



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologias
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO E TERMOANALÍTICO DA
ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA EM MEIOS POLIMÉRICOS
PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO**

Márcio Roberto da Silva Oliveira

Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Campo Grande – 2007



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologias
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO E TERMOANALÍTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA EM MEIOS POLIMÉRICOS PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO

Márcio Roberto da Silva Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-química).

Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Campo Grande – 2007

*Dedicado ao professor
Fernando (Bahiano) pelo
incentivo e companheirismo.*

*Vai lá menino
mostra o que o mestre ensinou
mostra que arrancaram a planta
mas a semente brotou
e se for bem cultivada
vai gerar frutos e bela flor*

*(Ladainha em homenagem ao
Mestre Pastinha. 1889-1981)*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Silvio César de Oliveira pela orientação e amizade.

À Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-graduação - PROPP/UFMS pela irrestrita colaboração nas várias fases do projeto.

Aos pesquisadores do grupo de Eletroquímica do Pantanal pela recepção no laboratório LP-5.

Aos Alunos de IC Dante Alighieri Alves de Mello, Sandra da Silva Marqueti e Renan Gustavo Coelho de Souza dos Reis pela convivência e solidariedade.

À inestimável colaboração dos professores Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UCDB), Pablo Fiorito (UFABC), Jose Renato Jurkevicz Delben (DFI-UFMS), Angela Antonia Sanches Tardivo Delben (DFI-UFMS), Marlene de Barros Coelho (DFI-UFMS) e Maria Cecília Salvadori (LFF-USP) pela realização de análises, à Mirian David Marques (MZ-USP) pela identificação de uma bibliografia e Giancarlo Espósito de Souza Brito (IF-USP) pelas sugestões de reagentes.

Aos colegas da turma do “Jabá”: Wellington, Vladimir, Túlio, Lorson e Lindinei.

Aos colegas dos grupos: Sarandi Pantaneiro, Negras Raízes Pantaneiras, Grupo de Ação Ambiental Curupira, Capoeira Quilombo, Comunidade Debian-MS e Grupo de Usuários Linux do Mato Grosso do Sul-GULMS por acreditarem que um mundo sem males é possível.

À FUNDECT e FADEMS pelo suporte financeiro.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À FINEP pelas instalações do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) na UFMS.

Índice

| | |
|--|-----|
| Lista de Figuras..... | i |
| Lista de Tabelas..... | v |
| Lista de Símbolos..... | vi |
| Lista de Abreviaturas..... | vii |
| Resumo..... | ix |
| Abstract..... | x |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Materiais cromógenos..... | 2 |
| 1.1.1. Materiais cromógenos de prata..... | 3 |
| 1.2. Eletrocromismo..... | 6 |
| 1.2.1. Dispositivos eletrocromicos e outros sistemas eletricamente dirigidos.... | 6 |
| 1.2.1.1. Dispositivos de cristais líquidos (LCDs)..... | 7 |
| 1.2.1.2. Dispositivos de partículas em suspensão (SPDs)..... | 8 |
| 1.2.1.3. Dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs)..... | 8 |
| 1.2.2. Eletrocromismo de eletrodeposição reversível de metais..... | 9 |
| 1.2.2.1. Eletrocromismo de eletrodeposição reversível de prata..... | 11 |
| 1.3. Eletrólito polimérico..... | 14 |
| 1.3.1. Íon prata em eletrólito polimérico..... | 15 |
| 2. Objetivos..... | 16 |
| 3. Parte Experimental..... | 17 |
| 3.1. Eletrólitos | 17 |
| 3.1.1. Reagentes..... | 17 |
| 3.1.2. Soluções estoque..... | 17 |

| | |
|---|----|
| 3.1.3. Matrizes poliméricas..... | 17 |
| 3.1.4. Preparação do complexo de prata(I)-amônia..... | 18 |
| 3.1.5. Preparação de eletrólitos de prata em meios gelificados por matrizes poliméricas de origem natural..... | 18 |
| 3.2. Técnicas e equipamentos para caracterização dos eletrólitos e filmes de prata..... | 19 |
| 3.2.1. Eletrodo de trabalho..... | 19 |
| 3.2.2. Contra-eletrodo..... | 19 |
| 3.2.3. Eletrodo de referência..... | 19 |
| 3.2.4. Janela electrocrômica - cela eletroquímica..... | 19 |
| 3.2.5. Estudo espectrométrico e fotométrico..... | 20 |
| 3.2.6. Estudo eletroquímico | 20 |
| 3.2.7. Estudo da microestrutura dos filmes eletrodepositados sobre o ITO..... | 20 |
| 3.2.8. Estudo termoanalítico..... | 21 |
| 3.2.9. Estudo da rugosidade do eletrodepósito por análise de força atômica (AFM)..... | 22 |
| 3.3. Estudo fotoeletroquímico e espectrométrico in situ..... | 22 |
| 4. Resultados e Discussão..... | 30 |
| 4.1. Estudo comparativo entre os eletrólitos ag-aquoso e ag-gel..... | 33 |
| 4.1.1. Estudo da eletrodeposição de prata em meio aquoso..... | 33 |
| 4.2. Estudo da eletrodeposição de prata em meio gelificado por proteína de origem animal..... | 37 |
| 4.2.1. Topologia por microscopia de forças atômicas do material eletrodepositado no ITO em eletrólito Ag-gel..... | 39 |
| 4.2.2. Análise térmica do eletrólito gelificado por proteína de origem animal.... | 42 |

| | |
|---|----|
| 4.3. Estudo da eletrodeposição de prata em PEO-Poli (óxido de etileno)..... | 44 |
| 4.3.1. Eficiência eletrocromica..... | 53 |
| 4.3.2. Estudo da microestrutura do material eletrodepositado sobre o ITO imerso no eletrólito Ag-PEO..... | 65 |
| 4.3.3. Experimentos de termodecomposição para o eletrólito sólido Ag-PEO.. | 68 |
| 5. Conclusões..... | 84 |
| 6. Referências Bibliográficas..... | 87 |

Lista de Figuras

- Figura 1-1.** Diagramas de formação de pigmentos nas células eucarióticas primitivas: a) fase claro do dia; b) fase escuro do dia.....1
- Figura 1-2.** Diagramas de dispositivos electrocrômicos aplicados à “janelas inteligentes”9
- Figura 3-1.** Fotografia da cubeta fotométrica com: a) eletrólito e eletrodos; b) eletrólito.....21
- Figura 3-2.** Visão frontal do arranjo experimental para o estudo fotoeletroquímico e espectrométrico: a) espectrofotômetro, monitor de visualização das leituras espectrofotométricas, potenciostato e monitor de visualização da leitura eletroquímica; b) visão do eletrodo de trabalho e câmera escura do espectrofotômetro com a tampa aberta.....24
- Figura 4-1.** Perfil potenciodinâmico de j/E (—) e variação de absorbância em função do potencial A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito aquoso complexo de prata(I)-amônia 1,0M (Ag-aquoso).....30
- Figura 4-2.** Perfil cronoamperométrico j/t (—) e variação de absorbância A/t (-●-●-) à 518nm da solução aquosa complexo de prata(I)-amônia 1,0M com três seqüências de pulsos de potencial de -0,75V, 2V e 0,8V.....33
- Figura 4-3.** Perfil potenciodinâmico j/E (—) e variação de absorbância em função do potencial A/E (-●-●-) a 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m.....35
- Figura 4-4.** Perfil cronoamperométrico j/t (—) e variação de absorbância A/t (-●-●-) a 518nm da do eletrólito gelificado de de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m com três seqüências pulsos de potencial de -0,75V, 2V e 0,8V.....36

Figura 4-5. Imagem de AFM do depósito de complexos e óxidos de prata sobre o ITO após o primeiro ciclo voltamétrico do eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m.....38

Figura 4-6. Experimento de TGA para a proteína de origem pura. Razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, ar sintético- 100mLmin^{-1} : (1) curva de perda de massa em função da temperatura e (2) primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura.....40

Figura 4-7. Experimento de TGA para o eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m. Razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, ar sintético- 100mLmin^{-1} : (1) curva de perda de massa em função da temperatura e (2) primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura.....41

Figura 4-8. a) Espectro de absorção óptica do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m (-■-■-) e do eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + PEO 12% m/m (-●-●-); b) fotografia do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m e c) fotografia do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + PEO 12% m/m.....43

Figura 4-9. Fotografia em placa de Petri do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM+ HClO_4 2,2mM + KI [m] + PEO 12% m/m. Onde: a) m=0,23M; b) m=0,28M; c) m=0,32M; d) m=0,37M; e) m=0,42M; f) m=0,46M; g) m=0,51M; h) m=0,56M; i) m=0,60M; j) m=0,65M; k) m=0,70M e l) m=0,74M...44

Figura 4-10. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) e de variação de absorbância em função do potencial, A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 [n] + KI [m] + PEO 12% m/m: a) n,m = zero; b) n=2,2M e m=zero; c) n=0,2M e m=0,04M; d) n=2,2M e m=0,09M; e) n=2,2M e m=0,14M; f) n=2,2M e m=0,18M.....45

Figura 4-11. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) e de variação de absorbância em função do potencial A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito de complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM+ PEO 12%

m/m + HClO₄ 2,2mM + KI [n]: a) n=0,23M; b) n=0,28M; c) n=0,32M; d) n=0,37M; e) n=0,42M; f) n=0,46M.....47

