



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Eletro-inserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato”

Alex Ribeiro Rezende

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Eletro-inserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato”

Alex Ribeiro Rezende

Orientador: Prof. Dr. Fritz C. Huguenin

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Rezende, Alex R.

Eleto-inserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato. Ribeirão Preto, 2009.

76 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante.

1. Eletrocromismo. 2. Difusão iônica. 3. Filmes automontados. 4. $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Folha da Aprovação

Alex Ribeiro Rezende

“Eletro-inserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato”

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Ribeirão Preto, 03 de setembro de 2009.

"Procure ser um homem de valor em vez de ser um homem de sucesso."

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação aos meus queridos pais,
Ari e Lúcia, pela serenidade e empenho com que me
ensinaram muitas lições de vida, evitando que eu me
deparasse por grandes obstáculos que impedissem
a minha trajetória pessoal e profissional.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Prof. Dr. Fritz C. Huguenin pela orientação, compreensão, PACIÊNCIA e dedicação que sempre dispôs, pela grande amizade e confiança depositadas em mim para a realização deste trabalho, e pelos grandes ensinamentos que permitiram o meu crescimento acadêmico e profissional. Obrigado chefe!

Aos bons amigos e companheiros de trabalho, Tiago Facci, Nelson Alexandre Galiote e Renato Luis Tâme Parreira que sempre tornaram a convivência em laboratório mais alegre e divertida.

Ao meu grande amigo, Raul de Barros Ferreira, pela excelente amizade que mantemos há vinte anos. Por toda sua confiança, incentivo, e apoio colocados em mim durante todo este tempo de convívio. Valeu “muleque”!

À Milena de Barros Ferreira, pela atenção, ajuda e momentos de sofrimento e alegria, juntamente com seu irmão, nos jogos do nosso glorioso tricolor.

Aos meus outros grandes amigos, Marcelo Teiji Gobara, Leandro Miorini, Bruno Ravanelli Pessa, Alcyon Genésio Machado Neto, Ivan Furtado Júnior, Alexandre Carlomagno e Rodrigo Ken, por todos os momentos de incentivo, conselhos e discussões construtivas e eficientes que sempre tivemos.

À minha mãe, pela sua paciência nos momentos de estresse, por tudo que ela sempre fez para me ajudar e, principalmente, por seu amor dedicado a mim em todas as etapas da minha vida. Te amo!

Às minhas tias, Maria José Ribeiro e Maria Aparecida Ribeiro, e ao meu primo Bruno Ribeiro Trocoli, por apoiarem e acreditarem sempre no meu potencial.

Ao Rodrigo Ferreira Silva, responsável técnico do laboratório de microscopia eletrônica de varredura deste departamento, pela metalização com ouro das minhas amostras, como também pelas várias conversas descontraídas durante estes anos de mestrado.

Aos técnicos, graduandos e pós-graduandos do Bloco B5 (mais conhecido como “bloco laranja”).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos – IMMMP, pelos auxílios financeiros.

Por fim, à Universidade de São Paulo, por me proporcionar um dos melhores anos de minha vida.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT | xii |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Eletrocromismo..... | 1 |
| 1.2 Dispositivos eletrocromicos..... | 3 |
| 1.3 Propriedades de materiais eletrocromicos | 5 |
| 1.4 Materiais eletrocromicos..... | 8 |
| 1.5 Hexaniobato Lamelar..... | 10 |
| 1.6 Nanocompósitos..... | 12 |
| | |
| 2. SEÇÃO TEÓRICA..... | 14 |
| | |
| 3. OBJETIVOS..... | 17 |
| | |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 18 |
| 4.1 Síntese e esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ | 18 |
| 4.2 Preparação dos filmes | 18 |
| 4.2.1 Preparação dos filmes LbL com 10 bicamadas de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ /PAH..... | 18 |
| 4.2.2 Preparação dos filmes <i>dip-coating</i> com 10 camadas de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ | 19 |
| 4.2.3 Preparação dos filmes <i>casting</i> de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ | 19 |
| 4.3 Medidas de caracterização | 19 |
| 4.4 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo | 22 |

| | |
|--|----|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 5.1 Imagens de microscopia de força atômica | 24 |
| 5.2 Determinação da área superficial utilizando métodos eletroquímicos | 26 |
| 5.3 Crescimento do filme LbL..... | 29 |
| 5.4 Espectroeletroquímica | 30 |
| 5.5 Cronoamperometria | 35 |
| 5.6 Microbalança a cristal de quartzo | 39 |
| 5.7 Difusão iônica e óptica | 42 |
| | |
| 6. CONCLUSÕES | 55 |
| | |
| 7. BIBLIOGRAFIA | 57 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Número de publicações e citações contendo a palavra eletrocromismo no título do período de 1961 a 2008. Fonte: Web of Science..... | 2 |
| Figura 2. Esquema exemplificado de um dispositivo eletrocromico | 3 |
| Figura 3. Esquema de funcionamento dos três tipos de dispositivos eletrocromicos | 4 |
| Figura 4. Representação esquemática da estrutura do hexaniobato lamelar de fórmula $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ | 11 |
| Figura 5. Esquema de uma célula de Teflon [®] para os experimentos de microbalança a cristal de quartzo | 22 |
| Figura 6. Imagens de AFM dos filmes (a) LbL ($H_2K_2Nb_6O_{17}/PAH$ com 10 bicamadas), (b) <i>dip-coating</i> ($H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas) e (c) LbL ($H_2K_2Nb_6O_{17}/PAH$ com 10 bicamadas) banhado com ouro, obtidos em pH = 7,5 | 25 |
| Figura 7. Imagens de AFM dos filmes (a) LbL ($H_2K_2Nb_6O_{17}/PAH$ com 10 bicamadas), (b) <i>dip-coating</i> ($H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas) e (c) LbL ($H_2K_2Nb_6O_{17}/PAH$ com 10 bicamadas) banhado com ouro, obtidos em pH = 7,5 | 26 |
| Figura 8. Varredura linear para o (—○—) eletrodo de Au e para os filmes (—) Au/LbL e (·····) Au/ <i>dip-coating</i> , ambos em solução aquosa com pH = 7,5 a uma velocidade de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ | 27 |
| Figura 9. Varredura linear para o (—○—) eletrodo de Au e para os filmes (—) Au/LbL e (·····) Au/ <i>dip-coating</i> , ambos em solução aquosa com pH = 5,0 a uma velocidade de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ | 28 |
| Figura 10. Gráfico com os valores de absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL em pH = 7,5 | 30 |
| Figura 11. Espectro UV-Vis <i>in situ</i> para o filme <i>casting</i> de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ a 1,00 V, - 1,40 V, -1,50 V, -1,55 V e -1,80 V vs. Ag/Ag ⁺ . A seta indica a variação do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores para potenciais mais negativos | 31 |

Figura 12. (a) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (b) variação da absorvância (ΔA) no filme LbL em pH = 7,5 para diferentes comprimentos de onda: (—○—) 470nm, (—△—) 525nm, (—■—) 590nm, (—●—) 623nm e (—□—) 660nm. (c) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (d) variação da absorvância (ΔA) no filme LbL em pH = 5,0 para diferentes comprimentos de onda: (—○—) 470nm, (—△—) 525nm, (—■—) 590nm, (—●—) 623nm e (—□—) 660nm 33

Figura 13. (a) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (b) variação da absorvância (ΔA) no filme *dip-coating* em pH = 7,5 para um comprimento de onda fixo em 470 nm. (c) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (d) variação da absorvância (ΔA) no filme *dip-coating* em pH = 5,0 para um comprimento de onda fixo em 470 nm..... 34

Figura 14. Gráfico dos valores de (—) carga e da (⋯) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme LbL em pH = 7,5 36

Figura 15. Gráfico dos valores de (●) carga e da (○) variação de absorvância, normalizados pelos respectivos valores do décimo ciclo, em função do número de ciclos para o filme LbL em pH = 7,5 36

Figura 16. Gráfico dos valores de (—) carga e da (⋯) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* em pH = 7,5..... 37

Figura 17. Gráfico dos valores de (—) carga e da (⋯) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme LbL em pH = 5,0 38

Figura 18. Gráfico dos valores de (●) carga e da (○) variação de absorvância, normalizados pelos respectivos valores do décimo ciclo, em função do número de ciclos para o filme LbL em pH = 5,0 38

Figura 19. Gráfico dos valores de (—) carga e da (⋯) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* em pH = 5,0..... 39

Figura 20. Gráfico da (a) carga, da (b) variação de massa e da (c) variação do número de (—) mols de Li^+ e (○) solvente em função do tempo para o filme *casting* em pH = 7,5. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 41

Figura 21. Gráfico da (a) carga, da (b) variação de massa e da (c) variação do número de (—) mols de Li^+ e (○) solvente em função do tempo para o filme *casting* em pH = 5,0. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 42

- Figura 22.** Perfil potenciodinâmico do filme LbL em pH = 7,5 para (a) diferentes velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV.s⁻¹ e (b) medidas de ΔA com o comprimento de onda fixado em 470 nm. A direção das setas indica o aumento da velocidade de varredura e do ΔA , respectivamente 43
- Figura 23.** Gráfico do filme LbL em pH = 7,5 com os valores de (—●—) $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ e (···○···) $\Delta A/\Delta A_{v=20 \text{ mV/s}}$, ambos normalizados à uma velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹ 44
- Figura 24.** Variação da absorbância em função da carga para velocidades de varredura que variam de 10 a 100 mV.s⁻¹, em um comprimento de onda fixo de 470 nm..... 45
- Figura 25.** Gráficos de (a) variação do potencial em função da raiz do tempo, (b) variação do potencial em função da carga e (c) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme LbL obtido em pH = 7,5. Gráficos de (d) variação do potencial em função da raiz do tempo, (e) variação do potencial em função da carga e (f) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme *dip-coating* obtido em pH = 7,5..... 48
- Figura 26.** Gráficos de (a) variação do potencial em função da raiz do tempo, (b) variação do potencial em função da carga e (c) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme LbL obtido em pH = 5,0. Gráficos de (d) variação do potencial em função da raiz do tempo, (e) variação do potencial em função da carga e (f) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme *dip-coating* obtido em pH = 5,0..... 49
- Figura 27.** Gráfico de (a) D_{Li} , (b) D_{ki} , e D_{op} em função da carga injetada para os filmes (●) $K_2Nb_6O_{17}^{2-}/PAH$ com 10 bicamadas e (○) $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas, ambos obtidos em pH = 7,5 51
- Figura 28.** Gráfico de (a) D_{Li} , (b) D_{ki} , e D_{op} em função da carga injetada para os filmes (●) $K_2Nb_6O_{17}^{2-}/PAH$ com 10 bicamadas e (○) $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas, ambos obtidos em pH = 5,0 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de materiais identificados em relação ao tipo de polarização e coloração 6

RESUMO

Rezende, A. R., “**Eletro-inserção de íons lítio em filmes automontados à base de hexaniobato**”. 2009. 76 p. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo.

O presente trabalho está direcionado à pesquisa básica de novos materiais com propriedades adequadas para armazenamento de íons lítio e aplicação em dispositivos electrocrômicos. Foi realizada uma investigação electroquímica de nanocompósitos automontados à base de hexaniobato ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)/polialilamina (PAH), além da sua morfologia e os efeitos gerados pelo transporte iônico e eletrônico nas propriedades electrocrômicas, visando um melhor entendimento dos processos envolvidos em eletrodos com alta eficiência electrocrômica. Filmes finos foram crescidos a partir do método de automontagem *layer-by-layer* (LbL), permitindo o controle na sua espessura e na sua nanoarquitetura, de forma a aumentar a velocidade de difusão de íons lítio na matriz $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ /PAH, a qual corresponde a velocidade limitante da reação. Um novo método, baseado na Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT), foi proposto para a determinação do coeficiente de difusão óptico de íons lítio nestes filmes. Eletrodos modificados de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, obtidos a partir dos métodos *dip-coating* e *casting* também foram examinados para uma melhor compreensão a respeito da intercalação dos íons lítio na matriz hospedeira.

Palavras-chave: 1. Eletrocromismo. 2. Difusão iônica. 3. Filmes automontados. 4. $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

ABSTRACT

Rezende, A. R., “**Lithium ion electro-insertion in self-assembled films based on hexaniobate**”. 2009. 76 p. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo.

This work is devoted to the basic research of new materials with properties suitable for storage of lithium ions and application in electrochromic devices. An electrochemical investigation of self-assembled nanocomposites based on hexaniobate ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) / poly(allylamine hydrochloride) (PAH) was performed, as well as their morphology and the effects generated by the electronic and ionic transports on the electrochromic properties, aiming at a better understanding of the processes involved in electrodes with high electrochromic efficiency. Thin films were grown by means of the layer-by-layer (LBL) self-assembly method, which enables the control of thickness and nanoarchitecture in order to increase the diffusion speed of lithium ions in the matrix $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ /PAH that corresponds to the limiting-rate step of the reaction. A new method, based on the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT), was proposed for determining the optical diffusion coefficient of lithium ions in the films. $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ modified electrodes obtained from the dip-coating and casting methods were also examined for a better understanding on the intercalation of lithium ions in the host matrix.

Keywords: 1. Electrochromism. 2. Ionic Diffusion. 3. Self-assembled films. 4. $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Eletrocromismo

O interesse em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, que apresentam mudança controlável de coloração, vem aumentando nos últimos anos. Entre estes, destacam-se os materiais eletrocromicos, cujas propriedades ópticas (transmitância, absorbância e refletância) são alteradas quando submetidos a uma perturbação elétrica em uma célula eletroquímica.

Estes materiais foram trazidos ao público pela primeira vez no fim da década de 1960 em um trabalho sobre WO_3 . Várias aplicações utilizando estes materiais foram feitas em *displays* de informação, mas nada se comparava ao rápido desenvolvimento da tecnologia baseada nos cristais líquidos. Assim, no início da década de 1980, foi necessário alterar o foco de estudos sobre eletrocromismo para um novo tipo de tecnologia baseado na eficiência energética em edifícios. Depois disso, o conceito sobre “janela inteligente” foi criado, conquistando a atenção de pesquisadores e do público em geral. Visando o cenário energético nos dias atuais, é de se esperar que experiências com janelas inteligentes tenham mercado considerável para serem aplicadas em construções e edifícios [1 - 4].

A comprovação do grande interesse, por parte da comunidade científica, em relação a este tipo de material pode ser visualizada a partir da Figura 1, a qual mostra o crescente número de publicações e citações associadas à palavra “eletrocromismo”. Pode-se observar que, apenas no ano de 2008, foram publicados e citados 117 e 3.300 trabalhos, respectivamente.

