.
- [186] D. R. Lide (Ed), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, (1991).
- [187] M. Dixit, P. Vishnu, J. Gopalakrishnan. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 79.
- [188] M. Chigane, M. Ishikawa, H. Inoue. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64 (2000) 65.
- [189] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier. *J. Power Sources* 35 (1991) 279.
- [190] A. L. Paterson. *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [191] R.M. Torresi, M.V. Vázquez, A. Gorenstein, S.I. Córdoba de Torresi. *Thin Solid Films* 229 (1993) 180.
- [192] C. Y. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, H. K. Liu, S. X. Dou. *J. Alloys Coump.* 330-332 (2002) 802.
- [193] A. Yuan, S. Cheng, J. Zhang, C. Cao. *J. Power Sources* 77 (1999) 178.
- [194] K. Provazi, M.J. Giz, L. H. Dall'Antonia, S.I. Córdoba de Torresi. *J. Power Sources* 102 (2001) 224.
- [195] S. I. Córdoba de Torresi, K. Provazi, M. Malta, R. M. Torresi. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1179.
- [196] C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 741.
- [197] M. S. J. Gani. *Ind. Ceram.* 14 (1994), 163.
- [198] P. Sarkar, P. S. Nicholson. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1987.
- [199] A. Boccaccini, I. Zhitomirsky. *Curr. Opinion Solid State and Mater Sci.* 6 (2002) 251.
- [200] A. R. Boccaccini, O. V. der Biest, R. Clasen (Eds). *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II*. Trans Tech Publications (2006).

- [201] F. Kitahara, K. Furusawa, M. Ozaki, H. Ohshima. *Zeta Potential; Scientist: Tokyo* (1995) 6.
- [202] B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, O. Zhou. *Adv. Mater.* 13 (2001) 1770.
- [203] A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki. *Langmuir* 17 (2001) 547.
- [204] S. J. Limmer, S. Seragi, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao. *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 59.
- [205] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 3818.

## 8. Curriculum Vitae

Nome: Marcio Eduardo Vidotti Miyata

Nascimento: São Paulo (SP) 27/10/78.

### Formação:

*Pós-Graduação em Química* – Doutorado Direto, pelo Instituto de Química – USP (SP). Área: Físico Química. 2003-2007.

Título da tese: Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas visando materiais eletrocromicos de alto desempenho.

*Graduado em Química* – Bacharel, pelo Instituto de Química – USP (SP) (1999-2002).

*Curso Profissionalizante em Mecânica* – E. T. E. Getúlio Vargas (SP) (1993-1996)

### Lista de publicações em revistas científicas:

**M. Vidotti**, C. M. Chague, S. I. Córdoba de Torresi. *A utilização de Cério ( $Ce^{3+}$ ) como aditivo ao eletrodo de hidróxido de níquel*. Semina Tech/Ex. Submetido em 15/06/2007.

**M. Vidotti**, M. R. Silva, R. P. Salvador, S. I. Córdoba de Torresi, L. H. Dall'Antonia. *Amperometric Urea determination using Nickel Hydroxide bulk and Nanostructured modified electrodes*. Electrochimica Acta, submetido em 11/06/07.

**M. Vidotti**, R. P. Salvador, E. A. Ponzio, S. I. Córdoba de Torresi. *Mixed Ni / Co hydroxide nanoparticles synthesized by sonochemical method*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Aceito. DOI 10.1166/jnn.2007.651

A. P. Baioni Torre, **M. Vidotti**, P. A. Fiorito, S. I. Córdoba de Torresi. *Synthesis and Characterization of Copper Hexacyanoferrate nanoparticles for buiding up long term stability electrochromic electrodes*. Langmuir, 27, 2007, 6796-6800.

**M. Vidotti**, C. V. Greco, E. A. Ponzio, S. I. Córdoba de Torresi. *Sonochemically synthesized Ni(OH)<sub>2</sub> and Co(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and their application in electrochromic electrodes*. Electrochemistry Communications 8, 2006, 554-560.

A. F. Nogueira, S. H. Toma, **M. Vidotti**, S. I. Córdoba de Torresi, H. E. Toma. *A novel redox chromophore for application in photoelectrochemical dye sensitized solar cells and electrochromic devices*. New Journal of Chemistry 29, 2005, 320-324.

**M. Vidotti**, L. H. Dall'Antonia, E. P. Cintra, S. I. Córdoba de Torresi. *Interferences in an ammonia sensor based on polypyrrole, a novel study for poly-(5-amino-1-naphthol) used as permselective layer*. Electrochimica Acta 49, 2004,3665-3670.

**M. Vidotti**, L. H. Dall'Antonia, K. Bergamaski, F. C. Nart, S. I. Córdoba de Torresi. *“On line” mass spectrometric detection of ammonia oxidation products generated by polypyrrole based amperometric sensors*. Analytica Chimica Acta. 489, 2003, 207-214.

L. H. Dall'Antonia, **M. Vidotti**, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi.. *A new sensor for ammonia determination based on polypyrrole films with dodecilbenzenesulfonate ions*. Electroanalysis, 14, 2002, 1577 - 1586.

L. H. Dall'Antonia, **M. Vidotti**, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi. Proceedings on the Symposium on Chemical and Biological Sensors and Analytical Methods II, p.76 (2001). The Electrochemical Society.

**Capítulo em livro:**

F. F. Camilo Bazito, E. A. Ponzio, P. A. Fiorito, **M. Vidotti**, S. I. Córdoba de Torresi, R. M. Torresi. Cap. Nanostructure arrays as suitable materials for batteries, sensors and electrochromic devices. Livro: Handbook of Organic Electronic and Photonics. Ed. American Scientific Publishers. 2005.

**Monitoria em disciplinas de graduação do IQ-USP (SP)**

*1º semestre 2003 e 2004*

QFL 2453 – Físico Química Experimental, sob a coordenação dos docentes Denise F. S. Petri e Susana I. Córdoba de Torresi.

*2º semestre 2003*

QFL 0237 – Química Analítica Quantitativa VI, sob a coordenação dos docentes Lúcio Angnes, Jivaldo do Rosário Matos e Susana I. Córdoba de Torresi.

*2º semestre 2004*

QFL 0230 – Química Analítica, sob a coordenação dos docentes Elizabeth de Oliveira e Maria Encarnacion Iha.

*2º semestre 2005*

CCM 0180 – Química Geral, sob a coordenação do docente Roberto Manuel Torresi.

*1º semestre 2006*

QFL 2636 – Eletroquímica e Eletroanalítica, sob a coordenação dos docentes Roberto M. Torresi e Silvia Serrano.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)