Figura 4-12. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) e A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs⁻¹ para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO₄ 2,2mM + KI [n]: a) n=0,51M; b) n=0,56M; c) n=0,60M; d) n=0,65M; e) n=0,70M; f) n=0,74M.....50

Figura 4-13. Potenciais de pico, $E_{pa}/[KI]$ (-●-●-) e $E_{pc}/[KI]$ (-▲-▲-) para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m em função da adição de HClO₄ 2,2mM e variação da concentração de KI53

Figura 4-14. Parâmetros da reversibilidade η (-■-■-), i_{pa} (-▼-▼-), i_{pc} (-▲-▲-), contraste ($A_{m\acute{a}x}-A_{m\acute{i}n}$) (-◆-◆-) e reversibilidade (A_r-A_i) (-●-●-) para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m em função da adição de HClO₄ 2,2mM e variação da concentração de KI.....57

Figura 4-15. Perfis potenciodinâmicos j/E (—) e derivada temporal da absorbância em função do potencial $(dA/dt)/E$ (-●-●-) à 518nm e 50mVs⁻¹ para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO₄ [n] + KI [m]: a) n,m=zero; b) n=2,2mM e m=zero; c) n=2,2mM e m=0,51M; e) n=2,2mM; f) n=0,74M.....59

Figura 4-16. Perfis da cronoamperometria j/t (—) e variação da absorbância A/t (-●-●-) à 518nm para: a) complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO₄ 2,2M de -0,8V em 30s e 1V em 30s; b). Ag-PEO de 1,4V em 10s e -0,1V em 20s; c) fotografia do dispositivo eletrocromico de eletrólito Ag-PEO no estado escurecido e d) fotografia do dispositivo eletrocromico de eletrólito Ag-PEO no estado de claro.....60

Figura 4-17. Variação de absorbância de A/t obtido pela cronoamperometria de: a) 36 ciclos para o complexo de prata(I)-amônia + NH₄OH 8,7mM + HClO₄ 2,2mM + PEO 12% m/m com pulsos de -0,8V e 1V; b) 50 ciclos para o Ag-PEO com pulsos de 1,4V e -0,1V; c) 50 ciclos para o complexo de prata(I)-amônia +

NH₄OH 8,7mM + HClO₄ 2,2mM + KI 0,65M + PEO 12% com pulsos de 1,4V e -0,1V.....63

Figura 4-18. Espectro de absorvância em função do potencial (potencial congelado durante 20s) e figura inserida do perfil j/E à 10mVs⁻¹ para o Ag-PEO64

Figura 4-19. Micrografia dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s: (a) vista geral; (b) região de núcleos de baixa densidade; (c) região de núcleos de alta densidade.....68

Figura 4-20. Microanálise dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s.....69

Figura 4-21. Experimento de TGA para o PEO na presença dos constituintes eletrólito Ag-PEO. Razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹; N₂: 100mLmin⁻¹. (1) PEO seco; (2) H₂O + PEO 12%m/m; (3) NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m (4) complexo de prata-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m.....71

Figura 4-22. Experimento de TG do eletrólito para o Ag-PEO obtida por 7 alíquotas mantidas por 20 min em temperaturas diferentes em forno tubular. Razão de aquecimento: 20°Cmin⁻¹, sob ar atmosférico.....72

Lista de Tabelas

Tabela 1-1.Variação da coloração em função da pressão sobre o material Ag_2Hgl_45

Tabela 4-1. Variação da transparência e estado de coloração das matrizes poliméricas após a adição do eletrólito de complexo prata(I)-amônia 0,02M na concentração de 16% m/m.....28

Tabela 4-2. Parâmetro da topologia do revestimento eletrodepositado sobre o ITO em meio de eletrólito gelificado do complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m.....37

Tabela 4-3. Potenciais de pico para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO_4 2,2mM + KI, $v=50\text{mVs}^{-1}$ 52

Tabela 4-4. Resultados quantitativos da microanálise dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s...67

Lista de Símbolos

| | |
|--------------|--|
| i_{pc} | corrente de pico catódica |
| i_{pa} | corrente de pico anódica |
| E_{pa} | potencial de pico anódico |
| E_{pc} | potencial de pico catódico |
| v | velocidade de varredura potenciodinâmica |
| j | densidade de corrente |
| t | tempo |
| z | carga do íon |
| F | constante de Faraday |
| M | massa molar |
| M_m | massa molar média |
| A | absorbância |
| ΔE_p | diferença entre o potencial dos picos de correntes anódica e catódica |
| T | temperatura |
| q | carga elétrica |
| n | número de mols |
| C | Concentração de espécies em solução |
| C_0^0 | Concentrações de espécies nas proximidades do eletrodo no instante inicial |
| η | Eficiência eletrocromica |
| ϵ | Coeficiente de absorvidade molar |

Lista de Abreviaturas

| | |
|-----------|---|
| IV | Infravermelho |
| Vis | Luz visível |
| UV | Ultravioleta |
| PEO | Poli(óxido de etileno) |
| PA | Proteína de origem animal (gelatina) |
| m/m | Razão massa por massa (%) |
| AFM | Microscopia de força atômica |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| DE | Dispositivo eletrocromico |
| Ag-aquoso | Complexo de prata(I)-amônia 0,1M (solução aquosa de AgNO ₃ 0,1M + NH ₄ OH 0,1M) |
| Ag-gel | Complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m (meio gelificado por proteína de origem animal). |
| Ag-PEO | Complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH ₄ OH 8,7mM + HClO ₄ 2,2mM + KI 0,42M + PEO ([CH ₂ CH ₂ O-] _n) 12% m/m (meio gelificado por poli(óxido de etileno)) |
| DMSO | dimetilsulfóxido |
| ITO | Vidro com um revestimento de óxido de estanho dopado com índio |
| FTO | Vidro com um revestimento de óxido de estanho dopado com flúor |
| M | molL ⁻¹ |
| 3D | Imagem em tridimensional |
| SERS | Dispositivo emissor de luz por efeito Raman |
| TMA | Análise termomecânica |
| DTMA | Análise termomecânica dinâmica |
| LCD | Visor de cristal líquido |
| OLED | Diodo emissor de luz de material orgânico |

OPD

Dispositivo de partículas em suspensão

Resumo

Eletrólitos constituídos por complexos de prata dissolvido em uma matriz polimérica são materiais que apresentam interesse científico e potencial tecnológico. Frente ao problema global de distribuição e uso eficiente de energia, pesquisadores e empresas têm ampliado os estudos e aplicações de eletrólitos poliméricos visando à utilização desses materiais em dispositivos, tais como, baterias, supercapacitores e células solares. Dentro os materiais poliméricos estudados, o PEO-poli(óxido de etileno), foi usado por fornecer elevada condutividade iônica, transparência do caminho óptico e solubilidade aos haletos de íons complexos de prata. Ao comparar os eletrólitos poliméricos sólidos com os sistemas eletrolíticos líquidos, como por exemplo, soluções aquosas de sais de metais, pode-se afirmar que os líquidos podem apresentar problemas de instabilidade térmica e eletroquímica, além de dificuldades com a volatilidade dos mesmos, o que aumenta o risco de contaminação atmosférica. Neste trabalho é apresentado um estudo eletroquímico, térmico, fotométrico e espectroscópico de eletrólitos poliméricos em dispositivos eletrocromáticos (ED) de eletrodeposição reversível de prata visando o desenvolvimento e construção de “janelas inteligentes” para controle da transmissão de luz em ambientes. O eletrólito Ag-PEO apresentou várias características bastante interessantes para aplicação em dispositivos eletrocromáticos, tais como: caminho óptico transparente, contraste de absorbância de 60% na região de luz visível, 40% para radiação ultravioleta e 30% para radiação infravermelho, estabilidade térmica até 125°C e facilidade na montagem, ciclabilidade, reversibilidade e eficiência eletrocromática.

Abstract

Electrolytes constituted by silver complexes dissolved in a polymer matrix are materials of scientific interest and technological potential. Faced with the global problem of energy distribution and efficient use, researchers and companies have broadened the range of studies on polymer electrolytes, looking at their prospective application to devices such as batteries, supercapacitors, and solar cells. Of the polymer materials investigated, poly(ethylene oxide) (PEO) has been used for its ability to provide high ionic conductivity, transparency along the optical path, and solubility to halides for complex silver ions. Based on comparisons between solid polymer electrolytes and liquid systems are found to exhibit thermal and electrochemical instability, in addition to a disadvantageous volatility, with a resulting increase in the risks of atmospheric contamination. This study of the electrochemical, thermal, photometric, and spectroscopic properties of polymer electrolytes in electrochromic device (ECDs) of silver reversible electrodeposition was aimed at the development and construction of "intelligent window" for controlling light transmission into buildings. The Ag-PEO electrolyte exhibited a number of desirable features for use in ECDs, such as clear optical path, absorbance contrasts of 60% for visible light, 40% for ultraviolet, and 30% for infrared radiation, and thermal stability up to 125 °C, in addition to ease of assemblage, cyclability, reversibility, and electrochromic coloration efficiency.

1. Introdução

1. Introdução

Estudos de cronobiologia propõem que, nos primórdios da vida na Terra uma das forças seletivas das formas “primitivas” de vida era o efeito conjunto do ciclo diário de claro/escuro e o nível crescente de oxigênio na atmosfera. As primeiras formas de oxigênio a surgir na Terra, como radicais livres eram tóxicas na presença de luz ¹. Sobreviveram apenas os indivíduos que, de alguma forma, protegiam seu mecanismo de replicação (DNA) da radiação ultravioleta elevada durante a fase de claro do dia.