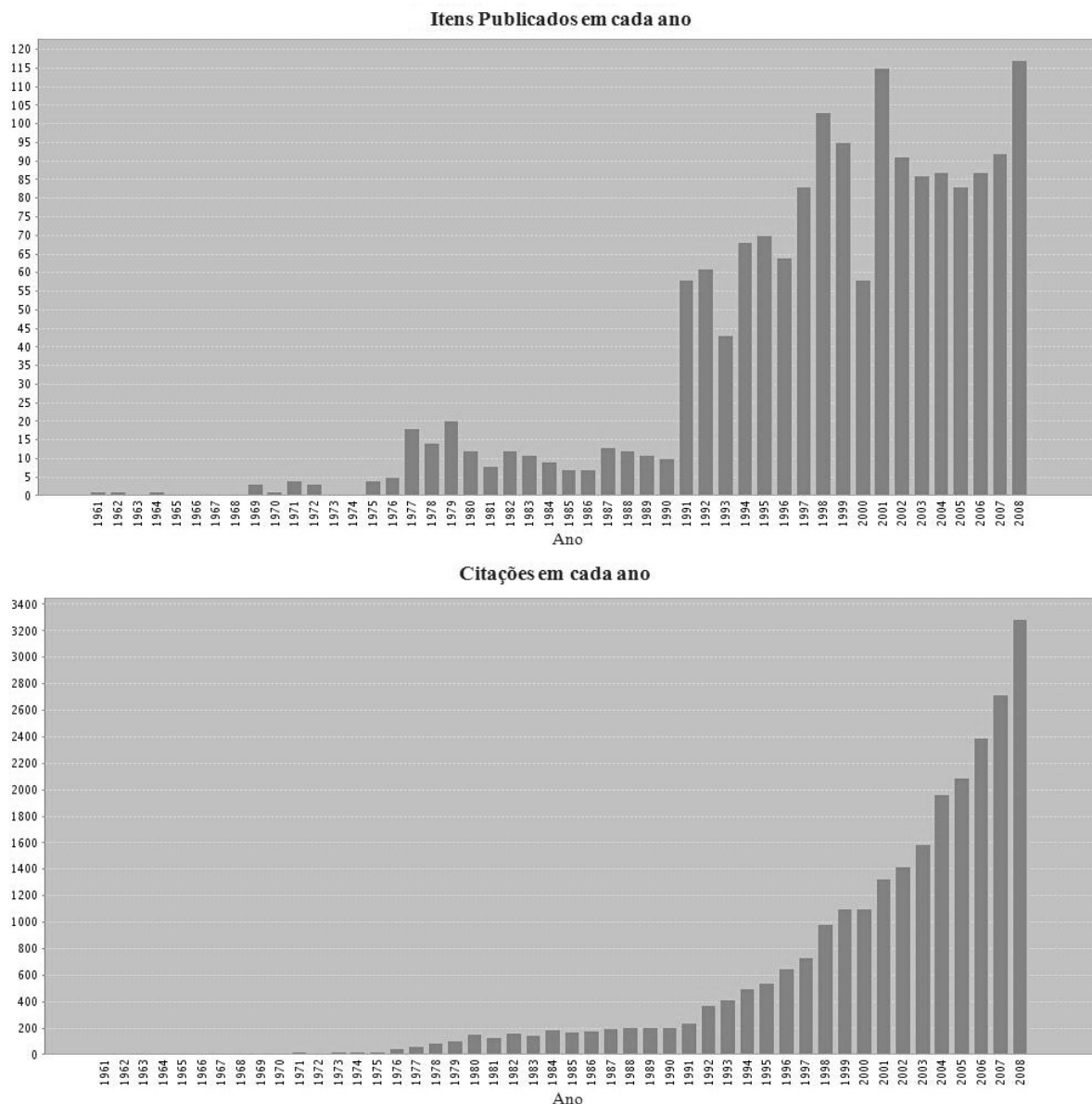


Figura 1. Número de publicações e citações contendo a palavra electrocromismo no título do período de 1961 a 2008. Fonte: Web of Science.

Embora a viabilidade do uso dos dispositivos electrocromicos já tenha sido comprovada, a produção destes dispositivos ainda está limitada pelo seu tamanho, o que impede a sua produção em larga escala. Mesmo assim, a fabricação de dispositivos electrocromicos resultante da aplicação prática destes materiais electrocromicos, ainda apresenta muitas vantagens, como: 1) memória óptica, sendo esta responsável pela manutenção da cor após interrupção do estímulo elétrico, 2) alto contraste ótico, ou seja, alta variação de

absorbância entre os estados de absorbância mínimo e máximo, 3) estabilidade aos raios ultravioleta (UV) e 4) ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura. Além disto, variação de transmitância em diferentes comprimentos de onda, maior durabilidade, menor tempo de resposta, entre outros, também podem ser alcançados a partir do desenvolvimento de novos materiais.

1.2 Dispositivos Eletrocrômicos

Os dispositivos eletrocrômicos são geralmente constituídos por três componentes (Figura 2): filme eletrocrômico; substrato (condutor) transparente, usualmente feito de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), nos quais se encontram o filme depositado; e um condutor iônico (eletrólito) que pode ser líquido, sólido ou gel.

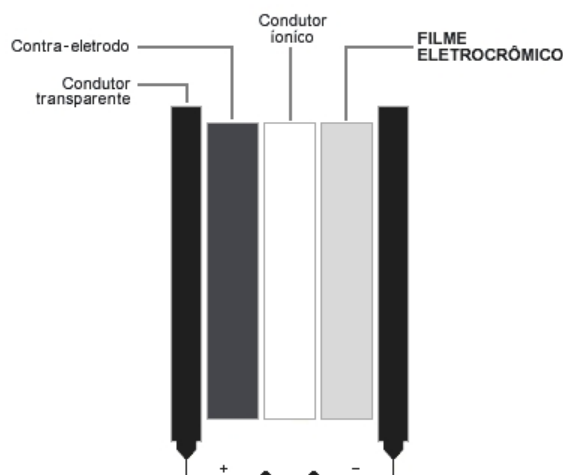


Figura 2. Esquema exemplificado de um dispositivo eletrocrômico.

Comumente são usados dois tipos de materiais eletrocrômicos: o cromóforo primário (eletrodo de trabalho) e o cromóforo secundário (contra-eletrodo). Estes materiais costumam

atuar de forma complementar, ou seja, um material apresenta coloração durante a oxidação (coloração anódica) e outro durante a redução (coloração catódica), separados pelo eletrólito. Um bom exemplo que ilustra esse tipo de comportamento é o óxido de tungstênio (WO_3) com pentóxido de vanádio (V_2O_5), onde ambos se tornam azuis quando são reduzidos e oxidados, respectivamente [5].

Alguns destes dispositivos electrocrômicos, tais como as janelas inteligentes, ainda são um dos maiores focos de estudo envolvendo electrocromismo. Sua principal aplicação tecnológica tem sido na área de arquitetura, onde eles podem ser usados para controlar a luminosidade e a troca de calor com o ambiente externo. Além disso, esses dispositivos também podem ser aplicados na indústria automotiva como tetos solares, espelhos retrovisores e em outros setores tecnológicos, como na construção de *displays* e óculos electrocrômicos [6]. Todas estas aplicações podem ser divididas em três classes principais, conforme ilustrado na Figura 3 abaixo:

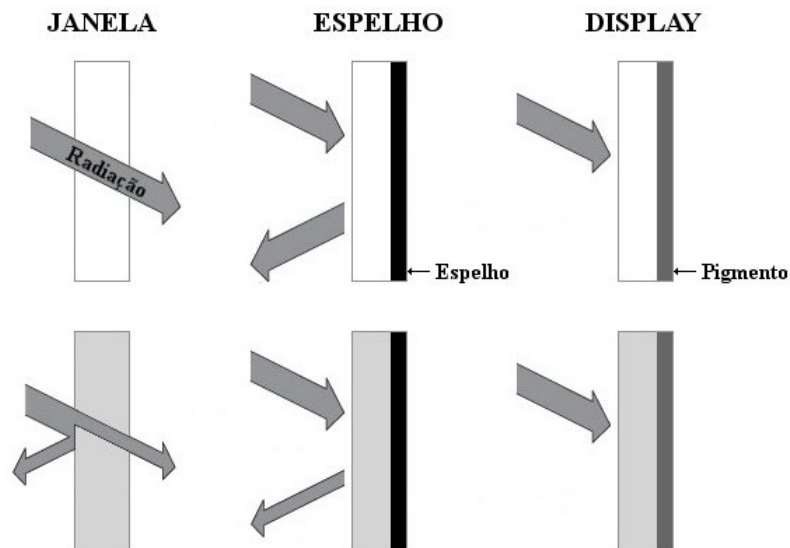


Figura 3. Esquema de funcionamento dos três tipos de dispositivos electrocrômicos.

As janelas electrocrômicas têm como finalidade controlar a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo assim o desconforto e

o consumo de energia elétrica de climatizadores [6,7]. Já os espelhos eletrocromicos funcionam de modo a reduzir a luz externa refletida, e que no caso da aplicação automotiva oferece mais segurança aos motoristas, evitando o ofuscamento da visão. Este tipo de funcionamento também se aplica no *display*, sendo que neste caso a radiação incidente se reflete de modo difuso e o material eletrocromico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este possa ser utilizado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos.

1.3 Propriedades de Materiais Eletrocromicos

Nos dispositivos eletrocromicos, normalmente são utilizados óxidos de metais de transição, materiais orgânicos ou materiais intercalados [8], os quais podem ser classificados com base em seus mecanismos de coloração [9], como materiais de inserção de íons ou sistemas de eletrodeposição reversível.

No caso dos materiais de intercalação iônica, os eletrodos exibem coloração quando os sítios eletroativos são reduzidos e/ou oxidados. Estes processos de oxi-redução ocorrem simultaneamente com a entrada/saída de íons dentro da matriz hospedeira para compensar o elétron injetado/removido na (da) banda de condução. A equação abaixo mostra uma típica reação eletrocromica envolvendo dupla injeção de cátions (M^+) do eletrólito e de elétrons (e^-) do circuito externo de uma célula eletroquímica:



onde EC é o material eletrocromico.

Materiais eletrocromicos do tipo inserção de íons compreendem os óxidos de metais de transição, os quais podem ser classificados da seguinte forma [10]:

- Materiais eletrocromicos catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions (estado reduzido).
- Materiais eletrocromicos anódicos: a coloração ocorre devido à inserção de ânions (estado oxidado).
- Materiais eletrocromicos anódicos e catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions ou ânions.

A Tabela 1 a seguir mostra a classificação de alguns desses materiais:

Tabela 1. Exemplos de materiais identificados em relação ao tipo de polarização e coloração.

| Material | Polarização | Cor | |
|--------------------------------|------------------|--------------|----------|
| | | Oxidado | Reduzido |
| WO ₃ | Catódica | Transparente | Azul |
| MoO ₃ | Catódica | Transparente | Azul |
| Nb ₂ O ₅ | Catódica | Transparente | Azul |
| IrO ₂ | Anódico | Transparente | Preto |
| NiO | Anódica | Transparente | Marrom |
| V ₂ O ₅ | Catódica/Anódica | Amarelo | Azul |
| Rh ₂ O ₃ | Catódica/Anódica | Amarelo | Verde |

Além destas propriedades, vários outros parâmetros são relevantes na escolha de um material eletrocromico. Um deles é a eficiência eletrocromica (η) que corresponde à variação da absorbância em função da carga (q) injetada ou ejetada por unidade de área do filme

depositado, ou seja, a quantidade de carga necessária para promover uma mudança óptica, que é dada por:

$$\eta = \frac{\Delta A}{q} = \log\left(\frac{T_{\text{claro}}}{T_{\text{escuro}}}\right) \cdot q^{-1} \quad (2)$$

onde η representa a eficiência eletrocromica em um dado comprimento de onda (λ) da luz visível (em $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$), T_{claro} e T_{escuro} são as transmitâncias nos estados incolor e colorido, e o ΔA representa a variação da absorbância.

O tempo de resposta (τ) é outro parâmetro bastante comum e utilizado para o estudo em materiais eletrocromicos, uma vez que consiste na medida do intervalo de tempo que necessita o material para alterar a sua coloração após a aplicação do potencial elétrico. Em geral, este τ é mais lento quando comparado, por exemplo, com os cristais líquidos. Isso ocorre, devido à lenta difusão das espécies carregadas através do material. Em aplicações tais como janelas ou espelhos eletrocromicos, tempos de resposta na ordem de segundos (minutos para janelas) podem ser tolerados [5].

Aumento da resistência de transferência de carga do par redox ativo, instabilidade química e estrutural, e processos irreversíveis em potenciais extremos são alguns dos fatores que diminuem a ciclabilidade dos eletrodos e o contraste eletrocromico (diferença entre o estado colorido e incolor em um comprimento de onda específico, onde o material eletrocromico tem alto contraste óptico). A estabilidade eletroquímica, a qual corresponde ao tempo de vida do material, pode ser avaliada durante a aplicação de um grande número de saltos duplos de potencial, determinando-se a capacidade de armazenamento iônico em função do número de ciclos de carga e descarga.

1.4 Materiais Eletrocromáticos

Os primeiros trabalhos teóricos envolvendo eletrocromismo foram feitos por Platt na década de 60 [11 - 13]. Porém, o primeiro trabalho destacando a variação de coloração em um material eletrocromático foi descrito por Brimm e colaboradores em 1951 [14]. Durante um estudo com bronze de sódio – tungstênio (Na_xWO_3), eles foram os primeiros a observar uma mudança de cor no óxido metálico quando utilizado como eletrodo em uma célula eletroquímica. Mas foi somente em 1969, que um verdadeiro dispositivo eletrocromático foi desenvolvido. Em um estudo, Deb [15,16] descreveu as propriedades ópticas de filmes amorfos de óxidos de tungstênio (WO_3) evaporados termicamente sobre eletrodos de ouro em quartzo. Quando estes eletrodos foram submetidos a um campo elétrico, observou-se uma mudança na coloração dos filmes, de transparente para azul, com uma banda de absorção centrada em 910 nm do espectro eletromagnético. A mudança de coloração no material foi atribuída à criação de centros de cor, provavelmente devido à presença de elétrons em vacâncias de oxigênio. O cátodo foi responsável pelo fornecimento eletrônico, e o balanço de carga no interior das amostras provinha da reação com a água da atmosfera, permitindo a incorporação de prótons na rede.

Filmes do tipo óxidos de metais de transição são um dos vários tipos de materiais estudados como dispositivo eletrocromático. Entre eles, o WO_3 continua sendo um dos mais investigados e aplicados, devido a sua alta eficiência eletrocromática. Filmes finos deste óxido apresentam uma eficiência eletrocromática em torno de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ em soluções ácidas e por volta de $60 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ em soluções orgânicas [17]. No seu estado oxidado, os filmes de WO_3 são incolores e apresentam um caráter resistivo. Porém, quando elétrons são injetados na banda de condução do óxido devido à aplicação de um campo elétrico, os sítios W(VI) se reduzem a W(V), tornando o material menos resistivo e de coloração azul [18]. Estes filmes podem ser

preparados a partir de várias técnicas: sol-gel [19,20], evaporação catódica reativa (*sputtering*) [21], *spin-coating* [22], eletrodeposição [23] e evaporação por feixe eletrônico [24].

Depois dos estudos de Deb, inúmeros trabalhos foram publicados com filmes de WO_3 [25,26] e compósitos à base de WO_3 [27 - 29]. Outros óxidos como MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 e Nb_2O_5 [30 - 33] também foram bastante estudados, visando uma melhor eficiência eletrocromica, além da absorção em outras regiões do espectro visível e a diminuição do tempo necessário para que os materiais mudem do estado colorido para o estado transparente.

Embora existam vários outros óxidos com propriedades eletrocromicas, a maioria deles apresenta custos elevados e alguns necessitam de técnicas mais sofisticadas para a sua produção. Assim, há um grande interesse na utilização de materiais à base de óxido de nióbio em dispositivos eletrocromicos, uma vez que o Brasil é responsável por mais de 97 % das reservas mundiais de nióbio, sendo que a maior parte está concentrada na região de Araxá em Minas Gerais [34]. Reichmann e Bard [35] foram os primeiros a estudar as propriedades eletrocromicas do Nb_2O_5 . Eles observaram que após a aplicação de um potencial negativo (-0,6 V vs. Eletrodo Reversível de Hidrogênio), através de uma camada de Nb_2O_5 de 15 μm de espessura produzida na superfície de um disco de nióbio metálico, foi observado o aparecimento de uma coloração azul escura na superfície do eletrodo. Em 1990, Gomes, Bulhões e colaboradores [36] estudaram o fenômeno eletrocromico em filmes de Nb_2O_5 , preparados a partir do aquecimento de uma barra de nióbio a 580 °C, apresentando a mesma coloração azul depois da eletro-inserção de prótons. Avallaneda e colaboradores [37] produziram sóis de Nb_2O_5 a partir da síntese de butóxido de nióbio. Os filmes foram depositados pela técnica *dip-coating*, e mostraram boa estabilidade e reversibilidade na transmissão óptica dos filmes. Com o objetivo de melhorar estas propriedades estruturais e

eletrocromicas, Pehlivan e colaboradores [38] estudaram filmes compósitos de Nb₂O₅ e TiO₂ preparados por meio do método sol-gel, e depositados a partir da técnica *dip-coating*, apresentando um aumento na densidade de carga e melhorando as propriedades eletrocromicas em relação aos filmes de Nb₂O₅. Maranhão e Torresi investigaram filmes de Nb₂O₅ crescidos a partir de polarização potenciostática em meio ácido [39]. Foi observada uma eficiência eletrocromica de 50 cm².C⁻¹ para filmes com 23 nm de espessura. Ainda neste trabalho, os autores propuseram um modelo cinético baseado nas suas propriedades eletrocromicas para a determinação do coeficiente de difusão dos íons lítio [$D = (7 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

1.5 Hexaniobato Lamelar

Na química do estado sólido existem muitos compostos chamados de compostos lamelares ou bidimensionais, os quais são formados pelo arranjo de várias camadas ou lamelas [40]. Estas lamelas são formadas por átomos que interagem entre si através de forças covalentes, enquanto que a interação entre átomos de lamelas adjacentes se dá por forças fracas, como por exemplo, forças de van der Waals. Por causa disso, essas forças interlamelares podem promover a inserção de íons, átomos ou moléculas no espaço lamelar, fenômeno este conhecido como intercalação. Neste tipo de reação ocorre uma inserção topotática reversível de uma espécie móvel na região interlamelar de um sólido lamelar [41].

O hexaniobato de potássio (K₄Nb₆O₁₇) foi sintetizado pela primeira vez por Nassau e colaboradores no final da década de sessenta [42]. Anos mais tarde, Gasperin e Le Bihan [43] determinaram a estrutura do hexaniobato lamelar (A₄Nb₆O₁₇, onde A = K⁺, Rb⁺ ou Cs⁺). Verificou-se que este composto é formado por camadas constituídas de unidades octaédricas distorcidas de NbO₆ que estão ligadas entre si pelo compartilhamento de vértices e arestas.

Entre essas camadas existe um espaço denominado região interlamelar, sendo que esta região é preenchida por íons de metais alcalinos (K^+ , Rb^+ , Cs^+) que mantêm a eletroneutralidade do sistema. Esse composto apresenta duas regiões interlamelares distintas designadas por regiões I e II (Figura 4) [44]. Esta diferença ocorre devido a estas regiões serem cristalograficamente diferentes e por apresentarem propriedades distintas em relação à intercalação das moléculas.

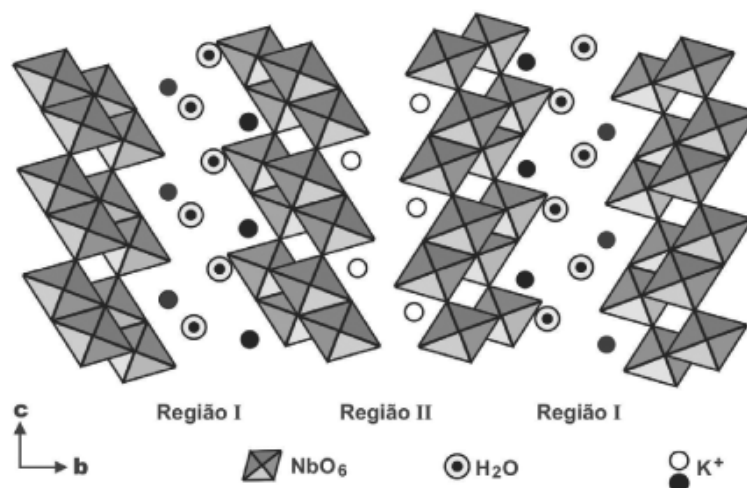


Figura 4. Representação esquemática da estrutura do hexaniobato lamelar de fórmula $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ [45].

A partir da Figura 4 acima, observa-se que apenas a região I sofre hidratação. Este tipo de comportamento foi comprovado por estudos relacionados ao mecanismo de hidratação na região interlamelar que mostraram a diferença entre as duas regiões [43]. Essa diferenciação torna a região I muito mais propícia a substituição por cátions interlamelares do que a região II durante reações de troca iônica.

Reações de intercalação envolvendo este tipo de material são bastante difíceis de ocorrer, mesmo para pequenas partículas carregadas. Sua alta densidade de carga lamelar confere uma maior rigidez à estrutura devido à atração eletrostática entre as lamelas e os cátions interlamelares. Para contornar este problema deve-se, primeiramente, transformar o niobato lamelar em sua fase protônica por meio de uma reação de troca iônica e, em seguida,

promover reações ácido-base, visando à intercalação de espécies químicas de interesse [46]. Desde a década passada, este tipo de síntese tem atraído bastante atenção [47], permitindo a obtenção de nanocompósitos e filmes finos [48].

Essas lamelas inorgânicas esfoliadas, chamadas de nanolaminados, são bastante anisotrópicas. As partículas têm espessura de 1 – 2 nanômetros, dimensão lateral de 0,1 – 10 micrometros [49] e carga negativa, os quais tornam as dispersões de niobato estáveis, mas muito sensíveis à presença de cátions ou partículas carregadas positivamente. A presença de espécies catiônicas na dispersão pode promover floculação ou partículas flexionadas e/ou encurvadas, permitindo novas possibilidades para nanolaminados na fabricação de filmes finos, montagem *layer-by-layer*, estruturas híbridas, sensores e outros materiais [46]. Além disso, as partículas esfoliadas podem ser usadas na fabricação de filmes multicamadas [50 - 53] e materiais porosos [54,55], os quais são aplicáveis em sistemas eletrocromáticos.

Comparando com outros óxidos eletrocromáticos normalmente estudados, como WO_3 , por exemplo, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ absorve em regiões diferentes do espectro eletromagnético, tornando-o um material alternativo como eletrodo para dispositivos eletrocromáticos [56].

1.6 Nanocompósitos

Recentemente, diversos estudos sobre materiais nanométricos vêm se destacando em função dos efeitos sinérgicos obtidos nesta escala [57 - 61]. Áreas como a Química, a Física, a Biologia e as Engenharias têm interesse no desenvolvimento e aplicações destes tipos de materiais. Em função da importância desta miniaturização, vários materiais à base de compósitos vêm sendo construídos.

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais constituintes diferentes, o qual produz propriedades distintas daquelas obtidas a partir dos seus componentes individuais. Um nanocompósito, por sua vez, constitui uma nova fase de materiais bifásicos sendo que uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase.

A construção destes nanocompósitos (ou compósitos) pode ser feita a partir de duas fases, sendo que estas podem ser: ambas orgânicas, ambas inorgânicas ou uma orgânica e outra inorgânica. A mistura de polímeros polieletrólitos (polímeros carregados) e matrizes de óxidos inorgânicos podem melhorar as propriedades quânticas destes materiais devido à redução do tamanho dos domínios da fase inorgânica, as quais permitem a formação de inúmeras ligações covalentes [62].

No presente trabalho, a presença de componentes orgânicos em matrizes hospedeiras de hexaniobato lamelar pode blindar parcialmente as interações entre os íons lítio e átomos de oxigênio, como também melhorar a relação área superficial/volume, os quais acarretam no aumento das propriedades e características intrínsecas do material [63]. Com isso, novos caminhos para acesso de íons lítio aos sítios eletroativos podem ser obtidos, promovendo um aumento na densidade de carga e na velocidade de difusão iônica nos nanocompósitos de hexaniobato lamelar.

2. SEÇÃO TEÓRICA

Considerando a frente de cor que acompanha a difusão dos íons lítio durante o processo iônico de inserção/desinserção dentro das matrizes hospedeiras [64], podemos usar métodos espectroeletróquímicos para calcular o coeficiente de difusão óptico (D_{op}). A fim de determinar a concentração de íon lítio (C_{Li}) em função do tempo na interface filme/solução eletrolítica ($x = 0$), a segunda lei de Fick foi usada:

$$\frac{\partial[C_{Li}(x,t)]}{\partial t} = D_{op} \frac{\partial^2[C_{Li}(x,t)]}{\partial x^2} \quad (3)$$

valores de $C_{Li}(x,t)$ são obtidos nas condições inicial e final como mostrado abaixo:

$$C_{Li}(x,0) = C_o \quad (0 \leq x \leq L) \quad (4)$$

$$-D_{op} \left(\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{SF} \quad (t \geq 0) \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (t \geq 0) \quad (6)$$

onde L é a espessura do filme, S é a área geométrica, i é a corrente aplicada e F é a constante de Faraday. A Equação 4 indica que C_{Li} antes da inserção de íon lítio (para $t = 0$) é constante através do filme e igual a C_o . A Equação 5 indica que o gradiente C_{Li} na interface entre o filme/solução eletrolítica ($x = 0$) segue a primeira lei de Fick quando os íons lítio são inseridos galvanostaticamente dentro do filme (para $t \geq 0$). A Equação 6 indica que a interface entre o filme e o substrato sólido ($x = L$) é impermeável para íons lítio. Para $t \ll L^2/D_{Li}$, a solução da Equação 3 é [65]:

$$C_{Li}(0,t) = C_o + \frac{2i\sqrt{t}}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (7)$$

Reordenando a equação anterior, tem-se:

$$\frac{dC_{Li}(0,t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2i}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (8)$$

Expandindo a Equação (8) em dA, o qual é igual a d(ΔA), obtemos:

$$\frac{dC_{Li}}{dA} \frac{dA}{d\sqrt{t}} = \frac{2i}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (9)$$

Substituindo dC_{Li} pela carga injetada ($dC_{Li} = \frac{dq}{SFL}$) [39], introduzindo-a dentro da Equação (9),

e em seguida trocando $dt^{0,5}$ por dt, obtem-se a Equação 10:

$$D_{op} = \left[\frac{iL}{\sqrt{t\pi}} \left(\frac{dA}{dq} \right) \right]^2 \left(\frac{dA}{dt} \right) \quad (10)$$

onde os termos dA/dq e dA/dt podem ser determinados a partir do coeficiente angular das curvas no estado estacionário e dos pulsos de corrente, respectivamente. Para determinar D_{op} por este método, é necessário que a absorvidade molar seja uma função da concentração de íons lítio dentro da matriz hospedeira (garantindo diferentes mudanças de absorbância entre os pulso de corrente e o estado estacionário) permitindo a investigação do transporte de íon lítio (devido ao gradiente de concentração) por meio de dados espectroeletroquímicos. Segundo o modelo mostrado acima, as propriedades ópticas podem ser diretamente associadas com a difusão de íon lítio [56].

Expandindo a Equação 8 pela variação do potencial, obtemos uma equação similar a que foi desenvolvida por Weppner e Huggins [65]:

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi} \left[iL \frac{\left(\frac{dE}{dq} \right)}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (11)$$

onde o termo dE/dq é o coeficiente angular do potencial em função da carga no estado estacionário, e o termo $dE/dt^{0.5}$ é a inclinação do potencial em função da raiz do tempo durante os pulsos de corrente. Portanto, o coeficiente de difusão químico dos íons lítio (D_{Li}) pode ser determinado independentemente das propriedades ópticas.

O coeficiente de autodifusão de íons lítio (D_{ki}) pode ser determinado de acordo com a Equação 12, uma vez que o número de transporte eletrônico calculado tende a um valor unitário ($t_e \rightarrow 1$):

$$D_{ki} = \frac{D_{Li}}{t_e} \frac{RT}{F} \left| \frac{d \ln q}{dE} \right| \quad (12)$$

3. OBJETIVOS

Investigação eletroquímica e espectroeletroquímica de filmes de hexaniobato lamelar e nanocompósitos automontados de hexaniobato e polialilamina. Morfologia, mecanismo de compensação de carga, capacidade de armazenamento de íons lítio, propriedades electrocrômicas e difusão iônica são avaliados nestes materiais de intercalação, visando a sua aplicação em dispositivos electrocrômicos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese e esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$

O $K_4Nb_6O_{17}$ foi preparado a partir do aquecimento de uma mistura estequiométrica de Nb_2O_5 e K_2CO_3 em cadinho de platina a 1100 °C em duas etapas de 5 horas com um processo de moagem entre elas [66]. A conversão em sua forma ácida ($H_2K_2Nb_6O_{17}$) foi feita através da suspensão de $K_4Nb_6O_{17}$ em uma solução 6 mol.L⁻¹ de HNO_3 por 3 dias a uma temperatura de 60 °C. Após esse período a solução ácida foi substituída por uma nova e repetido o procedimento. O sólido é centrifugado, lavado com água deionizada e seco em um dessecador com sílica-gel sob vácuo [67].

Depois de preparado, o $H_2K_2Nb_6O_{17}$ foi esfoliado com n-butilamina adicionando-se 0,5 g do niobato em 250 mL de solução aquosa de n-butilamina com uma razão molar amina/ H^+ -niobato igual a 0,5 [67]. O pH da dispersão resultante foi 7,5.

4.2 Preparação dos filmes

4.2.1 Preparação dos filmes LbL com 10 bicamadas de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ /PAH

O PAH comercial foi adquirido da Aldrich. Filmes LbL de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ /PAH foram montados sobre óxido de estanho dopado com flúor (FTO) adquirido da Flexitec com uma resistência (R_s) de 20 Ω . A área geométrica destes filmes foi de 1 cm². As camadas destes filmes foram obtidas por meio de interação eletrostática, alternando a imersão do FTO/cristal de quartzo durante 2 minutos e 30 segundos sobre a dispersão de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ (1 mg.mL⁻¹, pH = 7,5) e PAH (1,6 g.L⁻¹, pH = 7,5). Depois deste período, lavaram-se os substratos por

30 segundos em uma solução de KOH (pH = 7,5) sob pequena agitação. Após o término do número de camadas desejadas, os substratos foram secados em fluxo de nitrogênio.

4.2.2 Preparação dos filmes *dip-coating* com 10 camadas $H_2K_2Nb_6O_{17}$

Filmes utilizando a técnica *dip-coating* também foram preparados. Utilizando-se um aparelho MARCONI Mod. MA-765/MINI, as camadas dos filmes de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ foram obtidas programando-se o aparelho para uma velocidade de imersão e submersão de $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo que o substrato ficou imerso na solução para a adsorção foi de 60 segundos e o tempo de secagem da amostra para a posterior imersão foi de 2 minutos. Foram feitas várias imersões até se conseguir atingir o número de camadas desejado.

4.2.3 Preparação dos filmes *casting* de $H_2K_2Nb_6O_{17}$

Filmes de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ depositados pelo método *casting* foram preparados a partir do derramamento da solução de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ sobre os substratos sólidos (FTO e cristal de quartzo). Os filmes foram obtidos com a evaporação do solvente a temperatura ambiente.

4.3 Medidas de caracterização

A difração de raios-X destes filmes foi registrada em um difratômetro Siemens D5005 usando uma radiação monocromática CuK_α numa faixa de 2θ de 2° até 70° . Os difratogramas obtidos mostraram uma estrutura amorfa para os filmes (LbL e *dip-coating*). As espessuras

dos filmes foram analisadas por reflectância especular usando um programa Nanocalc 2000 acoplado a um espectrômetro de canal único de 2048 pixel CCD com lâmpada de halogênio como fonte. Os valores de espessura medidos para os filmes de 10 bicamadas de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ e 10 camadas de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, ambos obtidos a partir da dispersão coloidal de $\text{pH} = 7,5$ foram de 101 ± 4 nm e 45 ± 4 nm, respectivamente. Também foram medidos os valores de espessura para os filmes de 10 bicamadas de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ e 10 camadas de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, ambos obtidos a partir da dispersão coloidal de $\text{pH} = 5,0$. Estes valores de espessura foram de 75 ± 4 nm e 45 ± 4 nm, respectivamente.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas a partir de um microscópio digital Shimadzu Mod. SPM-9600 por meio do modo contato, sendo que alguns filmes foram recobertos com ouro em um equipamento Bal-Tec Mod. SCD 050. O tempo de exposição ao ouro foi de 100 s e a corrente utilizada foi de 40 mA. Durante a pulverização, o vácuo do sistema foi mantido em aproximadamente 2×10^{-2} mbar.

Um novo método eletroquímico foi usado para determinar a área real da superfície dos filmes LbL e *dip-coating*. Primeiramente foi determinada a área real do ouro em uma solução de $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, conforme o método adotado por Rand e Woods [68]. Foi aplicado um potencial de 1,6 V vs. Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) por 10 s e em seguida feito uma varredura linear de 1,46 a 0,68 V a 20 mV.s^{-1} para determinar a carga (1,56 mC) associada a eletroredução de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do ouro. Considerando que a densidade de carga deste eletrodo é $386 \mu\text{C.cm}^{-2}$ na solução eletrolítica, foi determinada a área real ($5,93 \text{ cm}^2$). Depois disto, o eletrodo foi lavado e imerso em uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$, com o pH ajustado para 7,5 com adição de H_2SO_4 . Foi usado o mesmo método para determinar a densidade de carga ($277 \mu\text{C.cm}^{-2}$) neste meio básico. Após a determinação da densidade de carga na solução de $\text{pH} = 7,5$, o eletrodo foi novamente lavado e imerso em uma nova solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$, tendo agora o pH ajustado para 5,0

com adição de H_2SO_4 . Seguiu-se o mesmo método para determinar a densidade de carga ($320 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) neste meio ácido. Isto permitiu determinar a área superficial real dos filmes LbL e *dip-coating* banhados com ouro. A mudança de pH de 0 para 7,5 foi feita para igualar a que foi usada na preparação dos filmes LbL e *dip-coating*, evitando mudanças na morfologia do filmes LbL e *dip-coating*, uma vez que a sua morfologia é dependente do pH do meio [66,69].