Paietta em 1982, descreve em um artigo sobre teoria evolutiva das células eucarióticas, organismos que estavam protegidos por um escudo de pigmento (figura 1-1a) e não faziam troca com o meio ambiente mas, na fase de escuro do dia, o escudo era reabsorvido e os indivíduos passavam então, a locomover-se, obter alimento e reproduzir-se (figura 1-1b). O pulso de formação/dissolução deste filme (escudo) em função dos parâmetros luz e temperatura estabeleceu um dos mais antigos ritmos biológicos conhecidos, no qual, os organismos se defendiam dos efeitos deletérios das exposições foto-oxidativas do ambiente pela modulação de sua própria transparência ².

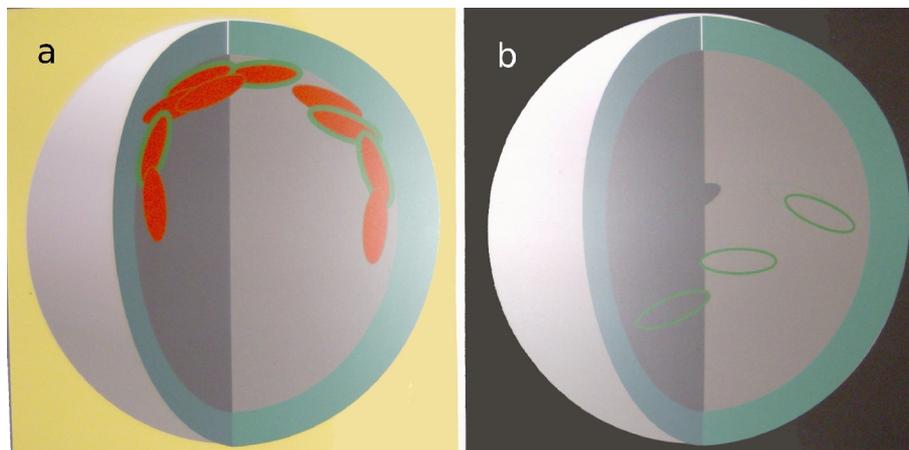


Figura 1-1 Diagramas de formação de pigmentos em células eucarióticas primitivas: a) fase claro do dia; b) fase escuro do dia. ²

Estes indivíduos concentravam suas atividades na fase escuro do dia e na fase clara permaneciam protegidos por pigmento controlados pela difusão de enxofre em seu material endoplasmático.

Hoje a humanidade volta a enfrentar dificuldades muito semelhantes aos dos primeiros microorganismos que habitaram a Terra como os problemas recorrentes da poluição que culminam inevitavelmente com a destruição da camada de ozônio ^{3,4}. Esta questão, bem como, a escassez das fontes de energia e mudanças climáticas globais exigem uma revisão de concepções e práticas científicas. As concentrações de gases do efeito estufa, principalmente o gás carbônico (CO₂) no planeta estão mais altas desde a industrialização do que em qualquer ponto nos últimos 650 mil anos ⁵, este fato somando-se com a destruição das florestas provocaram um igualmente, rápido aumento na temperatura média do planeta, da ordem de 0,7°C. Estima-se que 60% do gasto de energia global destina-se à iluminação, conforto térmico de ambientes domésticos e de trabalho ⁶. Neste sentido, dispositivos de proteção solar e moduladores de luz em ambientes, inseridos em janelas, as chamadas “janelas inteligentes”, tetos-solares e divisórias, com funcionamento, sob muitos aspectos, semelhantes aos empregados pelas células eucarióticas “primitivas”, podem atuar na otimização da iluminação e conforto térmico de ambientes gerando com isso, um uso mais racional das reservas de energia e melhoria da qualidade de vida da população.

1.1. Materiais cromógenos

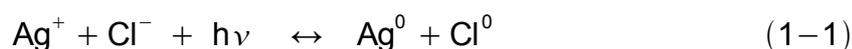
Sistemas que sofrem variação de transmissão, reflexão e absorção de luz entre pelo menos dois pontos do espectro do visível em função de alguma variável física ou química são identificados como materiais cromógenos. O efeito cromógeno pode manifestar-se por uma infinidade de parâmetros físicos ou químicos, os mais estudados são: variação de temperatura (termocromismo), iluminação (fotocromismo), pressão (piezocromismo), solvente (solvatocromismo), pH (hialocromismo) ou por aplicação de pulso elétricos (eletrocromismo).

1.1.1. Materiais cromógenos de prata

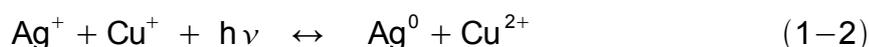
Fotocromismo da prata: Sistemas fotocromicos envolvendo sais de prata como materiais cromógenos, são testados desde 1926 ⁷ com uma infinidade de aplicações em função da região e intensidade da luz necessária para provocar o fenômeno do contraste óptico. As primeiras janelas com vidros fotossensíveis

surgiram, comercialmente, em 1940 com a empresa Corning Glass Works a partir dos trabalhos de Stookey ⁷ que publicou o primeiro artigo sobre a utilização de agregados e halogeneto de prata em um sistema fotocromico pertence ao mesmo grupo.

O escurecimento e clareamento dos primeiros dispositivos fotocromicos de prata se dava pelos mesmos processos de formação da imagem latente em filmes fotograficos (equação 1-1) porém, mantinha-se a reversibilidade pela baixa mobilidade dos íons na matriz vítrea ⁸.



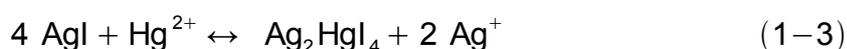
Um número considerável de trabalhos ⁷⁻¹¹ acrescentam a este sistema, aditivos como sais de arsênio, antimônio, ouro, estanho e cobre. Os melhores resultados em contraste, reversibilidade e tempo de resposta foram obtidos utilizando o cobre como aditivo. AgCl e Cu²⁺ disperso na matriz vítrea, varia sua coloração em função da radiação visível ou ultra-violeta, de acordo com a equação 1-2 ⁸:



Glimeroth e Mader ⁹, observaram que materiais fotocromicos de AgCl são sensíveis à luz na faixa de comprimento de onda de 300nm a 400nm; com AgBr, são sensíveis à luz no intervalo de comprimento de onda de 300nm a 550nm e, com AgI, são sensíveis à luz entre 300nm e 650nm. Os haletos de prata nas janelas fotocromicas são suspensões de cristais finos de prata dispersa em todo o vidro, cujo tamanho de grãos varia de aproximadamente, 10nm a 20nm. Uma técnica alternativa envolve a difusão de ouro ou de paládio nos haletos de prata da matriz vítrea, com isso, a cor pode ser deslocada de cinza a marrom. Estes metais podem ser adicionados ao vidro em quantidades mínimas (traço).

A aplicação do fotocromismo dos haletos de prata teve grande aceitação comercial em janelas, óculos e visores, na década de 90 e, desde então, tem havido uma inserção crescente em projetos arquitetônicos ^{10,11}. O fotocromismo porém, só pode ser acionado por variação da iluminação do meio, o que impede que seus usuários possam fazer ajustes arbitrários do grau de escurecimento/clareamento do dispositivo.

Termocromismo da prata: Uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos sofrem mudanças de cor, geralmente quando aquecido e, reverterem à cor original, no resfriamento. Esta dependência reversível da cor com a temperatura é conhecida como termocromismo ¹² e possibilita uma grande variedades de aplicações práticas tais como, janelas de escurecimento sensíveis à temperatura e interruptores ópticos. O sólido, formado por iodeto de prata-mercúrio é termocrômico e apresenta componentes de transição ordem/desordem de sua estrutura cristalina na temperatura de 52°C, segundo a equação 1-3. O Ag₂Hgl₄ é amarelo à temperatura ambiente e quando sob temperatura de 50,7°C torna-se laranja ⁷.



Mudanças reversíveis de coloração são observadas em vários metais combinados com sais duplos de Hgl₂, por exemplo, Cu₂Hgl₄, é vermelho em temperatura ambiente e quando aquecido a 69°C torna-se negro ¹³.

Películas termocrômicas baseadas em nanocompósitos de prata/poliestireno podem ser obtidas pelo recozimento das misturas de prata, dodecil-mercaptídeo e poliestireno. Obtém-se deste material, uma rápida e reversível variação de cor indo de marrom escuro (25°C) à amarelo claro (110°C) ¹⁴. O processo de coloração esta relacionado a uma mudança no espectro de absorção óptica das nanopartículas de prata em função da variação das distâncias inter-partículas causada pela expansão do polímero.

Piezocromismo da prata: Mudança de cor dos materiais piezocrômicos ocorrem quando são pressionados. Há dois tipos comuns de materiais: a) moléculas orgânicas, tais como, N-salidilcilidina-2-cloroanilina, que também apresentam fotocromismo passivo de manipulação, por substituição dos hetero-núcleos ou mudanças no grau de ordem cristalina ¹⁵ e, b) *cluster* de metais como os octahalogenetos [Re₂X₈]₂, onde X = Cl, Br, I. Outro exemplo de piezocromismo são as monocamadas de complexos brometo de dioctadecildimetilamônio (DODA) sobrepostas a camadas de poli(p-fenilenossulfonato) (PPPS) ¹⁶.