Outra célula eletroquímica foi montada dentro de uma câmara seca (MBraun) preenchida com gás argônio. Dentro dela foram realizados os experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos com um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT30. Uma rede de platina com uma área de 10 cm^2 foi usada como contra-eletródo e um fio de prata imerso em perclorato de lítio com carbonato de propileno (LiClO_4/CP) $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi usado como eletródo de referência. Uma solução eletrolítica de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4/CP foi usada para todos os experimentos eletroquímicos. Também foi utilizada uma célula simétrica com os filmes depositados entre dois eletrodos de Au para determinar o número de transporte eletrônico (t_e) e de íons (t_i) nos filmes LbL e *dip-coating*. Com base na mudança de corrente em função do tempo, após a aplicação de um potencial durante 5 s, os valores de t_e e t_i determinados foram próximos de 1 e 0, respectivamente, com as várias quantidades de íons lítio previamente inseridas em ambos os filmes [70].

Os espectros de absorvância foram obtidos na região do UV-Vis a fim de estudar as diferenças na absorvância das células electrocrômicas durante a intercalação de íons lítio em função do comprimento de onda. Para isso, conectou-se a célula electrocrômica ao potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT30, juntamente com um espectrofotômetro (Ocean Optics) de fibra óptica com fonte pulsada de luz de xenônio (PX-2), de modo que o feixe de luz atravessasse o centro do filme electrocrômico. Foram aplicados pequenos pulsos de potencial negativo, sendo possível observar todo o período de redução do material.

Para as análises cromogênicas utilizou-se uma fonte de luz controlada com um microprocessador (WPI, Inc.), cabos de fibra ótica de 1 mm de diâmetro e um amplificador fotodiodo PDA1 (WPI, Inc.). Os filmes foram fixados na célula eletroquímica, de forma que os feixes de luz de comprimentos de onda fixos incidiam perpendicularmente na amostra, sendo possível obter as informações cromogênicas pelo método de transmitância.

4.4. Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (EQCM)

Para os experimentos de EQCM, foi utilizado um cristal de quartzo (9 MHz AT-cut) com ouro depositado na área piezelétrica ativa de 4,50 cm². A variação na frequência de ressonância foi medida com um Quartz Crystal Microbalance Research System Maxtek RQCM e as medidas eletroquímicas foram obtidas dentro de uma célula de Teflon[®] (Figura 5) acoplada a um potenciostato/galvanostato μ Autolab type III.

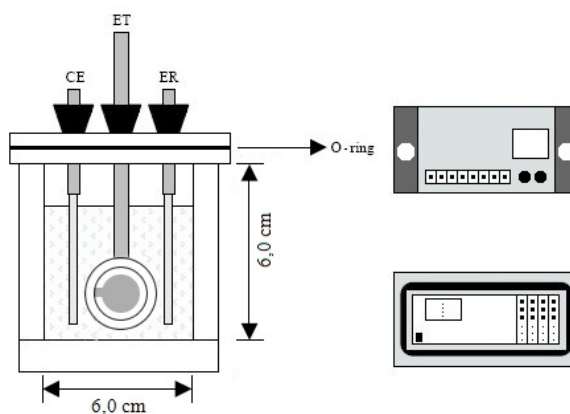


Figura 5. Esquema de uma célula de Teflon[®] para os experimentos de microbalança a cristal de quartzo.

Para calcular a relação entre as variações de frequência e sua variação de massa, foi utilizada a equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m = (f_q - f) = - \left(\frac{2n \cdot f^2}{\sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \right) \cdot \Delta m \quad (13)$$

onde Δf_m é a variação da frequência; C_f é o fator de sensibilidade do cristal; Δm é a variação da massa por unidade de área; n é o número do harmônico no qual o cristal está direcionado; f_q é a alteração que ocorre na frequência de ressonância quando ocorre a variação de massa na superfície do cristal; f é a frequência fundamental do cristal; μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo, o qual corresponde a $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e ρ_q é a densidade do quartzo, que corresponde a $2,648 \text{ g.cm}^{-3}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Imagens de microscopia de força atômica*

O acesso de íons lítio aos sítios superficiais pode ser facilitado em matrizes hospedeiras com alta área superficial. Assim, foi avaliada a morfologia e estimada a rugosidade da superfície dos eletrodos de inserção com micrografias de força atômica. A Figura 6 mostra as imagens de AFM dos filmes (a) LbL e (b) *dip-coating*, obtidos a partir de dispersões coloidais em pH = 7,5. Nestas imagens é observada uma grande quantidade de partículas coloidais aproximadamente esféricas e agregados, cujos diâmetros são maiores no filme LbL em relação ao filme *dip-coating*. Esta diferença é atribuída às interações eletrostáticas entre $K_2Nb_6O_{17}^{2-}$ e PAH, contribuindo para a desestabilização das partículas coloidais do óxido. Visando uma melhor avaliação entre as rugosidades destes materiais, as rugosidades da superfície (Ra) foram determinadas, cujos valores foram 22 nm e 19 nm, aproximadamente, para os filmes LbL e *dip-coating*, respectivamente.

Figura 6c mostra as imagens de AFM do filme LbL banhado com ouro (Au/LbL), visando a determinação da área real do eletrodo a partir de métodos eletroquímicos, como mencionado na seção experimental. Percebe-se que a morfologia é bastante similar ao filme LbL sem o depósito de ouro, indicando que as monocamadas do metal depositado reproduzem a morfologia dos filmes, permitindo uma estimativa confiável da área real da superfície. De fato, o valor de Ra determinado a partir da Figura 6c foi 23 nm, o qual é próximo ao obtido a partir da imagem mostrada na Figura 6a.

Figura 7 mostra as imagens de AFM dos materiais preparados a partir de dispersões coloidais em pH = 5,0. Especificamente, são apresentadas as micrografias dos filmes (a) LbL, (b) *dip-coating* e (c) Au/LbL. A avaliação comparativa entre estes materiais é similar àquela

discutida anteriormente (quando obtidos a pH igual a 7,5). Os valores de Ra foram 24 nm, 21 nm e 25 nm para LbL, *dip-coating* e Au/LbL, respectivamente.

Ao se fazer uma análise dos filmes obtidos pelo método *dip-coating* (Figuras 6b e 7b), observa-se que o tamanho dos agregados aumenta para pH igual a 5,0 da dispersão coloidal. Esta tendência é também observada para valores de pH menores (não mostrado), indicando a dependência morfológica do niobato quanto ao pH do meio [66].

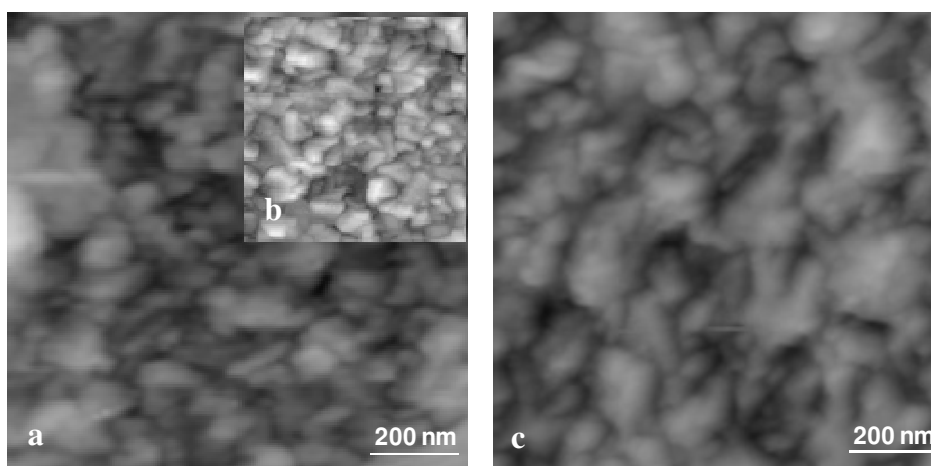


Figura 6. Imagens de AFM dos filmes (a) LbL ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ com 10 bicamadas), (b) *dip-coating* ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com 10 camadas) e (c) LbL ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ com 10 bicamadas) banhado com ouro, obtidos em pH = 7,5.

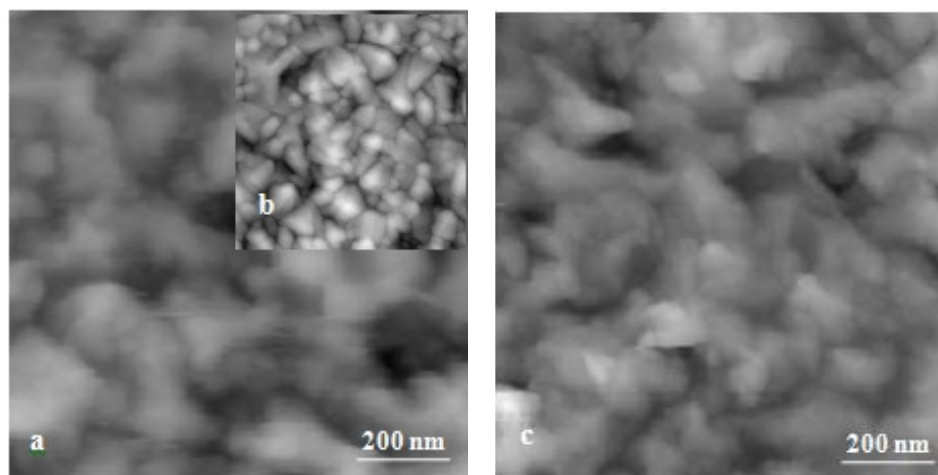


Figura 7. Imagens de AFM dos filmes (a) LbL ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ com 10 bicamadas), (b) *dip-coating* ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com 10 camadas) e (c) LbL ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$ com 10 bicamadas) banhado com ouro, obtidos em $\text{pH} = 5,0$.

5.2 Determinação da área superficial utilizando métodos eletroquímicos

A Figura 8 mostra as medidas de varredura linear para os filmes Au/LbL e Au/*dip-coating* em solução aquosa com $\text{pH} = 7,5$, a uma velocidade de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, depois do pré-tratamento mencionado anteriormente na seção experimental. A carga de eletro-redução obtida nestas varreduras foi de $866 \mu\text{C}$ para o filme Au/LbL e $771 \mu\text{C}$ para o filme Au/*dip-coating*. Baseado nestes valores e na densidade de carga de eletro-redução para o eletrodo de Au nas mesmas condições ($277 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), foi possível determinar a área real da superfície para os filmes LbL e *dip-coating*, que foram $3,1$ e $2,8 \text{ cm}^2$, respectivamente.

Estes valores são idênticos aos respectivos fatores de rugosidade ($f = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{geométrica}}}$), uma vez que

a área geométrica dos eletrodos é 1 cm^2 .

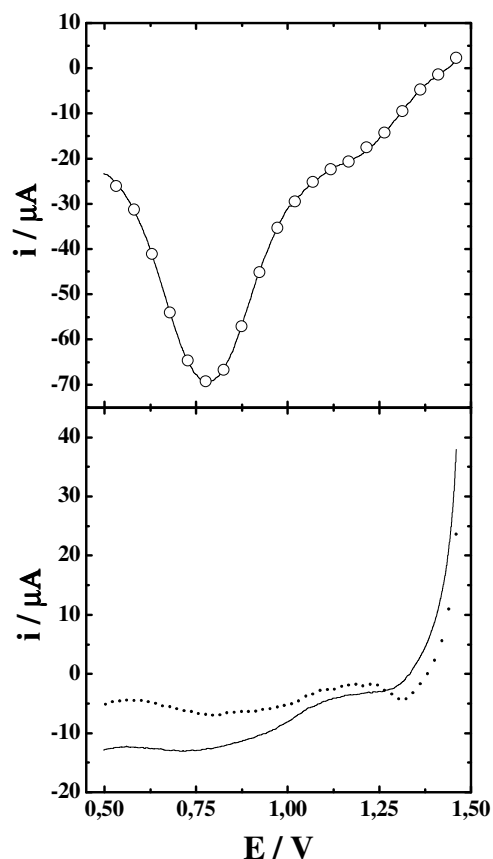


Figura 8. Varredura linear para o (—○—) eletrodo de Au e para os filmes (—) Au/LbL e (·····) Au/dip-coating, ambos em solução aquosa com pH = 7,5 a uma velocidade de 20 mV.s⁻¹.

O mesmo procedimento foi realizado para se determinar a área real para os filmes Au/LbL e Au/dip-coating em solução aquosa com pH = 5,0 (Figura 9). A carga de eletroredução obtida nestas varreduras foi de 1100 μC para o filme Au/LbL e 988 μC para o filme Au/dip-coating. Baseado nestes valores e na densidade de carga de eletroredução para o eletrodo de Au nas mesmas condições (320 μC.cm⁻²), foi possível determinar a área real da superfície para os filmes LbL e dip-coating, que foram 3,4 cm² e 3,1 cm², respectivamente. Estes valores também são idênticos aos respectivos fatores de rugosidade.

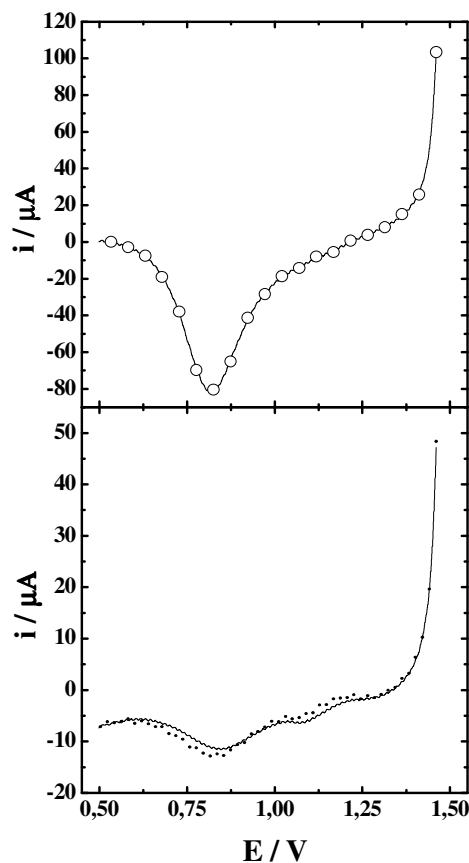


Figura 9. Varredura linear para o (—○—) eletrodo de Au e para os filmes (—) Au/LbL e (·····) Au/*dip-coating*, ambos em solução aquosa com pH = 5,0 a uma velocidade de 20 mV.s⁻¹.

A razão entre os fatores de rugosidade dos filmes LbL e *dip-coating* ($\frac{f_{\text{LbL}}}{f_{\text{dip-coating}}}$) é próxima à razão entre os valores de Ra, sugerindo que a morfologia observada na microscopia de força atômica é bastante representativa para todos os filmes. Além disto, estes valores indicam que a diferença nas propriedades eletroquímicas e espectroeletroquímicas dos materiais, as quais serão mostradas abaixo, não está associada à área superficial, uma vez que os valores determinados são próximos para todos os filmes. Assim, as variações nas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas observadas nesta dissertação entre os eletrodos investigados estão relacionadas às propriedades associadas ao interior das matrizes hospedeiras, como o transporte de íons lítio, o qual será discutido abaixo.