O material termocrômico iodeto de prata-mercúrio é dotado de 4 fases estruturais sólido-sólido diferentes, dentro de uma escala modesta da temperatura e pressão ¹⁷. Além disso, é caracterizado por uma elevada

condutividade iônica¹²⁻²⁵. Apesar do grande número de trabalhos sobre o Ag_2HgI_4 , pouco foi dito sobre suas propriedades piezocrômicas. Parfitt e colaboradores²¹, realizando espectrometria de raio-X sob variação de pressão relataram, entre outros dados, os estado especular do sistema Ag_2HgI_4 em duas distintas fases cristalinas (tabela 1-1).

Tabela 1-1. Variação da coloração em função da pressão sobre o material Ag_2HgI_4

| | | |
|-----------------|----------------------|---------------------|
| Fase Cristalina | HgI_2 (III) | HgI_2 (VI) |
| Coloração | vermelho | amarelo |
| Temperatura (K) | 295 | 295 |
| Pressão (GPa) | 1,1 | 1,6 |

A tabela 1-1 mostra a coloração do Ag_2HgI_4 em função do estado pressão-temperatura nos limites inferiores das transições de fase. Os autores²⁶ comentam que em ocorre em 1.3GPa a transição de fase HgI_2 (III) (vermelho) à fase HgI_2 (VI) (amarelo).

1.2. Eletrocromismo

Eletrocromismo é um efeito cromógeno definido pela mudança reversível entre pelo menos dois estados do espectro de absorção óptica da luz visível, pela oxidação/redução de certos materiais, quando estes são submetidos a pulsos de potencial. Uma ampla classe de materiais tem a propriedade de alterar sua cor quando uma voltagem é imposta, ou quando, uma corrente é aplicada através deles. Esta mudança deve persistir quando a voltagem for removida e revertida à coloração inicial quando a polaridade da voltagem ou corrente for invertida. Um exemplo bem conhecido de um material eletrocromico é a polianilina que ser formada pela oxidação eletroquímica ou química da anilina. Dependendo do estado redox, a polianilina pode ser amarela, verde ou preta^{26,27}.

1.2.1. Dispositivos eletrocromicos e outros sistemas eletricamente dirigidos

A aplicação clássica de um dispositivo eletrocromico se dá em janelas eletrocromicas onde cumprem a função de descortinamento, isto é, as janelas eletrocromicas ou “janelas inteligentes” podem ser escurecidas e voltar a sua condição de transparência inicial eletronicamente ligando e desligando dezenas de milhares de vezes ²⁸. Uma pequena tensão aplicada ao vidro desta janela fará com que sejam escurecidas, ao inverter-se a tensão tem-se a transparência restituída. Esta potencialidade permite o controle automático da quantidade luz que passa através da janela, apresentando desse modo, possibilidades de utilização como: dispositivos de controle da iluminação de ambientes, divisórias, painéis, visores, clarabóias, retrovisores e placas solares²⁸.

Há um grande e variado interesse em dispositivos eletrodirigidos especialmente pelos eletrocromicos, pois, uma característica comum a este tipo de material diferentemente dos cristais líquidos (LCD), dispositivo de partículas em suspensão (SPD) e dispositivo de eletroluminescência (OLED), é que, uma vez que estes se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor conservada, tornando o dispositivo extremamente econômico em se tratando do consumo de energia.

Os processos eletroquímicos envolvidos em uma janela eletrocromica podem ser comparados ao comportamento de uma bateria em que a cor é dependente do estado de carga, ou seja, para colorir ou descolorir a janela requer-se apenas sua carga ou descarga ²⁹⁻³¹. Deste modo, os dispositivos eletrocromicos são, essencialmente, baterias recarregáveis transparentes onde, pelo menos um dos eletrodos deve mostrar coloração pela oxidação anódica ou pela redução catódica. Contudo, os dispositivos eletrocromicos diferem das baterias devido a exigências severas como: elevada densidade ótica em resposta a uma baixa densidade de carga e estreita faixa de potencial de operação ³².

1.2.1.1. Dispositivos de cristais líquidos (LCDs)

Os cristais líquidos são uma classe de materiais que podem apresentar estado líquido cristalino ²⁷. Estes materiais são, em geral, constituídos por moléculas orgânicas anisométricas. Estas moléculas têm uma das suas dimensões muito maior do que as restantes (ex.: podem ter uma forma alongada (bastonetes) ou a forma de discos). No estado isotrópico, como em um líquido, as moléculas do cristal líquido encontram-se desordenadas e os seus centros de massa distribuídas aleatoriamente no espaço, no estado cristalino as moléculas podem apresentar variados níveis de ordem molecular (ex.: ordem esmética e ordem nemática). Tipicamente, em um cristal líquido de moléculas alongadas, estas podem alinhar-se paralelamente entre si segundo uma direção que pode se definir através de um campo elétrico. Alguns tipos de cristais líquidos apresentam cores fortes que se alteram sob aplicação de pulsos de potencial. Um monitor de cristal líquido ou LCD (liquid crystal display) consiste de um líquido polarizador da luz, eletricamente controlado, que se encontra comprimido dentro de celas entre duas lâminas transparentes. Cada cela é provida de contatos elétricos que permitem que um campo elétrico possa ser aplicado ao cristal. A principal utilização se dá em consoles portáteis, relógios digitais, calculadoras, entre outros acessórios. Um fator limitante deste sistema é que têm o ângulo limitado a uma visão perpendicular (90°) e qualquer desvio causa distorção nas cores e na imagem ^{33,34}.

1.2.1.2. Dispositivos de partículas em suspensão (SPDs)

Um tipo de dispositivo que usa suspensão de partículas microscópicas absorvedoras de luz é conhecido como SPD (Suspended Particle Device) ou válvulas de luz ³⁵. As partículas suspensas fazem com que uma janela transite do estado claro para o estado escuro reversivelmente. Este dispositivo é composto por dois painéis de vidro ou plástico recobertos por um material condutor transparente e partículas suspensas em filme (suspensão de líquidos/sólidos). Quando a janela é desligada a luz é bloqueada pelas partículas suspensas distribuídas aleatoriamente no material. Com a aplicação de uma tensão elétrica as partículas são enfileiradas entre as faces condutoras permitindo a passagem da luz. Uma vez retirada a eletricidade, as partículas

suspensas voltam a se distribuir aleatoriamente e bloqueando a luz até ficar completamente preta ³⁵.

1.2.1.3. Dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs)

O fenômeno da eletroluminescência obtido em materiais semicondutores orgânicos vêm surgindo como uma alternativa para semicondutores inorgânicos na fabricação de mostradores ou painéis de informação. Os OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) possuem desempenho suficiente para vários tipos de aplicações porém, a baixa durabilidade impede que se tornem produtos viáveis ³⁶.

Materiais eletroluminescentes mais estáveis podem ser obtidos pela adição de complexantes metálicos como por exemplo, o composto alumínio(III)-tri(8-hidróxido-quinolinato) ³⁶. Outra tentativa de aumentar a durabilidade dos OLEDs se dá por modificações nos eletrodos, exemplo: OLEDs fabricados com uma camada de Ag₂O entre o ITO e a camada orgânica opera com menor valor de tensão e eficiência de luminescência ³⁷.

1.2.2. Eletrocromismo de eletrodeposição reversível de metais

Dispositivos eletrocromáticos podem ser projetados à partir de materiais classificados como: a) de inserção de íons; no qual ocorre a mudança de cor em filmes, via inserção rápida e reversível de íons e elétrons no material eletrocromático. O filme pode ser constituído de óxidos de metais ³⁸⁻⁴⁰, óxidos de metais de transição (WO₃, Au–NiO, MoO₃ e V₂O₅) ou orgânicos: (tetratiofulvalenos, antraquinona, orto-toluidina), etc. e, b) de eletrodeposição reversível de metais ^{41,46,49}: Cu, Ni, Ag, Bi, Pb, entre outros.

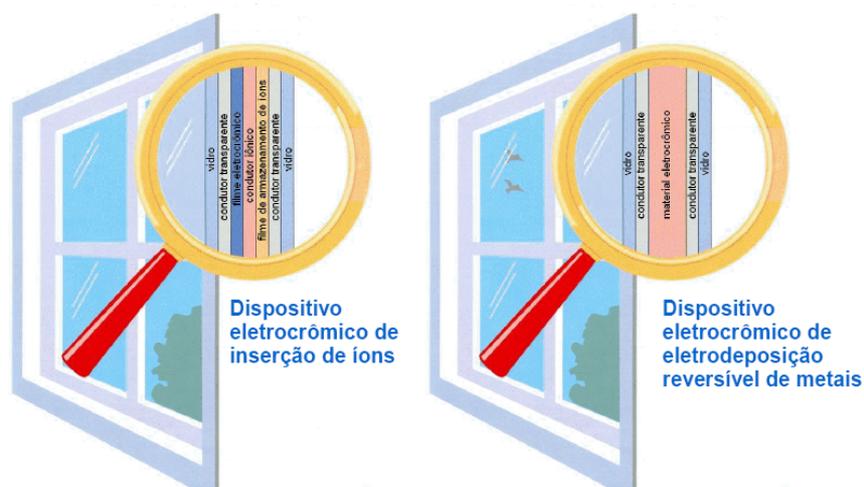


Figura 1-2 Diagramas de dispositivos eletrocromicos aplicados à “janelas inteligentes” ⁴⁷

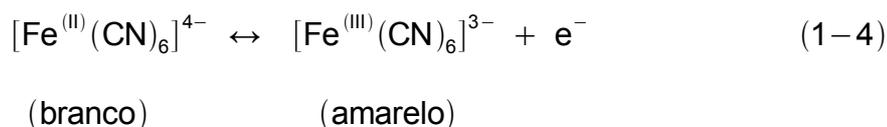
Sistemas de eletrodeposição reversível produzem a mudança de estado de transparência via deposição/dissolução de filmes sobre um vidro condutor transparente (ITO ou FTO). Entre outras características, busca-se o seu desenvolvimento devido a sua alta eficiência de coloração, efeito memória, rápida cinética de coloração, durabilidade e ciclabilidade

A configuração de um dispositivo para um sistema de eletrodeposição reversível é, basicamente, um par de eletrodos transparentes com o material eletrocromico dissolvido em um eletrólito encaixado entre eles . No caso de materiais de inserção de íons, a configuração é mais complexa devido a necessidade de um eletrólito (ou condutor de íons) diferente do material eletrocromico porém, em contato com ele e, um outro filme para armazenamento de íons (figura 1-1).

Dispositivos de eletrodeposição reversível são particularmente interessantes por produzirem resposta rápida de contraste óptico, memória óptica, refinada definição de pontos na tela do mostrador, contraste da definição da imagem acompanhado por um largo ângulo de visão e operação em baixas voltagens ⁴⁸. Os dispositivos podem ser construídos tendo duas partes de ITO ou FTO e conteúdo do eletrólito no meio.

Os complexos cianetados são um dos mais antigos e simples sistemas eletrocromicos estudados. Seu protótipo contém como material eletrocromico, o azul da Prússia, ou seja, (ferro (III) hexacianeto de ferro(II)). Trata-se de um composto de coordenação com grande inserção em baterias devido a sua

elevada densidade de carga e condutividade iônica²⁸⁻³⁰. Os hexacianometálicos dos metais da transição foram uma das primeiras classes de materiais electrocrômicos estudados para aplicação em dispositivos de eletrodeposição reversível. Eles têm a fórmula geral $M_k^A[M^B(CN)_6]_y$, onde o M^A e M^B são metais ou metais de transição com diferentes estados de oxidação. A equação 1-4 representa a variação do número de oxidação do azul da Prússia, que neste caso significa a perda de um elétron para o filme condutor (eletrodo de trabalho) e a correspondente variação de sua coloração.



O dispositivo de eletrodeposição reversível mais amplamente estudado é o de deposição de bismuto-cobre onde o cobre atua como aditivo proporcionando reversibilidade e também, influenciando na formação de um co-depósito mais liso que aquele formado de somente bismuto. A variação rápida e reversível dos estados escuro/transparente permitiu sua inserção em monitores de informação, área até então dominada pela tecnologia dos LCD⁴³.

A deposição de bismuto em eletrólito gelificado por proteína de origem animal foi estudada para conferir ao dispositivo electrocrômico um caráter sólido. O gel, mesmo entrecruzado por formaldeído não gerou perdas consideráveis de suas propriedades óticas contudo ampliou sua faixa de aplicação devido as características benéficas de eletrólito sólido com elevada estabilidade termomecânica⁴⁹.

O eletrodepósito de cobre, na maioria dos eletrólitos, reduzem o íon cobre ao estado metálico garantindo uma aparência abrilhantada (reflexiva) e nos estados oxidados aumenta sua transparência⁴⁴. No entanto, em se tratando de comportamento electrocrômico, o cobre apresenta um mecanismo completamente oposto ao da afirmação anterior, pois, tem como principal característica a ausência de coloração catódica ante a formação de Cu_2O ⁵⁰. As películas de cobre usadas para produzir o seu electrocromismo anódico, foram depositadas permanentemente sobre FTO e os ciclos redox, realizados em meio de NaOH + silicone. Observou-se o crescimento dendrítico de alguns óxidos de cobre, como Cu_8O e Cu_4O , identificados por espectroscopia de difração de elétrons. O contraste óptico entre 10% e 85% de transmitância foi

obtido com uma eficiência de coloração de aproximadamente $32\text{cm}^2/\text{C}$, porém houve uma deterioração gradual do sistema entre 20 e 100 ciclos ⁵⁰.

1.2.2.1. Eletrocromismo de eletrodeposição reversível de prata

Itaya e colaboradores ⁵¹ propuseram um dispositivo eletrocromico de eletrodeposição reversível de prata em 1986 baseado no eletrólito hexaferrocianeto de prata. Uma película de hexaferrocianeto de prata era depositada pela polarização anódica na superfície de um filme condutor ⁵¹. Uma variante de dispositivo eletrocromico de prata foi preparada por Pawel e Zbigniew ⁵² em 1989. Eles adicionaram Ag(I) e Ni(II) no hexaferrocianeto (III, II) produzindo um sistema de co-deposição reversível de Ag e Ni e a formação de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no eletrólito. No ciclo voltamétrico de -0,5 V a 0,5V foi verificada a formação do depósito sobre o filme condutor correspondente ao pico de corrente anódica e observou-se, da mesma forma, a dissolução completa deste revestimento com a corrente catódica submetida ao sistema ⁵².

Baseado nas características dos haletos aquosos de prata, um modulador de transparência foi proposto por Zaromb ⁵³ utilizando o mecanismo de eletrodeposição de prata da equação 1-5 para obtenção de um eletrodepósito de aspecto espelhado.

Uma barreira para aplicação deste eletrólito é a deposição de 2I^- no contra-eletrodo tendo por consequência a formação do gás I_2 . Com isso forma-se uma mancha avermelhada ao redor do contra eletrodo devido a dissociação do I_2 para formação do ânion triiodeto (equação 1-6).



A formação dos ânion complexos de prata em soluções aquosas de iodetos alcalinos é descrita por AgI_x^{1-x} onde x depende da concentração de I^- em solução pois, os haletos de prata(I) se dissolvem em soluções de haletos aquosos concentrados para formar os complexos AgM_2^- , AgM_3^{2-} , AgM_4^{3-} onde, M = Cl, I, Br e F.

A eletrodeposição reversível de prata sob polarização catódica se dá pelo mecanismo da equação 1-7. Em que a compensação de carga ocorre pela formação de polihaleto sobre o contra-eletródo.



Mantell e Zaromb ⁵⁴ relataram em seu trabalho que na solução aquosa de constituição: 1M AgI, 1M NaOH e 5M de NaI, a evolução de gás é contida pelo eletrólito, onde o íon OH⁻ atua convertendo I₂ em íons IO₃⁻ ⁵⁴.

Uma solução de AgI, KI, e I₂ em meio de DMSO ⁴⁸ e em contato com o ITO submetido a pulsos de potenciais próximos de 3V, leva o sistema a uma configuração em que assume um aspecto dourado semi-espelhado, causado pela eletrodeposição do haleto de prata e complexos. O pulso reverso provoca a remoção do depósito e sua dispersão no seio da solução. A equação 1-8 mostra a reação em equilíbrio.



Os principais ânions complexos de prata formados quando em meio de solventes orgânicos são: Ag₂I₃⁻, Ag₃I₄⁻ e Ag₄I₅⁻. A redução dos haleto complexos de prata dispersos na solução apresentam opacidade que depende do tempo de aplicação do pulso elétrico. A coloração do filme depositado varia do dourado, formando um espelho semi-reflexivo, para o marrom e, por último, apresenta coloração vermelha.

Camlibel e colaboradores ⁴⁸ propuseram melhorias na opacidade e propriedades dos dispositivos electrocrômicos de prata usando uma mistura de RbAg₄I₅, com os aditivos Al₂O₃ e pigmentos de TiO₂ em meio de DMSO. Isto possibilitou operar o dispositivo em potenciais abaixo de 2V variando do negro para o vermelho. Com o eletrodepósito dos complexos de prata obteve-se a formação/dissolução de um filme de caráter reflexivo de fácil percepção e para mais de 10⁴ ciclos não houve deterioração implicante.

O estudo realizado por Carrière e colaboradores ⁵⁵ apresentou um modelo de electrocromismo de eletrodeposição reversível de óxidos de prata sobre FTO empregando uma solução aquosa de complexo de prata(I)-amônia. O eletrólito entre dois FTOs escurece com a formação de AgO e Ag₇O₈NO₃ durante a polarização anódica dos eletrodos e a dissolução ocorre com a

varredura de potenciais em direção ao vértice negativo. As medidas óticas de transmitância do sistema polarizado e desligado estiveram entre 20% e 90%, respectivamente. Entretanto, há uma ligeira formação irreversível de prata no contra eletrodo e, baixa ciclabilidade ³⁰.

1.3. Eletrólito polimérico

Os materiais poliméricos não são novos, há por exemplo, registros de uso de vernizes pelos chineses desde o ano 1000 a.c. A resina termoplástica fossilizada, *âmbar*, derivada de uma espécie extinta de pinheiro é usada desde 79 a.c. para fabricação de pequenas peças através de moldagem por compressão ⁵⁷, revestimentos impermeáveis (látex) para esportes e utensílios de uso cotidiano dos habitantes das Américas foram publicados em Veneza em 1556 ⁵⁸. Contudo, nestas aplicações, somente eram usados materiais poliméricos naturais. À partir da segunda metade do século XIX começaram a surgir polímeros modificados. No início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros, desde então, surgiram incontáveis variantes de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados.