5.3 Crescimento do filme LbL

O estudo sobre o crescimento dos filmes automontados é necessário para avaliar a sua nanoarquitetura. Partindo de um espectro de absorção na região do UV-Vis e escolhendo um determinado comprimento de onda (375 nm), avaliou-se o número de bicamadas ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{PAH}$) depositadas sobre o FTO. A Figura 10 mostra os valores de absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL obtido em um $\text{pH} = 7,5$. A partir desta Figura, pode-se observar uma tendência de crescimento linear, indicando um alto controle da espessura e da nanoarquitetura durante a automontagem. Como a espessura dos filmes LbL preparados com pH igual a 7,5 é aproximadamente 100 nm, e o crescimento é quase linear, cada bicamada corresponde a 10 nm, aproximadamente, indicando a formação de um nanocompósito.

Apesar do óxido no seu estado oxidado absorver mais intensamente em comprimentos de onda mais baixo do que o escolhido para monitorar o crescimento do filme, o vidro utilizado no substrato absorve em comprimentos de onda inferiores a 320 nm [71]. Por este motivo, o crescimento do filme foi investigado a partir da variação de absorbância em um maior comprimento de onda, resultando na dispersão dos dados da Figura 10 (desvio médio igual a $4,8 \times 10^{-3}$) atribuída à pequena absorvidade em 375 nm.

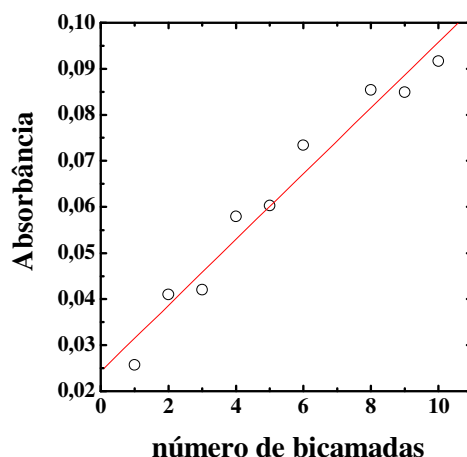


Figura 10. Gráfico com os valores de absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL em pH = 7,5.

5.4 Espectroeletróquímica

A Figura 11 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis de um filme *casting* de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, preparado em pH = 7,5, em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ LiClO_4/PC a 1,00 V, -1,40 V, -1,50 V, -1,55 V e -1,80 V vs. Ag/Ag^+ . Materiais derivados do hexaniobato apresentam um máximo de absorção na região do UV em torno de 300 nm associada a $\text{O}2p \rightarrow \text{Nb}4d$. [72, 73]. Por isso, não se observa nos espectros da Figura 11 nenhuma absorção entre 320 nm e 670 nm no estado oxidado. Para potenciais mais negativos, observa-se um aumento na absorção da região visível, com um máximo de absorção próximo de 400 nm, a qual deve estar associada à transferência de carga envolvendo a redução de Nb(V) para Nb(IV). Estes espectros mostram um desvio do máximo de absorção, para comprimentos de onda maiores, em função da quantidade de lítio inserido. Observa-se que o pico da banda de absorção desloca de 375 nm (a -1,40 V) para 405 nm (a -1,80 V). Este resultado indica que a inserção do íon lítio dentro da matriz de niobato promove uma mudança do ambiente químico, o que pode alterar os valores de absorvidade para determinados comprimentos de onda, como será demonstrado abaixo.

Estes espectros também demonstram que eletrodos constituídos de hexaniobato podem ser uma alternativa para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, uma vez que o $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresenta coloração catódica em comprimentos de onda diferentes do WO_3 , o qual é o mais estudado para aplicações em dispositivos eletrocrômicos.

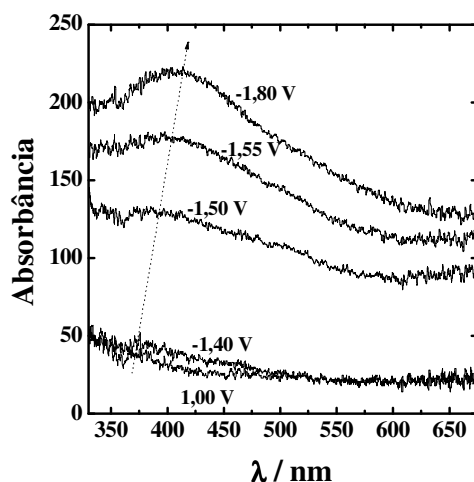


Figura 11. Espectro UV-Vis *in situ* para o filme *casting* de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ a 1,00 V, - 1,40 V, -1,50 V, -1,55 V e -1,80 V vs. Ag/Ag^+ . A seta indica a variação do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores para potenciais mais negativos.

As Figuras 12a e 12c mostram o perfil potenciodinâmico da densidade de corrente (j) para os filmes LbL de 10 bicamadas preparados em pH igual a 7,5 e 5,0, respectivamente, em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{CP}$ a 50 mV.s^{-1} , indicando o processo de inserção de íons lítio durante a varredura de potencial negativa e o processo de desinserção de íons lítio durante a varredura positiva de potencial. Nota-se que os valores de corrente são bem maiores para o filme preparado em pH igual 5,0. Normalizando os valores de corrente pela espessura dos filmes e a carga inserida por unidade de volume, têm-se $12,2 \text{ A.cm}^{-1}$ e $104,0 \text{ C.cm}^{-3}$ e $39,4 \text{ A.cm}^{-1}$ e $352,2 \text{ C.cm}^{-3}$ para os filmes obtidos em pH igual 7,5 e 5,0, respectivamente. Como observado anteriormente, as áreas superficiais, apesar de serem diferentes, não seriam suficientes para este significativo aumento da capacidade de armazenamento de íons lítio. Provavelmente, esta diferença deve estar associada a uma maior velocidade de difusão dos

íons lítio e/ou uma maior quantidade de sítios disponíveis no interior do filme preparado em pH igual 5,0.

Estes voltamogramas foram obtidos simultaneamente com medidas de variação de absorbância *in situ*, mostrados nas Figuras 12b e 12d, para diferentes comprimentos de onda: 470 nm, 525 nm, 590 nm, 623 nm e 660 nm. Para os dois casos, o maior valor de absorbância foi em 470 nm, sendo este valor usado nos experimentos subsequentes. Os valores de ΔA são nulos depois do ciclo voltamétrico, indicando a reversibilidade química do processo de eletro-inserção iônica. Percebe-se também uma maior variação de absorbância para o filme LbL preparado em pH igual a 5, devido a uma maior inserção de íons lítio.

O perfil potenciodinâmico de dA/dt em 470 nm para os filmes LbL obtidos em pH igual a 7,5 e 5,0 são mostrados nas Figuras 12a e 12c, respectivamente. Nota-se que estes perfis são semelhantes aos respectivos voltamogramas, uma vez que a variação de absorbância segue a Lei de Beer-Lambert.

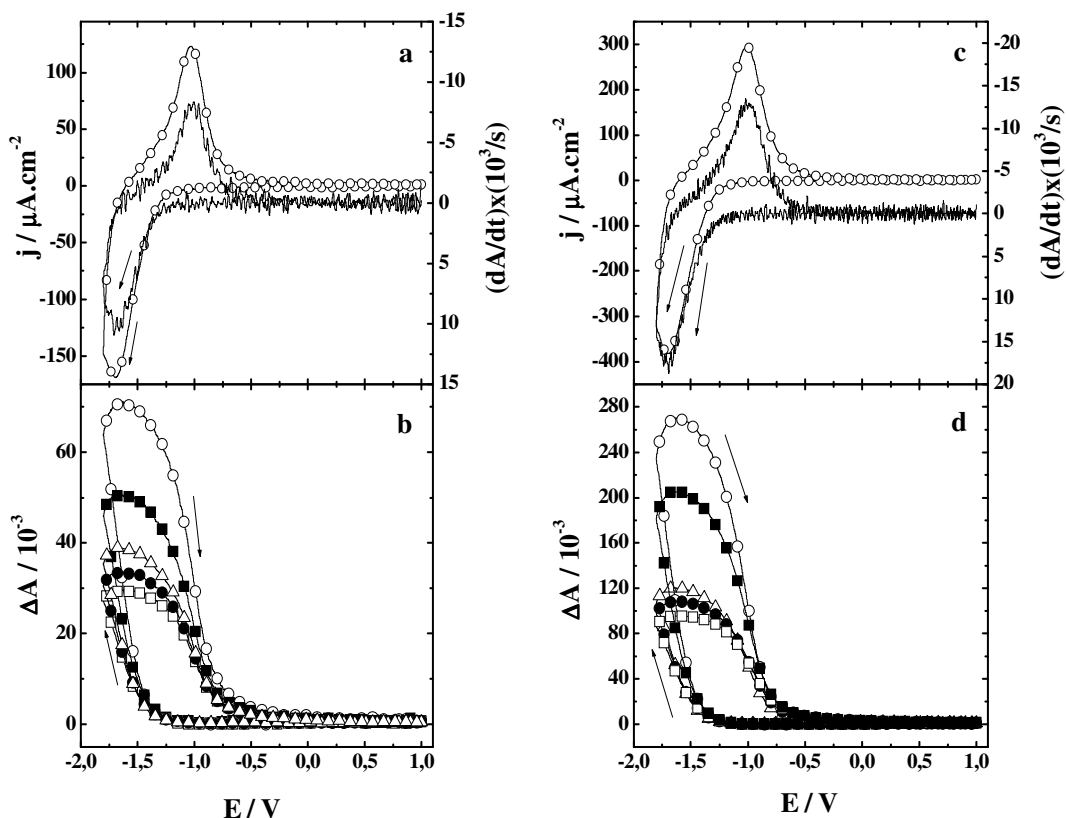


Figura 12. (a) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (b) variação da absorvância (ΔA) no filme LbL em $\text{pH} = 7,5$ para diferentes comprimentos de onda: (—○—) 470nm, (—△—) 525nm, (—■—) 590nm, (—●—) 623nm e (—□—) 660nm. (c) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (d) variação da absorvância (ΔA) no filme LbL em $\text{pH} = 5,0$ para diferentes comprimentos de onda: (—○—) 470nm, (—△—) 525nm, (—■—) 590nm, (—●—) 623nm e (—□—) 660nm.

As Figuras 13a e 13c mostram o perfil potenciodinâmico da densidade de corrente e dA/dt ($\lambda = 470 \text{ nm}$) para os filmes *dip-coating* obtidos em pH igual a 7,5 e 5,0, respectivamente, em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{CP}$ a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A variação de absorvância a 470 nm em função do potencial é mostrada nas Figuras 13b e 13d, respectivamente. Assim como observado para os filmes LbL, observa-se também efeitos semelhantes nas respostas eletroquímicas e electrocrômicas devido à variação de pH na preparação dos filmes *dip-coating*. Normalizando os valores de corrente pela espessura dos filmes e a carga inserida por unidade de volume, têm-se $5,14 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $56,8 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o filme obtido em pH

igual 7,5, respectivamente, e 10,85 A.cm⁻¹ e 73,8 C.cm⁻³ para o filme obtido em pH igual 5,0, respectivamente.

Nota-se que os valores de j e ΔA para os filmes *dip-coating* são menores quando comparados com os filmes LbL. Isto está associado à diferença de espessura entre os filmes e, conseqüentemente, a quantidade de sítios eletroativos. No entanto, como será mostrado a seguir, estas diferenças observadas estão também associadas à velocidade de difusão dos íons lítio e a quantidade de sítios disponíveis por unidade de volume nos filmes LbL e *dip-coating*.

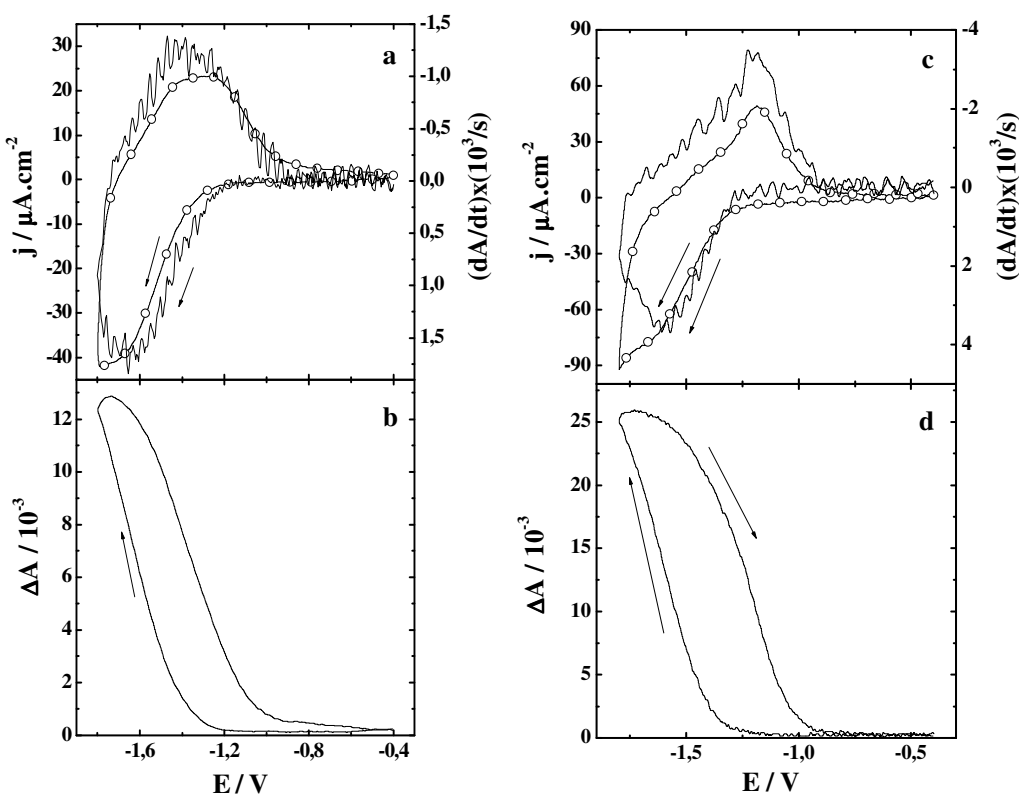


Figura 13. (a) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (b) variação da absorvância (ΔA) no filme *dip-coating* em pH = 7,5 para um comprimento de onda fixo em 470 nm. (c) Perfil potenciodinâmico da (—○—) densidade de corrente e do (—) dA/dt com a (d) variação da absorvância (ΔA) no filme *dip-coating* em pH = 5,0 para um comprimento de onda fixo em 470 nm.

Analisando o perfil potenciodinâmico de dA/dt em relação ao de j ($=dq/dt$) nas Figuras 13a e 13c, percebe-se que não há sobreposição dos picos de oxidação e redução, sugerindo

que os íons lítio que percorrem os caminhos com maior contribuição para a variação de absorvância difundem e migram mais rapidamente do que os outros íons lítio.

5.5 Cronoamperometria

Foram realizadas medidas cronoamperométricas dos filmes LbL e *dip-coating* a fim de se investigar o tempo de resposta eletroquímico e espectroeletroquímico sob um passo de potencial de -1,7 V (inserção dos íons lítio) durante 20 segundos e, em seguida, um potencial de 1,0 V durante 60 segundos (desinserção dos íons lítio). Este procedimento foi repetido até 1000 vezes para se investigar a estabilidade dos eletrodos, visando uma possível aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

A Figura 14 mostra os valores de carga e da variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme LbL preparado em pH = 7,5. Este gráfico mostra que a corrente de redução é acompanhada pelo aumento de absorvância em 470 nm, durante o intervalo de 20 segundos sob um potencial de -1,7 V. Depois, observa-se uma corrente de oxidação e uma diminuição da absorvância até o valor registrado no início do ciclo.

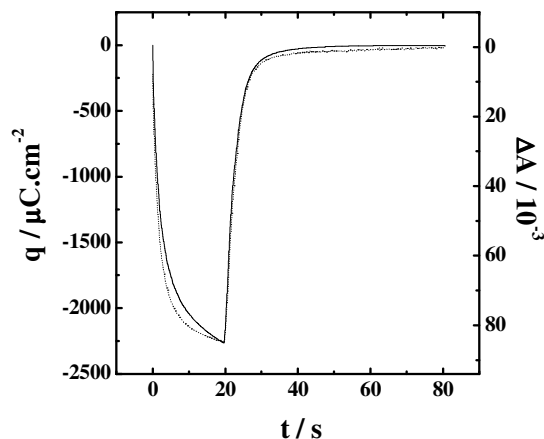


Figura 14. Gráfico dos valores de (—) carga e de (···) absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme LbL em pH = 7,5.

Figura 15 mostra a carga e a variação de absorvância, normalizadas pela carga e a variação de absorvância do décimo ciclo, respectivamente, em função do número de ciclos. Nota-se que os perfis de ambas as curvas são bastante similares, uma vez que a variação de absorvância está associada à inserção/desinserção de íons lítio. Percebe-se também que estes materiais apresentam uma baixa ciclabilidade, uma vez que a carga e a variação de absorvância depois de 900 ciclos correspondem a 10 % dos valores obtidos no décimo ciclo.

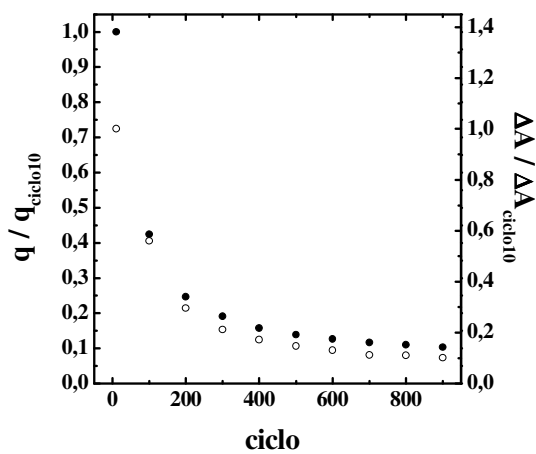


Figura 15. Gráfico dos valores de (●) carga e da (○) variação de absorvância, normalizados pelos respectivos valores do décimo ciclo, em função do número de ciclos para o filme LbL em pH = 7,5.

A Figura 16 mostra os valores de carga e da variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* preparado em $\text{pH} = 7,5$. A corrente (27 A.cm^{-1}) e a carga inserida (86 C.cm^{-3}) normalizada pela espessura e pelo volume, respectivamente, foram menores do que para o filme LbL (106 A.cm^{-1} e 224 C.cm^{-3}), como observado nos voltamogramas cíclicos. Ainda, diferentemente do perfil cronoamperométrico do filme LbL, observa-se que a variação de absorvância aumenta mais rapidamente do que a carga de redução. Como a perturbação, devido ao passo de potencial, é bem maior do que àquela na voltametria cíclica, pode-se observar mais claramente que a velocidade da frente de onda colorida é maior do que a corrente elétrica, a qual não está associada apenas ao transporte de íons lítio que percorrem sítios electrocrômicos, mas ao fluxo total de íons lítio que difundem e migram no interior do filme.

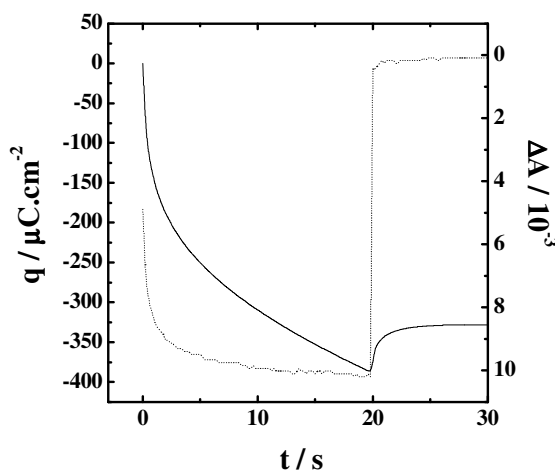


Figura 16. Gráfico dos valores de (—) carga e da (⋯) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* em $\text{pH} = 7,5$.

As Figuras 17 e 18 mostram a carga e a variação de absorvância em função do tempo, e os valores normalizados pela carga e a variação de absorvância do décimo ciclo, respectivamente para o décimo ciclo do filme LbL preparado em $\text{pH} = 5,0$. Nota-se que a corrente e a variação de absorvância é superior ao preparado em pH igual a 7,5, como também observado nos voltamogramas cíclicos. A corrente e a

carga inserida normalizada pela espessura e pelo volume, foi 163 A.cm^{-1} e 453 mC.cm^{-3} , respectivamente. Percebe-se também que estes materiais apresentam uma maior ciclabilidade, uma vez que a carga e a variação de absorvância, depois de 1000 ciclos, correspondem a, aproximadamente, 30 % e 40 % dos valores obtidos no décimo ciclo, respectivamente.

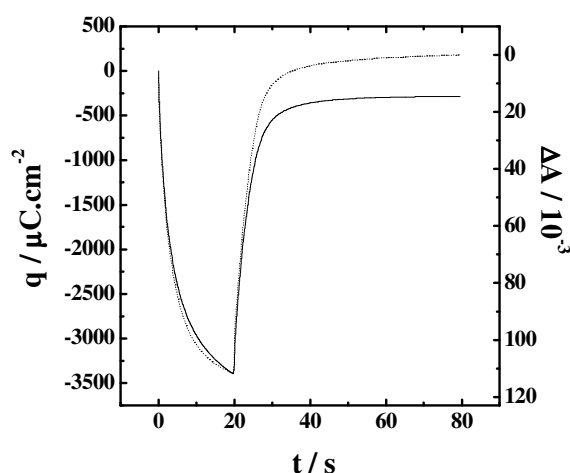


Figura 17. Gráfico dos valores de (—) carga e da (···) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme LbL em pH = 5,0.

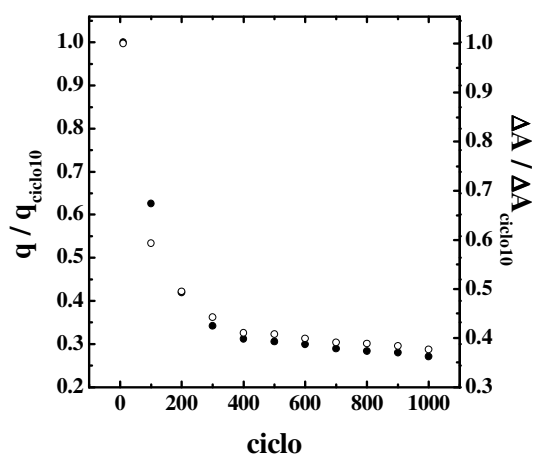


Figura 18. Gráfico dos valores de (●) carga e da (○) variação de absorvância, normalizados pelos respectivos valores do décimo ciclo, em função do número de ciclos para o filme LbL em pH = 5,0.

Figura 19 mostra os valores de carga e da variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* preparado em pH = 5,0. Como também

verificado acima para os filmes obtidos em pH igual 7,5, a corrente (114 A.cm^{-1}) e a carga inserida (142 C.cm^{-3}) normalizada pela espessura e pelo volume, respectivamente, foram menores do que para o filme LbL preparados em pH igual a 5,0. Uma maior velocidade da frente de onda colorida em comparação à corrente também é claramente observada.

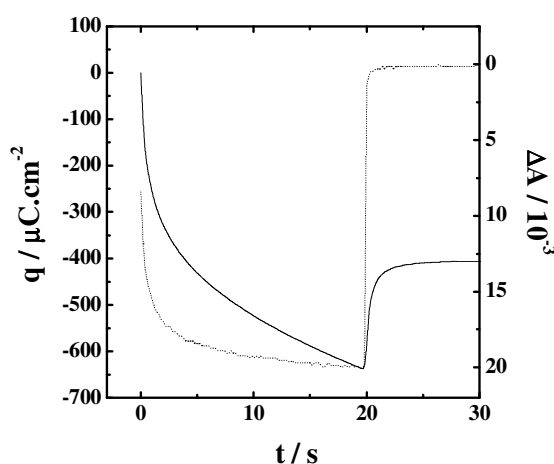


Figura 19. Gráfico dos valores de (—) carga e da (---) variação de absorvância em função do tempo para o décimo ciclo do filme *dip-coating* em pH = 5,0.

5.6 Microbalança a cristal de quartzo

Os resultados de EQCM apresentados nas Figuras abaixo permitiram uma determinação quantitativa das espécies químicas intercaladas/desintercaladas durante o processo redox. Considerando o excesso de carga negativa nos átomos de oxigênio do niobato lamelar, a participação de ânions no mecanismo de compensação de carga é termodinamicamente inviável. Assim, a variação de massa nestes eletrodos, durante o processo de redução e oxidação, é atribuída apenas à quantidade de íons lítio e moléculas de solvente que intercalam e desintercalam do filme.

Considerando o balanço de massa global,

$$\Delta m = M_{\text{Li}} n_{\text{Li}^+} + M_{\text{CP}} n_{\text{CP}}$$

e a relação entre a carga inserida (q) e o número de mols de íons lítio (n_{Li^+}),

$$q = -F \cdot n_{\text{Li}^+}$$

pode-se determinar a quantidade de moléculas de solvente intercalada/desintercalada das matrizes hospedeiras durante o processo de entrada/saída de íons lítio, conforme a equação abaixo [74]:

$$n_{\text{CP}} = \frac{\Delta m}{M_{\text{CP}}} + \frac{M_{\text{Li}}}{M_{\text{CP}}} \frac{q}{F} \quad (14)$$

onde M_{Li} é a massa molar do íon lítio, M_{CP} e n_{CP} são a massa molar e o número de mols das moléculas de carbonato de propileno, e F é a constante de Faraday.

A Figuras 20a e 20b mostram a variação da carga e a variação de massa em função do tempo para o filme *casting* preparado em $\text{pH} = 7,5$. Estes resultados foram obtidos durante uma voltametria cíclica sob uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os primeiros 30 segundos correspondem à varredura negativa de potencial, e os outros 30 segundos à varredura positiva de potencial. A partir dos dados de variação de massa e carga, a quantidade de mols de Li^+ (n_{Li^+}) e de moléculas de CP (n_{CP}) que intercalaram/desintercalaram em função do tempo foram determinadas, de acordo com a Equação 14, como mostra a Figura 20c. Pode-se observar que, quando os íons lítio intercalam no óxido (valores positivos de n_{Li^+}), há uma expulsão de moléculas do solvente (valores negativos de n_{CP}). Provavelmente, a inserção de íons lítio favorece a blindagem entre as forças repulsivas devido às cargas parcialmente negativas dos átomos de oxigênio do niobato, contraindo as lamelas e promovendo a expulsão das moléculas do solvente.

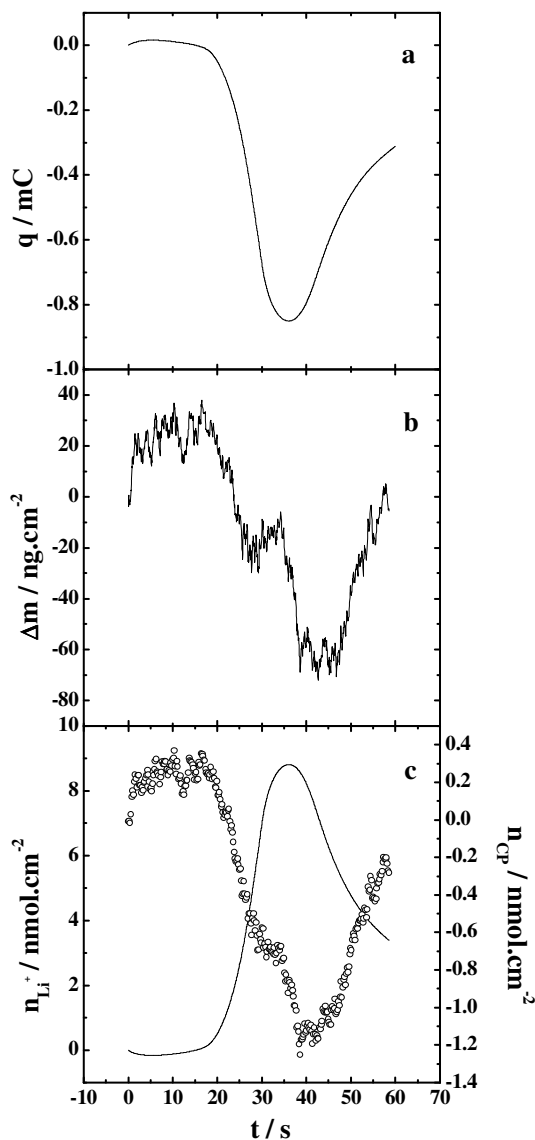


Figura 20. Gráfico da (a) carga, da (b) variação de massa e da (c) variação do número de (—) mols de Li^+ (o) e solvente em função do tempo para o filme *casting* em $\text{pH} = 7,5$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Figura 21 mostra (a) a variação da carga, (b) a variação de massa em função e (c) a quantidade de n_{Li^+} e de n_{CP} que intercalaram/desintercalaram em função do tempo, para o filme *casting* preparado em $\text{pH} = 5,0$ durante a voltametria cíclica sob uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Neste caso, percebe-se comportamento similar à Figura 20c, exceto pela maior quantidade de moléculas de carbonato de propileno que intercalam e desintercalam do filme, indicando a influência do pH na preparação dos filmes no mecanismo de compensação de cargas.

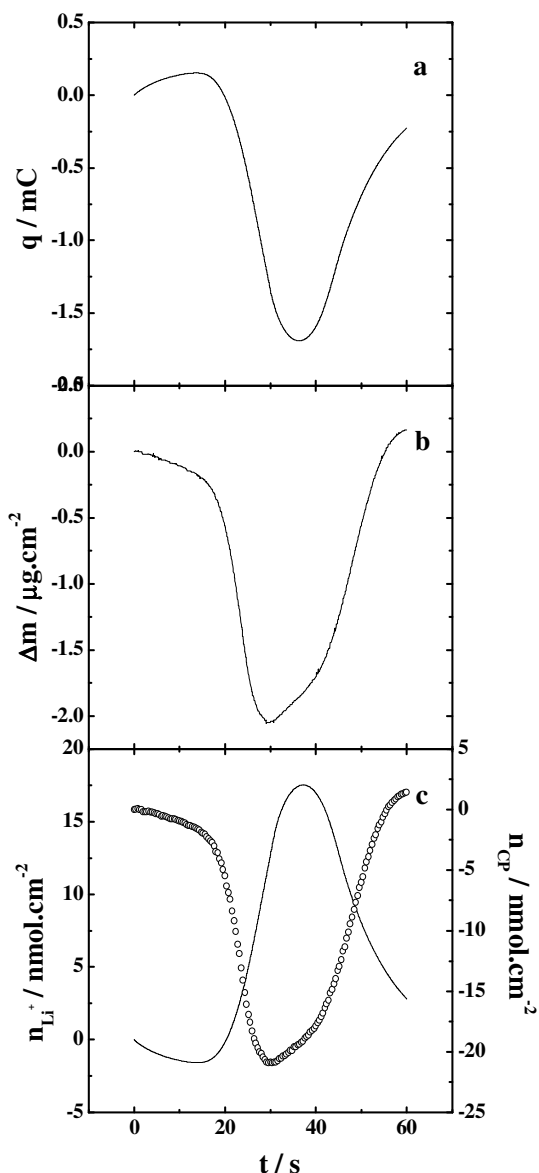


Figura 21. Gráfico da (a) carga, da (b) variação de massa e da (c) variação do número de (—) mols de Li^+ e (\circ) solvente em função do tempo para o filme *casting* em $\text{pH} = 5,0$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

5.7 Difusão iônica e óptica

As Figuras 22a e 22b mostram as voltametrias cíclicas e as variações de absorbância do filme LbL de 10 bicamadas, obtidos em $\text{pH} = 7,5$, para diferentes velocidades de varredura. Estas Figuras foram obtidas usando velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV.s^{-1} . Os perfis voltamétricos mostram a dependência da velocidade de varredura,

com ligeiros desvios dos picos de corrente e do potencial correspondente ao máximo ΔA . Estes desvios estão relacionados à lenta difusão de íons lítio dentro do material. Apesar da pequena espessura do filme LbL, o pico de corrente é deslocado quando a velocidade de varredura é aumentada. A diminuição de ΔA com o aumento da velocidade de varredura está associado com a quantidade de Nb(IV) e de íons lítio inseridos, os quais compensam a carga eletrônica injetada dentro da matriz automontada.