Eletrólitos poliméricos ou polímeros condutores constituídos por complexos metálicos em uma matriz polimérica são materiais que apresentam interesse científico e potencial tecnológico ³³. Pesquisadores e empresas têm ampliado os estudos e aplicações de eletrólitos poliméricos visando à utilização desses materiais em dispositivos, tais como, baterias, supercapacitores, células solares e janelas electrocrômicas motivados pela possibilidade de obter novos materiais, maiores valores de condutividade iônica, ampla faixa de estabilidade eletroquímica e mecânica e aplicações óticas ⁶⁰. O PEO-poli(óxido de etileno), foi a primeira matriz polimérica aplicada em eletrólitos, sua estrutura é de um polímero linear com unidades $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ e possui uma conformação em forma de hélice ⁶¹, figura entre os polímeros mais extensivamente estudado porque suas fórmulas estruturais são propícias para suportar rápido transporte do íons ⁶²⁻⁷¹.

Ao comparar os eletrólitos poliméricos sólidos com os sistemas eletrolíticos líquidos, como por exemplo, soluções de sais de metais em meio aquoso, pode-se afirmar que os líquidos, em geral, apresentam um problema

de instabilidade com relação à oxidação/redução dos solventes em contato com os eletrodos, além de dificuldades como a maior volatilidade quando comparados com os sólidos o que aumenta o risco de contaminação atmosférica ⁴⁹.

É possível obter eletrólitos polímeros à partir de polímeros naturais, porém, a baixa condutividade iônica e a limitação da faixa de temperatura de trabalho apresentam ainda, uma barreira para muitas aplicações. Contudo, uma ampla variedade de matrizes poliméricas de origem vegetal e animal foi incorporada a um vasto número de aplicações tecnológicas. Um dispositivo electrocrômico de inserção iônica anódica em eletrólito aquoso de KOH teve seu número de ciclos ampliado de 2000 para 7000 ciclos de vida pela utilização de eletrólito de caráter sólido conferido por amido ⁷². A aplicação de eletrólitos gelificado por proteína (gelatina) foi testado com um eletrólito sólido de eletrodeposição de bismuto no qual se observou, em comparação com o eletrólito líquido, um aumento do contraste óptico, eficiência da coloração e grande estabilidade térmica.

1.3.1. Íon prata em eletrólito polimérico

Eletrólitos poliméricos contendo íons prata foram estudados, principalmente para: síntese de nanopartículas de prata, formação de membranas de condução seletiva de íons, eletrólito para deposição de película de prata metálica ⁶¹.

Nanopartículas de prata podem absorver e emitir luz na região visível do espectro devido à excitação da superfície de *plasmon* que por sua vez depende criticamente do tamanho e geometria do colóide metálico ⁷³. As nanopartículas de prata em solução aquosa sem o uso de estabilizantes químicos possuem uma tendência a formar *clusters* durante o processo de preparação, sendo seu controle de interação partícula-partícula crítico para se obter uma dispersão estável. Eletrólitos poliméricos têm sido reconhecidos ser excelentes veículos suporte para a formação de dispersões coloidais de prata com elevada estabilidade ⁷³⁻⁷⁴.

Um estudo de propriedades electrocrômicas da eletrodeposição de prata em meio de MEH-PPV-(poli[2-metóxi-5-(2-etilexiloxi)-1,4-fenilenevinileno]) foi obtida por ressonância de excitação de *plasmon*. O eletrólito Ag/MEH-PPV

submetido a pulsos de potencial apresentou um aumento da intensidade de coloração de 1.6 vezes. Uma disposição relativamente uniforme de nanopartículas de prata foi obtida pela redução do íon prata. Estes resultados implicam que a coloração de dispositivos eletrocromáticos pode ser realçada e/ou manipulada usando as películas compostas de prata-polímero ⁷⁵.

2. Objetivos

2. Objetivos

A realização deste trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um novo eletrólito gelificado por matrizes poliméricas em dispositivo eletrocromico visando a construção de um dispositivo de eletrodeposição reversível de prata.

Realizará a eletrodeposição de prata sobre um vidro condutor transparente (ITO e FTO) com o propósito de se determinar as condições de preparo do eletrólito que resultem nos melhores parâmetros eletrocromicos da prata, como, elevado contraste óptico, transparência do eletrólito, ampla estabilidade térmica, eletroquímica e mecânica, elevada ciclabilidade e reversibilidade eletroquímica, além do menor impacto ambiental possível.

3. Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Eletrólitos

- Ag-aquoso - Complexo de prata(I)-amônia 0,1M (solução aquosa de AgNO_3 0,1M + NH_4OH 0,1M).
- Ag-gel - Complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m (meio gelificado por proteína de origem animal).
- Ag-PEO - Complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + KI 0,42M + PEO- $([\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n)$ 12% m/m (meio gelificado por poli(óxido de etileno)).

3.1.1. Reagentes

Utilizou-se neste trabalho reagentes com padrão de análise. As soluções foram preparadas com água deionizada, $18\Omega\text{cm}^{-1}$, por processo MiliQ no aparelho Mili-Q Plus (Millipore).

3.1.2. Soluções estoque

AgNO_3 0,1M - Nitrato de prata (Chemco).

KI 1,0M - Iodeto de potássio (Merck).

NH_4OH 0,2M - Hidróxido de amônio (Chemco).

HNO_3 0,1M - Ácido nítrico (Merck).

HClO_4 0,5M - Ácido perclórico (F Maia).

NaOH 1,0M - Hidróxido de sódio (Merck).

Glicerina (G.Q.).

3.1.3. Matrizes poliméricas

Látex – (Estações Experimentais do Instituto Agronômico de Campinas na cidade de Votuporanga - SP).

Quitosana - (Sigma).

Amido – (Indústria Avebe de Guaíra - PR).

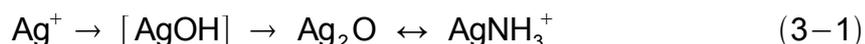
Amido acetilado oxidado – (Indústria Avebe de Guaíra - PR).

Proteína de origem animal – (Gelatina em folhas sem cor e sem sabor Dr. Otkler).

PEO-poli (óxido de etileno), $M_m = 900,000$ e dispersão de 200-500 ppm
BHT - (Aldrich).

3.1.4. Preparação do complexo de prata(I)-amônia

Foi preparada uma solução equimolar de AgNO_3 0,1M + NH_4OH 0,1M .
Procedeu-se à adição da solução de amônio ao AgNO_3 até a precipitação de AgO (coloração marrom) seguida de sua completa dissolução, restaurando novamente a transparência da solução ⁵⁵. O eletrólito, deste modo, encontra-se no equilíbrio (equação 3-1) entre a formação do complexo de prata(I)-amônia e o óxido de prata(II).



Os possíveis íons complexos intermediário da formação do complexo de prata(I)-amônia são: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ e $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ⁷⁶.

3.1.5. Preparação de eletrólitos de prata em meios gelificados por matrizes poliméricas de origem natural

3.1.5.1. Preparo da quitosana

A primeira etapa do preparo das películas de quitosana foi a retirada da solução de ácido acético 0,08M na qual vieram estocadas. Para isso, foram submetidas ao aquecimento em estufa a 92°C durante 10 min. Nesse período, a estufa foi aberta algumas vezes para que sua atmosfera não ficasse saturada. As películas foram então adicionadas a uma solução de NaOH 1,0M para neutralização e em seguida lavadas exaustivamente em água deionizada.

3.1.5.2. Preparo do amido

O amido oxidado acetilado e o amido puro seguiram as mesmas etapas de condensação. Foram dissolvidos em água na razão de 6% m/m aquecida por 1 hora a 92°C e receberam, por fim, 10% m/m de glicerina.

3.1.5.3. Preparo da proteína

O gel obtido por proteína foi preparado a partir da dissolução de 24-40% m/m de folhas de gelatina trituradas nos eletrólitos de prata, utilizando-se um agitador magnético e aquecimento de 50°C.

3.1.5.4. Preparo do PEO-poli (óxido de etileno)

Pesou-se uma massa de 1,0 g de PEO-poli (óxido de etileno) que foi primeiramente adicionada em 5 mL de álcool etílico e acrescida de 5 mL de água. Este conjunto foi levado ao aquecimento para que o álcool evaporasse e o volume final foi reduzido a 5 mL de solução. Este será referido ao longo do trabalho pela sigla PEO.

3.2. Técnicas e equipamentos para caracterização dos eletrólitos e filmes de prata.

3.2.1. Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi um vidro com um revestimento condutor ITO (In-SnO₂), de área geométrica de 42 mm².

3.2.2. Contra-eletrodo

O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar utilizado nos processos eletroquímicos foi uma placa de platina com área geométrica de 45 mm².

3.2.3. Eletrodo de referência

O eletrodo de pseudo-referência constitui-se de um fio de prata imerso nos eletrólitos estudados.

3.2.4. Janela electrocrômica - cela electroquímica

Como cela electroquímica utilizou-se uma cubeta típica de espectrofotômetro, contendo os diferentes eletrólitos estudados e os eletrodos. As medidas ópticas e electroquímicas foram realizadas à temperatura de 25 °C. A figura 3-1 apresenta um modelo deste arranjo experimental.

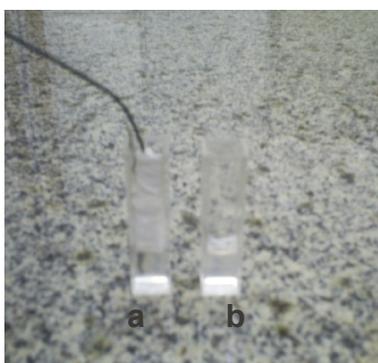


Figura 3-1 Fotografia da cubeta fotométrica com: a) eletrólito e eletrodos; b) eletrólito.