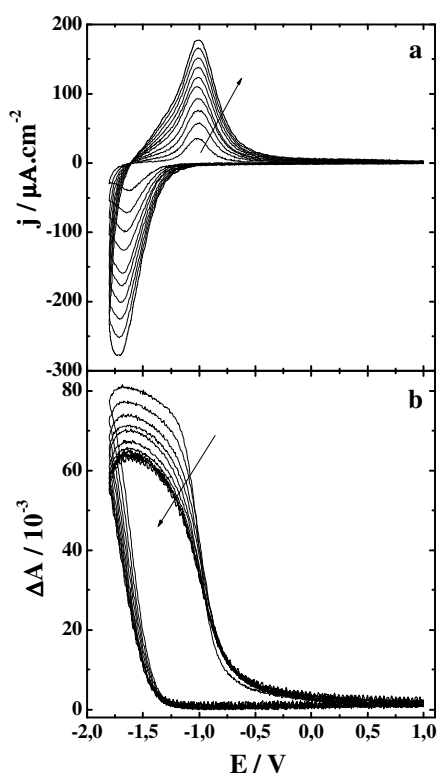


Figura 22. Perfil potenciodinâmico do filme LbL em pH = 7,5 para (a) diferentes velocidades de varredura de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e (b) medidas de ΔA com o comprimento de onda fixado em 470 nm. A direção das setas indica o aumento da velocidade de varredura e do ΔA , respectivamente.

A Figura 23 mostra como $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ (carga normalizada para diferentes velocidades de varredura com respeito à carga a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e $\Delta A/\Delta A_{v=20 \text{ mV/s}}$ (ΔA normalizado para diferentes velocidades de varredura com respeito a ΔA a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) variam com a velocidade de varredura. Observa-se que o perfil de ambas as curvas é similar, uma vez que a variação de

absorbância está associada à inserção/desinserção de íons lítio (redução/oxidação dos íons nióbio). Contudo, é observado que os valores de $\Delta A/\Delta A_{v=20 \text{ mV/s}}$ aumentam ligeiramente em comparação com $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ para altas velocidades de varredura. Isto está atribuído ao pequeno aumento da absorvidade como uma função da velocidade de varredura devido à mudança do ambiente químico durante a inserção do íon lítio, como discutido anteriormente. A variação de absorbância e a carga injetada diminuem de $75,8 \times 10^{-3}$ e $1,17 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para $62,1 \times 10^{-3}$ e $0,82 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $90 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores indicam que os íons lítio alcançam os sítios internos do filme LbL, e não apenas os sítios superficiais.

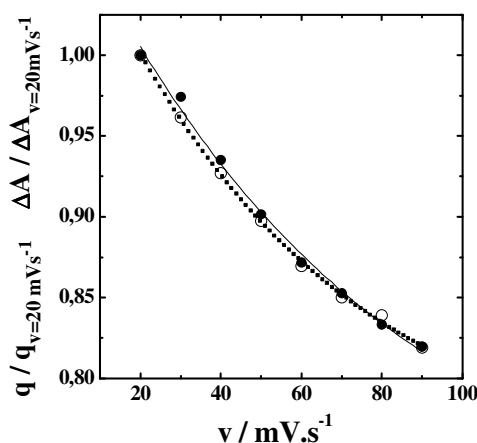


Figura 23. Gráfico do filme LbL em $\text{pH} = 7,5$ com os valores de (—●—) $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ e (···○···) $\Delta A/\Delta A_{v=20 \text{ mV/s}}$, ambos normalizados à uma velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A razão $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ como uma função da velocidade de varredura foi ajustada com uma função exponencial empírica $0,69273 + 0,4072 \cdot \exp(-v/75,59002)$. Extrapolando a curva para uma velocidade de varredura infinita, o valor de $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ é $0,69$. A carga associada com os sítios externos ($q_{v \rightarrow \infty}$), que foi de $0,81 \text{ mC}$, pode ser estimada quando o valor de $q/q_{v=20 \text{ mV/s}}$ é multiplicado por $q_{v=20 \text{ mV/s}}$. De fato, como a mobilidade eletrônica é muito maior que no caso dos íons lítio, estes íons só podem acessar os sítios externos à uma velocidade de varredura alta. Ajustando a razão $\Delta A/\Delta A_{v=20 \text{ mV/s}}$ vs. velocidade de varredura com uma função

exponencial empírica $0,74328 + 0,36408 \cdot \exp(-v/57,93364)$, o valor de ΔA ($= 56,3 \times 10^{-3}$) também pode ser determinado quando a velocidade de varredura tende ao infinito. Portanto, a eficiência eletrocromática ($\eta = \Delta A/q$) e a absorvidade molar ($\epsilon = F \cdot \eta$) aumentam de $64,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ e $6,54 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para $69,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ e $6,70 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, quando a velocidade de varredura tende ao infinito.

A Figura 24 mostra a variação da absorbância em função da carga em 470 nm para o filme LbL em $\text{pH} = 7,5$ obtida em diferentes velocidades de varredura. É interessante observar que o coeficiente angular destas curvas muda ligeiramente para velocidades maiores que $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Isto está atribuído as mudanças nas transições eletrônicas d-d dos sítios Nb(IV), devido às mudanças no ambiente químico associadas ao aumento do gradiente de concentração de íons lítio no filme para velocidades de varredura maiores. Sabendo-se que elétrons e íons lítio são simultaneamente transportados dentro da matriz de inserção sob o gradiente de concentração formado, para manter a eletroneutralidade, a variação de absorbância em função do tempo pode ser empregada para investigar a frente de onda de cor que acompanha a difusão de íons lítio nos caminhos eletrocromáticos dentro das matrizes de inserção, conforme mostrada na Equação 10.

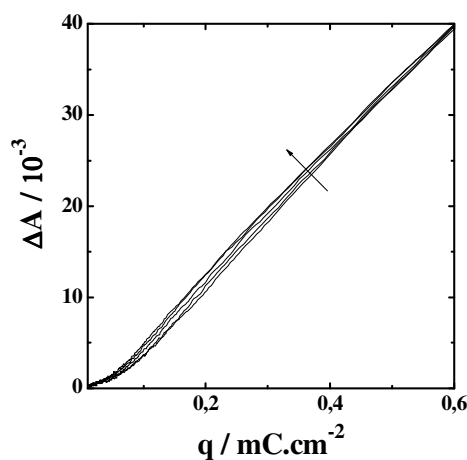


Figura 24. Variação da absorbância em função da carga para velocidades de varredura que variam de 10 a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em um comprimento de onda fixo de 470 nm.

Como a absorvidade molar varia em função da velocidade de varredura, foi usado o modelo mostrado na seção teórica para determinar os valores de D_{Li} e D_{op} para os filmes LbL e *dip-coating*, com base nos dados mostrados nas Figuras 25a-f. Foram aplicados vários pulsos de $15 \mu A.cm^{-2}$, sendo registrado o potencial e a variação de absorbância em um comprimento de onda fixo de 470 nm. As Figuras 25a e 25d mostram a variação do potencial em função da raiz do tempo durante cada pulso de corrente para os filmes LbL e *dip-coating* obtidos em $pH = 7,5$, respectivamente. Pode-se observar uma variação linear destas curvas em certos intervalos de tempo, a qual está associada apenas com a difusão semi-infinita de íons lítio dentro da matriz hospedeira. Esta informação é importante, pois as Equações 10 e 11 envolvem apenas o processo de difusão iônica, desconsiderando assim os efeitos de carregamento da dupla camada elétrica, resistência de transferência de carga e do eletrólito [75].

A inclinação $dE/dt^{0,5}$ para as várias quantidades de íons lítio anteriormente inseridas dentro dos filmes LbL e *dip-coating* foi determinada e usada para calcular os valores D_{Li} , de acordo com a Equação 11. Neste caso, ainda é necessário determinar a inclinação dE/dq , o qual é obtida das condições de estado estacionário (Figuras 25b e 25e). As Figuras 25c e 25f mostram a variação da absorbância em função do tempo durante os pulsos de corrente. Observa-se que a inclinação $d(\Delta A)/dt$ aumenta em função da quantidade íons lítio anteriormente inseridos dentro do filme LbL, indicando um aumento da absorvidade devido a mudança do ambiente químico, o qual está associada ao acúmulo de íons lítio próximo à interface filme/solução eletrolítica. O intervalo de tempo usado para determinar os valores de D_{op} utilizando a Equação 10, corresponde aos mesmos intervalos de tempo usados nas Figuras 25a e 25d (filme LbL e *dip-coating*, respectivamente). Isto garante que a difusão semi-infinita de íons lítio esteja envolvida nas variações de absorbância, conforme modelo mostrado acima. O valor $d\Delta A/dq$, também incluído na Equação 10 para o cálculo dos valores

de D_{op} , foi obtido da variação de absorvância em função da carga durante a voltametria cíclica a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o qual é similar a do estado estacionário.

Estes mesmos procedimentos foram realizados para determinar os valores de D_{Li} e D_{op} para os filmes LbL e *dip-coating* obtidos em pH igual a 5 (Figura 26a-f).

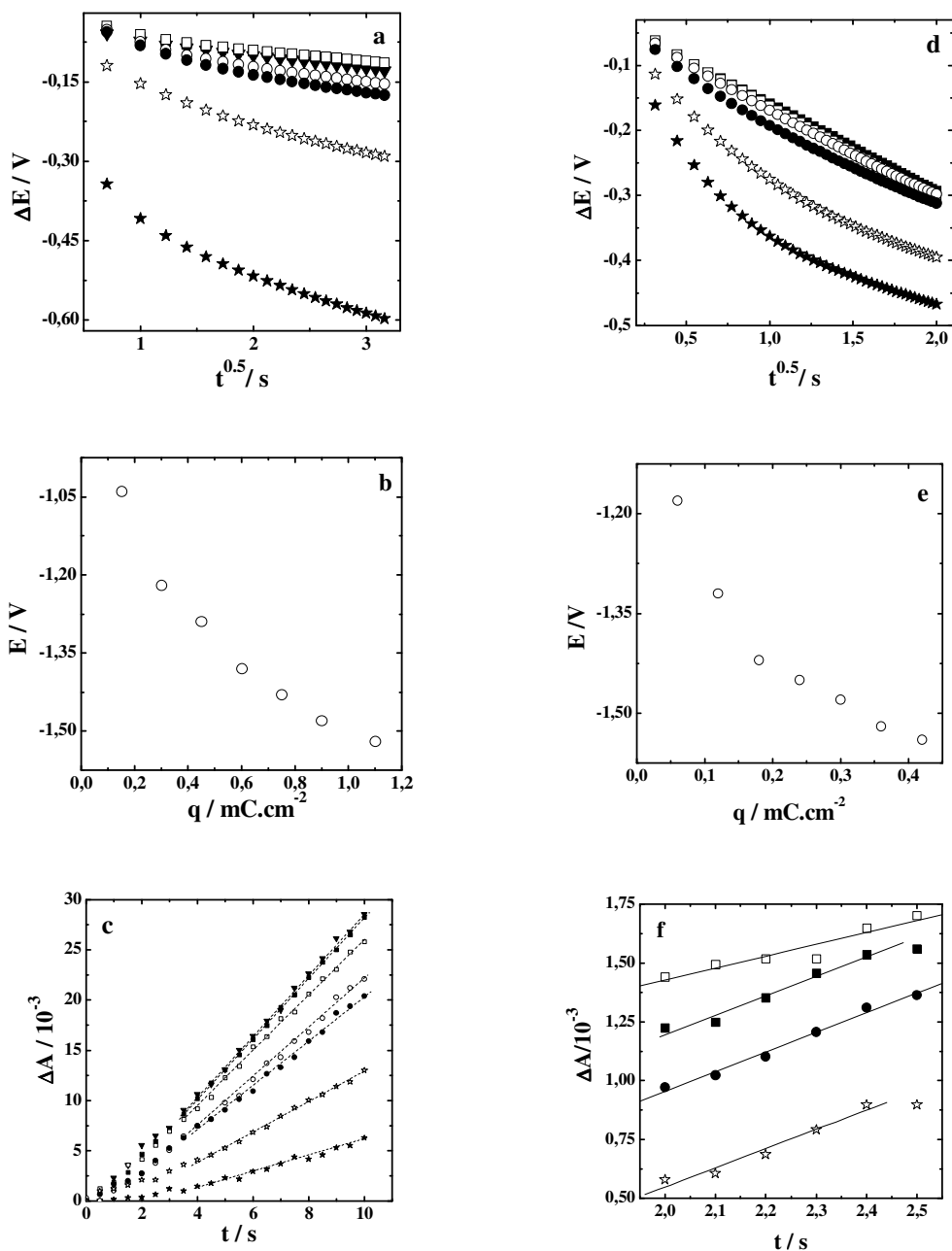


Figura 25. Gráficos de (a) variação do potencial em função da raiz do tempo, (b) variação do potencial em função da carga e (c) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme LbL obtido em pH = 7,5. Gráficos de (d) variação do potencial em função da raiz do tempo, (e) variação do potencial em função da carga e (f) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme *dip-coating* obtido em pH = 7,5.

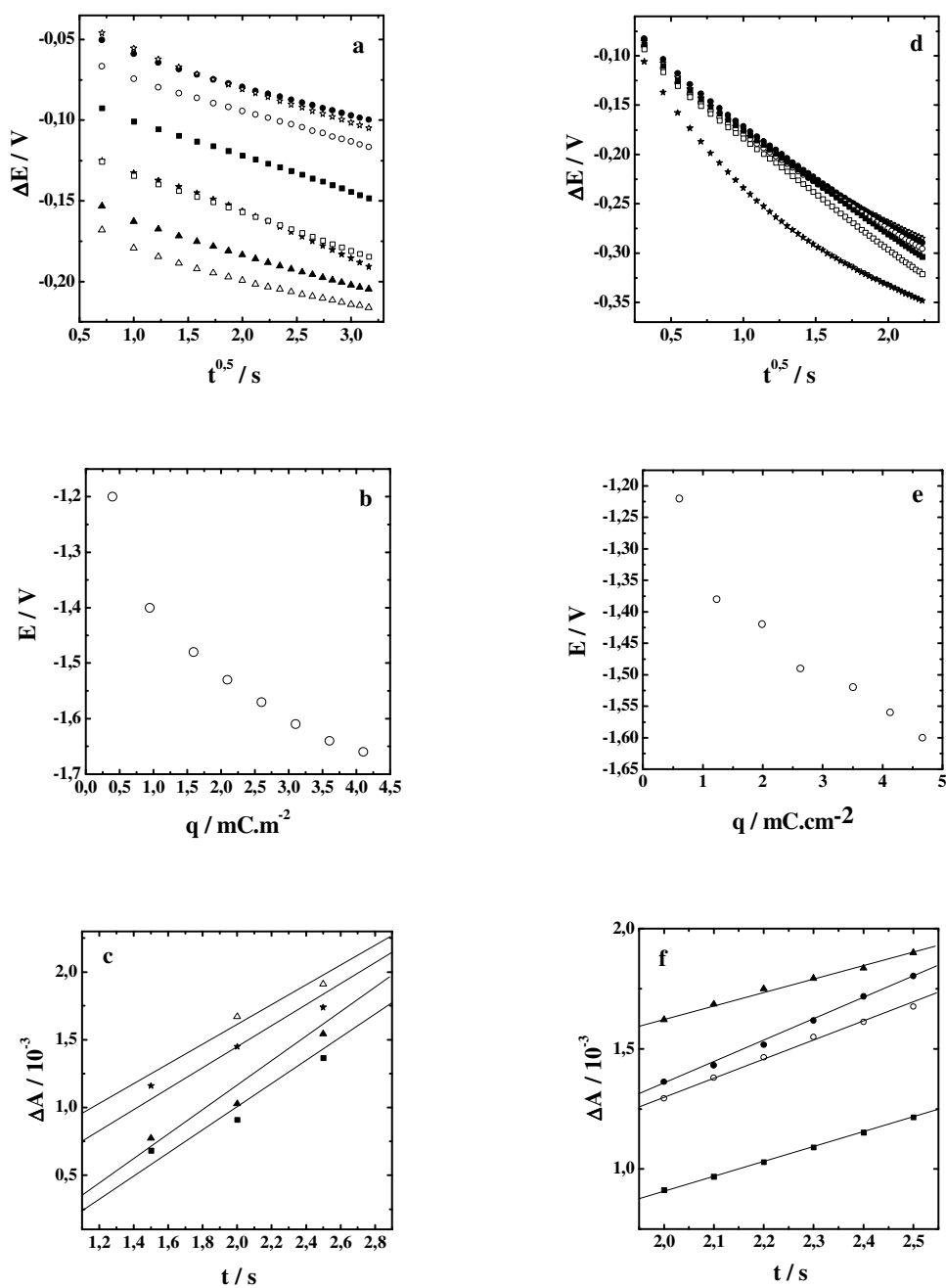


Figura 26. Gráficos de (a) variação do potencial em função da raiz do tempo, (b) variação do potencial em função da carga e (c) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme LbL obtido em $pH = 5,0$. Gráficos de (d) variação do potencial em função da raiz do tempo, (e) variação do potencial em função da carga e (f) variação da absorbância em função do tempo para o cálculo dos valores de D_{Li} e D_{op} para o filme *dip-coating* obtido em $pH = 5,0$.