3.2.5. Estudo espectrométrico e fotométrico

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de caminho ótico igual a 10 mm, para leituras espectrométricas com varredura de comprimento de onda de 300 nm a 900 nm e em cubetas de plástico de caminho ótico igual a 10 mm, nos experimentos fotométricos (comprimento de onda fixo de 518 nm). Para tal, utilizou-se do espectrofotômetro HITACHI modelo U-3000 do Laboratório de Electroquímica e Electroanalítica do DQI-UFMS.

3.2.6. Estudo eletroquímico

O estudo eletroquímico foi realizado com o potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT-12 do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do DQI-UFMS. A cela eletroquímica utilizada foi a própria cubeta do espectrofotômetro.

3.2.7. Estudo da microestrutura dos filmes eletrodepositados sobre o ITO

As microestruturas dos depósitos de prata foram estudadas pelas técnicas de micrografia e microanálise com o Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, mod. JSM 6380 LV do Laboratório Multiusuário da UFMS. Os dispositivos eletrocromicos foram desmontados durante a primeira metade do ciclo voltamétrico (deposição).

Nesta técnica a amostra é explorada através de um feixe de elétrons de energia controlada de acordo com as características que se objetiva analisar, o que impõe sobre a amostra a necessidade de condução eletrônica. Vários processos ocorrem na interação entre o feixe e a amostra. Os três mais relevantes são: detecção de elétrons retroespalhados, produzidos mais intensamente por átomos mais massivos; emissão de elétrons secundários, na qual os elétrons da amostra são ejetados durante a varredura e; absorção de elétrons, na qual a base do porta amostra funciona como “terra” para onde fluem os elétrons absorvidos.

Procede-se para amostras pouco condutoras um pré-tratamento por deposição de filme fino de ouro ou carbono. No caso das amostras deste estudo a condutividade dos sais de prata foi suficiente para escoar a corrente elétrica, dispensando assim o pré-tratamento.

3.2.8. Estudo termoanalítico

3.2.8.1. Termogravimetria analítica - TGA

Curvas de perda de massa em função da variação de temperatura foram obtidas através de experimentos de TGA com equipamento Universal TA Instruments.

Para os eletrólitos solidificados com proteína de origem animal operou-se com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, partindo de 50°C até 900°C , sob atmosfera de ar sintético com vazão de 100mLmin^{-1} .

Para a série de eletrólitos constituídos por PEO, partiu-se da temperatura ambiente até 550°C . A razão de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ numa atmosfera de N_2 e vazão de 100mLmin^{-1} .

3.2.8.2. Termogravimetria em forno tubular - TG

O eletrólito Ag-PEO foi submetido a um experimento de termogravimetria utilizando um forno tubular horizontal de 5cm de diâmetro por 40cm de comprimento, com termopar tipo K construído pelo laboratório de Físico-Química DQI-UFMS, com o fim de avaliar a estabilidade térmica do eletrólito Ag-PEO sob ar atmosférico. A amostra foi separada em 7 alíquotas idênticas e cada uma foi submetida ao aquecimento até um determinado valor de temperatura entre 60°C e 200°C durante 20min e subsequente medida de variação de massa em balança analítica.

3.2.9. Estudo da rugosidade do eletrodepósito por análise de força atômica (AFM)

A topologia micro e nanoscópica do eletrodepósito de prata no eletrólito Ag-gel foi obtida por AFM, utilizando-se o microscópio Molecular Imaging PicoScan 5500. As medidas deste equipamento permitiram extrair informações sobre a morfologia e rugosidade das amostras pela análise estatística da distribuição de altura dos constituintes através do software Gidwomon⁷⁷.

3.3. Estudo fotoeletroquímico e espectrométrico *in situ*

Para a realização do estudo eletrocromico e fotoeletroquímico foram inseridos nas cubetas do espectrofotômetro três eletrodos, arranjados em um suporte de plástico. Os pulsos de potenciais foram fornecidos pelo potenciostato, cujos terminais elétricos foram introduzidos na câmara escura do espectrofotômetro.



Figura 3-2. Visão frontal do arranjo experimental para o estudo fotoeletroquímico e espectrométrico: a) espectrofotômetro, monitor de visualização das leituras espectrofotométricas, potenciostato e monitor de visualização da leitura eletroquímica; b) visão do eletrodo de trabalho e câmera escura do espectrofotômetro com a tampa aberta.

No caminho óptico, a face condutora do eletrodo de trabalho (ITO) foi posicionada perpendicularmente em relação ao feixe de luz e o contra eletrodo na lateral da cubeta, ou seja, paralela ao feixe de luz.

O eletrodo de referência (fio de prata) foi posicionado próximo à superfície do eletrodo de trabalho ITO visando minimizar os efeitos da queda ôhmica causada pela resistência própria do eletrólito. A consequência do efeito ôhmico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é o aumento de magnitude da voltagem de entrada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Este efeito prejudica a reversibilidade da janela e a durabilidade dos componentes, especialmente a do ITO.

Foi possível com o acoplamento do espectrofotômetro e potenciostato submeter o dispositivo de eletrodeposição de prata a programas de potenciais e acompanhar simultaneamente as modificações nos níveis de absorbância ou em seu espectro, bem como identificar a seqüência de formação e dissolução da espécie eletroativa em cada fase de operação. As medidas *in situ*, além de fornecerem dados mais confiáveis, reduzem significativamente a quantidade de reagente durante as investigações.

4. Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

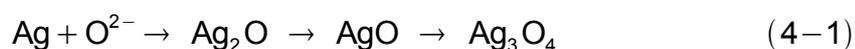
O estudo da eletrodeposição de prata em meios eletrolíticos aquoso e gelificado por matrizes poliméricas, para obtenção do fenômeno do eletrocromismo, foi o ponto de partida deste trabalho. A busca por um eletrólito polimérico visa proporcionar um conjunto de características favoráveis à sua aplicação em dispositivos como painéis de visualização e “janelas inteligentes”. Entre estas características destacam-se: estabilidade química, resistência mecânica, alta solubilidade dos sais de prata, condutividade iônica e caminho óptico transparente.

Com as técnicas da voltametria associadas à espectroscopia de varredura e de comprimento de onda fixo foi possível inquirir à cerca do mecanismo redox envolvido nos processos de deposição e dissolução dos complexos de prata sobre o ITO. No primeiro momento avaliou-se a eletrodeposição de prata no eletrólito aquoso de complexo de prata(I)-amônia, em que, observou-se as potencialidades quanto a reversibilidade e o elevado contraste óptico. Os problemas encontrados durante o experimento foram a evolução de gases na superfície do ITO e a formação de óxidos de prata insolúveis.

Posteriormente, o eletrólito aquoso formado pelo complexo de prata(I)-amônia, recebeu a adição de diferentes concentrações de látex; quitosana⁷⁸; amido; proteína de origem animal e PEO-Poli (óxido de etileno), visando, num primeiro momento, conferir-lhe um estado sólido. Neste momento, os eletrólitos assim obtidos, sofreram, em sua maioria, mudança de coloração. Embora apresentassem excelente grau de gelatinização, houve considerável prejuízo quanto ao caminho óptico, indo do marrom para o roxo até atingir a cor negra em alguns dias. A elevada reatividade do complexo de prata(I)-amônia foi o primeiro obstáculo para o desenvolvimento desta aplicação. Na maioria dos ensaios, devido à fotossensibilidade da prata à concentração de 0,1M de complexo de prata(I)-amônia, ocorreu a turvação imediata do eletrólito, inviabilizando a continuação do estudo pela simples ausência de um dos aspectos essenciais de uma janela eletrocromica, que é o caminho óptico transparente. Estas mudanças de coloração se mostraram persistentes em

adições graduais na faixa de concentrações do complexo de prata(I)-amônia entre $10^{-3}M$ a $0,1M$. Entretanto, nas soluções diluídas observou-se o escurecimento mais lento, cujos primeiros sinais surgiram após algumas horas de preparo e exposição à luz ambiente. Assim, um exame qualitativo (aparência) foi suficiente para verificar a inaptidão de boa parte dos eletrólitos poliméricos.

Na Tabela 4-1 foi relacionado o estado dos polímeros quanto à aparência, antes e depois da adição do eletrólito complexo de prata(I)-amônia $0,02M$, na razão de 16% m/m. O escurecimento dos eletrólitos se deu provavelmente, pela formação de óxidos de prata de variadas valências, cujo mecanismo são séries de formações que ocorrem lentamente (equação 4-1) ⁷⁹.



Estes óxidos, por sua vez, formam colóides de prata sobre as macromoléculas dos polímeros, turvando-os totalmente.

Tabela 4-1. Variação da transparência e estado de coloração das matrizes poliméricas, após a adição do complexo prata(I)-amônia $0,02M$ na concentração de 16% m/m.

| Matriz polimérica | Estado inicial | Coloração inicial | Estado final (3 horas) | Coloração final (3 horas) |
|-------------------------|---------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|
| Amido | translúcido | branco | opaco | marrom |
| Amido acetilado oxidado | transparente | - | translúcido | roxo |
| Proteína | transparente | - | translúcido | âmbar |
| Látex | translúcido | branco | opaco | vermelho |
| Quitosana | transparente | amarelo | opaco | negro |
| PEO | translúcido | | translúcido | cinza |
| PEO + HClO ₄ | transparente | - | transparente | - |

Os eletrólitos relacionados na tabela 4-1 foram classificados segundo observação de sua aparência em: transparente, translúcido e opaco. Aqueles que apresentaram estabilidade quanto ao grau de transparência ou minimamente translucidez, são protótipos potenciais para aplicação em

dispositivos eletrocromicos como janelas, visores e painéis de visualização, mesmo apresentando alguma coloração. No entanto, os exames eletrocromicos e termoanalíticos seguiram-se apenas para as matrizes de proteína de origem animal e PEO.