A Figura 27 mostra os valores de D_{Li} , D_{ki} e D_{op} em função da carga injetada para os filmes LbL e *dip-coating*, obtidos em $pH = 7,5$. Nota-se que os valores de D_{Li} para ambos os

filmes diminuem quando a carga injetada aumenta, devido às interações entre os íons lítio. Este comportamento já foi observado para outros eletrodos de inserção de íons lítio [76]. Pode-se também observar que os valores de D_{Li} para o filme LbL são maiores quando comparados com o do filme *dip-coating*. Provavelmente, a presença de PAH é responsável pelo aumento da mobilidade do íon lítio. O contato íntimo entre o PAH e o niobato pode blindar parcialmente as interações entre os íons lítio e átomos de oxigênio, aumentando a mobilidade iônica [77]. Os valores de D_{ki} foram calculados conforme a Equação 12 para várias quantidades de íons lítio anteriormente inseridas (Figura 25b), e eles são cerca de 10 vezes menores que os valores de D_{Li} . Estes resultados confirmam o aumento na velocidade de transporte do íon lítio dentro da estrutura automontada de $K_2Nb_6O_{17}^{2-}/PAH$.

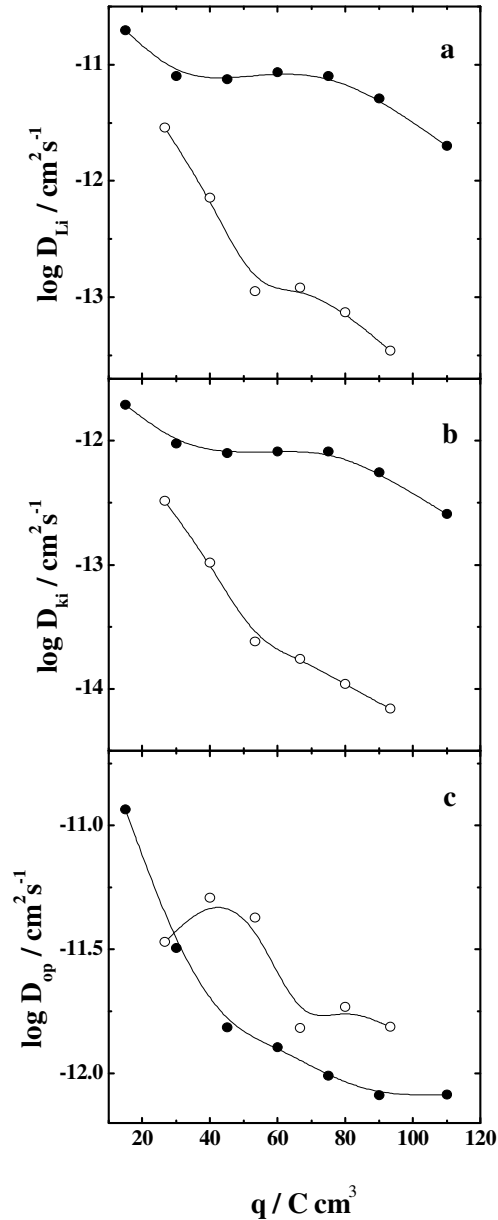


Figura 27. Gráfico de (a) D_{Li} , (b) D_{ki} , e D_{op} em função da carga injetada para os filmes (●) $K_2Nb_6O_{17}^{2-}/PAH$ com 10 bicamadas e (○) $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas, ambos obtidos em $pH = 7,5$.

A Figura 28 mostra os valores de D_{Li} , D_{ki} e D_{op} em função da carga injetada para os filmes LbL e *dip-coating*, obtidos em $pH = 5,0$. Observa-se uma diminuição dos valores de D_{Li} para ambos os filmes quando a carga injetada aumenta. Além disto, notou-se que os valores de D_{Li} e D_{ki} para o filme LbL são maiores do que aqueles para o filme *dip-coating*.

Estas diferenças são atribuídas aos mesmos fatores citados anteriormente para os filmes obtidos em pH igual a 7,5.

Observa-se também que os valores de D_{Li} e D_{op} são uma ordem de magnitude maiores do que aqueles para os filmes obtido em pH mais baixo. Além disto, nota-se que os valores de D_{op} aumentam em função da carga inserida. Provavelmente, a diferença entre os resultados mostrados nas Figuras 27 e 28 se deve as mudanças estruturais provocadas pela diminuição do pH do meio [66] e/ou maior quantidade de moléculas de solvente na matriz hospedeira.

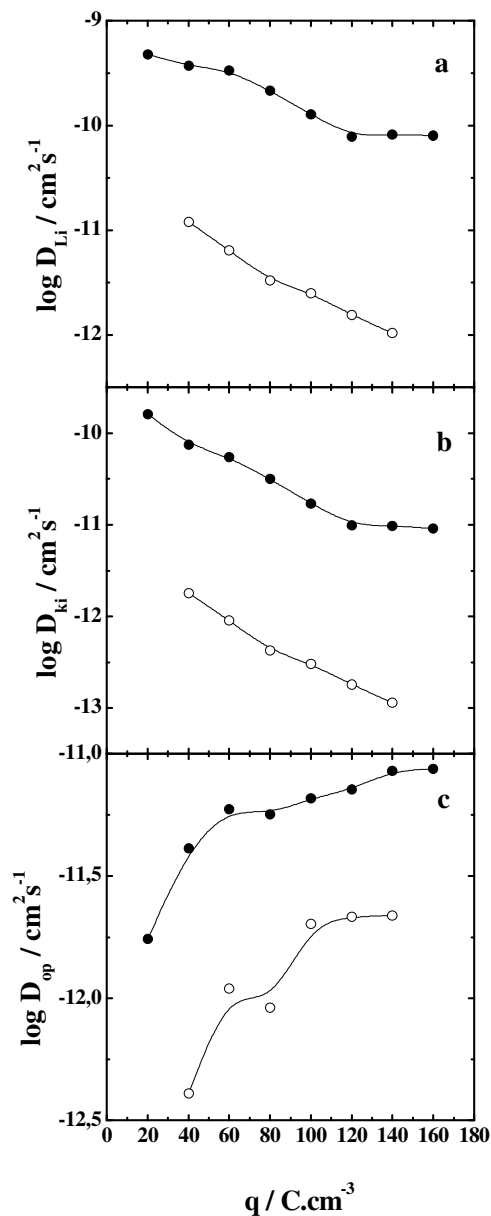


Figura 28. Gráfico de (a) D_{Li} , (b) D_{ki} , e D_{op} em função da carga injetada para os filmes (●) $K_2Nb_6O_{17}^{2-}/PAH$ com 10 bicamadas e (○) $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com 10 camadas, ambos obtidos em $pH = 5,0$.

Finalmente, verifica-se que os valores de D_{op} são maiores do que os de D_{Li} para os filmes *dip-coating*, independente do pH em que estes materiais são preparados. Assim, a velocidade da frente de onda colorida é maior do que o fluxo total de íons lítio para estes eletrodos *dip-coating*. Isto está de acordo com o que já foi discutido nas Figuras 13a e 13c. Comparando com os valores de dq/dt e de dA/dt , pode-se sugerir que a presença de PAH na

estrutura automontada contribui para o aumento e para a diminuição da mobilidade dos íons lítio que percorrem caminhos com baixa e alta contribuição para a variação de absorbância em 470 nm, respectivamente.

6. CONCLUSÕES

Os filmes de hexaniobato obtidos pelos métodos *dip-coating* e *layer-by-layer* em pH igual a 7,5 e 5,0 foram visualmente homogêneos e apresentaram um alto controle de espessura. Verificou-se que a morfologia destes materiais é similar, indicando que as diferenças nas propriedades eletroquímicas e espectroeletroquímicas investigadas neste trabalho não estão associadas às propriedades superficiais, mas à difusão iônica e a quantidade de sítios eletroativos disponíveis no interior das matrizes hospedeiras durante a eletro-inserção de íons lítio.

Os filmes LbL apresentaram uma maior capacidade de carga, provavelmente associada a uma maior velocidade difusional dos íons lítio devido à presença do PAH, blindando parcialmente às interações entre os íons lítio e os átomos de oxigênio do niobato. Por outro lado, foi observada uma maior capacidade de armazenamento destes íons para o filme LbL preparado em pH igual a 5, atribuído a uma maior exposição de sítios eletroativos no seu interior, devido às variações morfológicas, as quais dependem do pH das dispersões coloidais precursoras. Esta mesma observação também foi observada para os valores de carga normalizada pelo volume dos filmes preparados pelo método *dip-coating*.

Estes materiais apresentaram uma variação absorção na região visível do espectroeletromagnético durante a eletro-inserção dos íons lítio. Observou-se uma maior variação de cor na luz azul do espectro visível ($\lambda = 470$ nm), cuja eficiência eletrocromica os tornam possíveis candidatos para aplicação em dispositivos eletrocromicos. No entanto, outras propriedades ainda precisam ser investigadas para a sua aplicação nestes dispositivos.

Visando o estudo fundamental sobre propriedades eletroquímicas e espectroeletroquímicas, o método desenvolvido neste trabalho permitiu avaliar a velocidade da frente de onda colorida, a partir da determinação do coeficiente de difusão óptico. Baseado

nos valores de D_{Li} e D_{op} , pôde-se compreender melhor o perfil potenciodinâmico e cronoamperométrico da corrente e da variação de absorbância associada à intercalação de íons lítio em matrizes constituídas de partículas coloidais de niobato lamelar.

7. BIBLIOGRAFIA

1. C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 60 (2000) 201.
2. P. R. Somani, S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 117.
3. R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* 27 (2006) 2.
4. C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 91 (2007) 1529.
5. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. VCH, Weinheim (1995).
6. D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783.
7. A. Michaelis, H. Berneth, D. Haarer, S. Kostromine, R. Neigl, R. Schmidt, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1825.
8. C. M. Lampert, *Sol. Ener. Mater.* 11 (1984) 7.
9. A. Donnadieu, *Mater. Sci. Eng.* 3 (1989) 185.
10. S. C. de Oliveira, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, *Quim. Nova* 23 (2000) 79.
11. J. R. Platt, *J. Chem. Phys* 34 (1961) 862.
12. A. A. Argun, P. -H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4401.
13. M. V. Jain, H. Yochum, H. Wang, R. Montazami, M. A. V. Hurtado, A. M. -Galván, H. W. Gibson, J. R. Heflin, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 150.
14. E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5427.
15. S. K. Deb, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 92 (2008) 245.
16. J. G. Zhang, C. E. Tracy, D. K. Benson, S. K. Deb, *J. Mater. Res.* 10 (1993) 2649.
17. L. H. M. Krings, W. Talen, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 54 (1998) 35.
18. N. A. Galiote, F. Huguenin, *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 14911.

19. F. Huguenin, E. R. Gonzalez, O. N. Oliveira Jr., *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 12838.
20. J. Livage, G. Guzman, *Solid State Ionics* 84 (1996) 205.
21. E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. Azens, *Thin Solid Films* 496 (2006) 30.
22. N. S. Gaikwad, G. Waldner, A. Brüger, A. Belaidi, S. M. Chaqour, M. N. -Spallart, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 411.
23. A. K. Srivastava, M. Deepa, S. Singh, R. Kishore, S. A. Agnihotry, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1162.
24. J. G. -Canadas, F. F. -Santiago, I. Porqueras, C. Person, J. Bisquert, G. G. -Belmonte, *Solid State Ionics* 175 (2004) 522.
25. P. R. Bueno, C. Gabrielli, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5533.
26. A. Georg, A. Georg, W. Graf, V. Wittwer, *Vacuum* 82 (2008) 730.
27. H. Yang, F. Shang, L. Gao, H. Han, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5553.
28. A. Wolcott, T. R. Kuykendall, W. Chen, S. Chen, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25288.
29. C. -C. Liao, F. -R. Chen, J. -J. Kai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1282.
30. J. Scarminio, A. Lourenço, A. Gorenstein, *Thin Solid Films* 302 (1997) 66.
31. J. Livage, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 935.
32. O. Harizanov, A. Harizanov, *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 63 (2000) 185.
33. S. Heusing, D. -L. Sun, J. O. -Anaya, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* 502 (2006) 240.
34. http://www.brasilwiki.com.br/noticia.php?id_noticia=4354
35. B. Reichmann, A. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 241.
36. M. A. B. Gomes, L. O. S. Bulhões, S. C. de Castro, A. J. Damião, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3067.

37. C. O. Avellaneda, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, *Quím. Nova* 21 (1998) 365.
38. E. Pehlivan, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 317.
39. S. L. A. Maranhão, R. M. Torresi, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 257
40. R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure Appl. Chem* 71 (1999) 2368.
41. W. S. Cardoso, Y. Gushikem, *Quim. Nova* 28 (2005) 723.
42. K. Nassau, J. W. Shiever J. L. Bernstein, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 348.
43. M. Gasperin, M. T. Bihan, *J. Solid. State Chem.* 43 (1982) 346.
44. M. Armand, J. -M. Tarascon, *Nature* 451 (2008) 652.
45. M. A. Bizeto, F. P. Christino, M. F. M. Tavares, V. R. L. Constantino, *Quim. Nova* 29 (2006) 1215.
46. M. A. Bizeto, A. L. Shiguihara, V. R. L. Constantino, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2516.
47. S. W. Keller, H.-N. Kim, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 8817.
48. G. Alberti, C. Dionigi, E. Giontella, S. M.-Mascaros, R. Vivani, *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 27.
49. N. Miyamoto, T. Nakato, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1267.
50. R. Abe, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1647.
51. M. Fang, C. H. Kim, G. B. Saupe, H.-N. Kim, C. C. Waraksa, T. Miwa, A. Fujishima, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1526.
52. H. -N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1414.
53. D. M. Kaschak, J. T. Lean, C. C. Waraksa, G. B. Saupe, H. Usami, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3435.
54. R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2179.

55. T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 9 (1997) 602.
56. A. R. Rezende, M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino, F. Huguenin, *J. Phys. Chem C* 113 (2009) 10868.
57. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969.
58. F. Croce, B. Scrosati, *Annals New York Acad. Sci.* 8 (2003) 194.
59. L. J. Fu, H. Liu, H. P. Zhang, C. Li, T. Zhang, Y. P. Wu, R. Holze, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1.
60. E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, T. Sakai, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2749.
61. E. B. -Lami, *J. Nanosci. Nanotech.* 2 (2002) 1.
62. K. G. Sharp, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1243.
63. F. Huguenin, R. M. Torresi, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 2202.
64. F. van Driel, F. Decker, F. Simone, A. Pennisi, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 125.
65. W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569.
66. M. A. Bizeto, W. A. Alves, C. A. S. Barbosa, A. M. D. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6214.
67. M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1731.
68. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 29.
69. M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 212.
70. P. Bruce, C. A. Vincent, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 43.
71. R. M. V. Alves, S. B. M. Jaime, M. P. Gonçalves, P. W. Suzuki, *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* 29 (2008) 167.
72. A. Furube, T. Shiozawa, A. Ishikawa, A. Wada, C. Hirose, K. Domen, *Chem. Phys.* 285 (2002) 31.
73. V. R. L. Constantino, M. A. Bizeto, H. F. J. Brito, *Alloys Compd.* 278 (1998) 142.

74. G. Maia, R. M. Torresi, E. A. Ticianelli, F. C. Nart , J. Phys. Chem. 100 (1996) 15910.
75. C. Montella, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 66.
76. N. A. Galiote, A. J. F. Carvalho, F. Huguenin, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24616.
77. F. Huguenin, R. M. Torresi, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2202.

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](#)