De modo geral, o estudo fotoeletroquímico *in situ* do eletrólito em meio gelificado por proteína apresentou uma reversibilidade parcial do contraste óptico e processos de escurecimento do ITO, tanto na varredura positiva quanto na negativa e a imagem do material eletrodepositado obtida através da microscopia de força atômica (AFM), neste meio, revelaram tratar-se de uma superfície rugosa (caráter dendrítico), o que, invariavelmente, contribuiu para a baixa eficiência na dissolução dos depósitos de prata.

O eletrólito formado pelo complexo de prata(I)-amônia 0,2mM de prata em meio ao PEO, teve sua transparência significativamente melhorada pela adição de baixas concentrações de ácido perclórico. Com a adição de iodeto de potássio a este meio, houve um ganho significativo na reversibilidade do processo de deposição/dissolução dos íons prata, tanto na eletrodeposição anódica quanto catódica. A morfologia e análise química dos depósitos durante a eletrodeposição anódica foi investigada por micrografias e microanálises de MEV. Os resultados experimentais revelaram, através do conteúdo de átomos de prata e oxigênio no eletrodepósito, tratar-se de Ag_2O .

Através de análises termogravimétricas, o eletrólito foi submetido a rampas de aquecimento, visando identificar as etapas de termodecomposição e também estimar sua estabilidade térmica. Este experimento é de fundamental importância, uma vez que, dependendo de sua finalidade, o material eletrocromico pode ficar sob exposição continua às condições climáticas, devendo manter-se inerte às variações de temperatura comuns aos vários climas do extenso território brasileiro.

4.1. Estudo comparativo entre os eletrólitos ag-aquoso e ag-gel

4.1.1. Estudo da eletrodeposição de prata em meio aquoso

A baixa solubilidade de muitos sais de prata em meio aquoso limitou o número de soluções para a proposta deste trabalho. Outros, como o cianeto de prata e iodeto de prata-mercúrio, devido a sua alta toxicidade, também foram

descartados. O óxido de prata(I), por sua vez, é insolúvel em água (1 porção em 40.000), mas dissolve-se em solução de ácido nítrico e solução de hidróxido de amônio. Os experimentos para obtenção do eletrocromismo da prata em ácido nítrico na faixa de concentrações entre 0,02M e 0,5M foi interrompido pela dissolução do revestimento de In-SnO₂ do ITO e consequente perda de condução elétrica.

Como eletrólito usado na eletrodeposição de metais, a solução amoniacal apresenta numerosas características e vantagens, entre as quais se destacam a grande escala de temperatura de utilização e a possibilidade de modular o condutividade para obter valores mais baixos, se necessário. Além disso, a evolução do hidrogênio é evitada. As janelas eletroquímicas dos eletrólitos amoniacaais são largas, mais do que 3V. Isto mostra a vantagem da amônia para obtenção do eletrocromismo de eletrodeposição reversível de metais¹⁰².

A figura 4-1 apresenta o voltamograma cíclico para o meio aquoso de complexo de prata(I)-amônia que foi obtido aplicando-se uma variação linear de potencial a partir de -1V até 2V e retornando ao potencial inicial (-1V). Através deste experimento obteve-se o perfil potenciodinâmico da deposição e dissolução dos óxidos de prata sobre o ITO e, simultaneamente, a variação de absorbância que o sistema sofreu através do experimento.

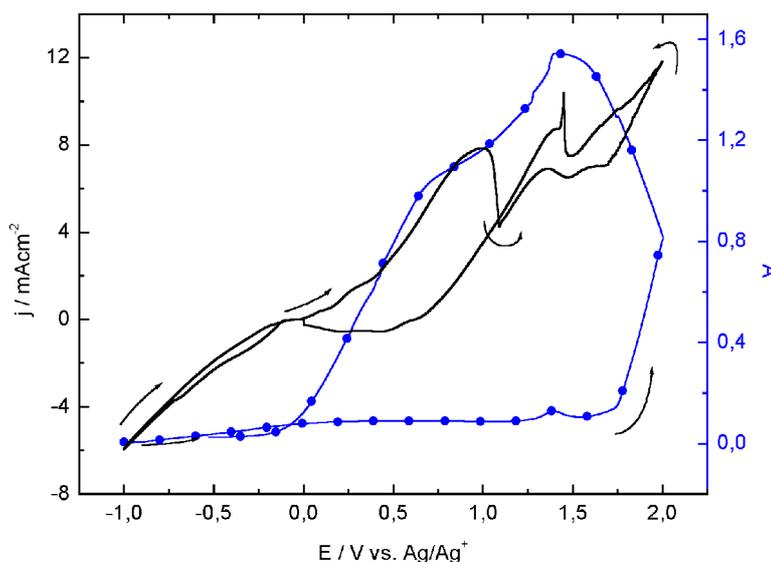
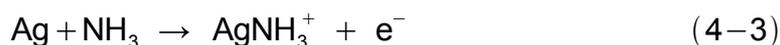


Figura 4-1. Perfil potenciodinâmico de j/E (—) e variação de absorvância em função do potencial A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito aquoso complexo de prata(I)-amônia 1,0M (Ag-aquoso).

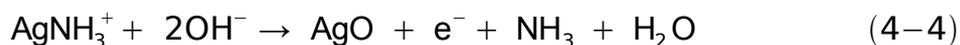
As regiões de deposição e dissolução para o sistema pode ser identificada pela figura 4-1. No início do ciclo (-1V) uma corrente catódica é observada e simultaneamente um pequeno escurecimento no ITO próximo de 4% devido à redução de íons de prata em solução (equação 4-2). O eletrólito apresentou-se pouco reativo nesta faixa de potencial, o que pode ser observado pela quase linearidade da corrente elétrica com o potencial na região que se estende de -1V até 0,5 V.



De 0V a aproximadamente 1,2V, embora a o perfil da absorvância *versus* potencial não tenha sofrido variação significativa, o eletrodo de trabalho foi atravessado por uma corrente anódica intensa, responsável pela oxidação da Ag (equação 4-3) depositada sobre o ITO e um largo pico de densidade de corrente resultante da formação complexo de prata(I)-amônia aparece segundo a reação:



À partir do potencial de aproximadamente 1,6V, a janela escurece drasticamente devido à formação de óxido de prata (AgO) na superfície do ITO (equação 4-4).



Neste momento, a luz teve sua passagem bloqueada pela camada de óxidos de prata formados. Um máximo de absorção é atingido no potencial de aproximadamente 1,6V, durante a varredura reversa, isto é, na direção de potenciais negativos. Neste sentido da varredura anódica, ocorre ainda a dissolução do depósito em duas etapas: após o potencial de 1,4V e mais rapidamente, após 0,6V indo até 0V. Neste momento, a curva de absorbância indo a zero mostra que o eletrodo voltou à sua condição inicial de transparência.

Durante o experimento, houve a precipitação de um pó preto logo abaixo dos eletrodos de ITO e contra-eletrodo resultante da formação de óxido de prata de baixa aderência ou óxidos de prata com valências maiores (insolúveis). Processos eletroquímicos paralelos, gerando produtos irreversíveis como este que se despreendeu do eletrodepósito, pode contribuir para a diminuição da eficiência do ciclo voltamétrico e comprometer a vida útil do dispositivo. Outra possível reação danosa é a evolução de gases como o hidrogênio em potenciais mais negativos e de gás oxigênio em potenciais positivos, visto que esta janela de potencial (-1V à 2V) é bastante larga e deslocada para valores positivos em relação ao potencial de 0V. Soma-se isto ao fato de que o fio de prata como eletrodo de referência em um meio alcalino (pH 10) desloca os potenciais das reações em valores próximos a 0,34V com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ⁵. Por fim, o complexo de prata incolor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pode concorrer com a formação de AgO, prejudicando a variação de absorbância.

À partir dos resultados dos experimentos de voltametria cíclica, procurou-se identificar os potenciais cuja resposta de corrente fossem as mais intensas (pico de corrente) e neles aplicaram-se saltos potenciométricos para verificar a ciclabilidade, reversibilidade dos processos e tempo de resposta.

Foram aplicados três pulsos de potenciais, partindo-se do potencial de equilíbrio: $-0,75\text{V}$ durante 30s, 2V durante 20s e $0,8\text{V}$ durante 20s. Simultaneamente, realizaram-se as medidas de absorvância.

O perfil da curva de cronoamperometria (figura 4-2) apresentou, a partir do potencial de equilíbrio, um pico de corrente catódica com a polarização em $-0,75\text{V}$, referente à redução dos íons de prata, observando-se simultaneamente, no perfil da absorvância, uma variação de 30%, seguida de um pico de corrente anódica, durante a polarização em 2V , resultante da oxidação da prata metálica e formação de AgO sobre o ITO. Neste momento, observa-se no perfil de absorvância o clareamento parcial, seguido do escurecimento intenso. Finalmente, com a aplicação de um potencial de $0,8\text{V}$, observou-se um pico de corrente anódica menor, resultante da dissolução dos óxidos de prata e no perfil de absorvância, o clareamento quase efetivo do ITO.

O estado de absorção óptica do sistema após o processo catódico (potencial negativo) ficou condicionado ao bloqueio da luz provocado pelo depósito de prata metálica sobre o ITO em um nível de escurecimento de 25%. Após a polarização inversa, houve uma diminuição deste para aproximadamente 10%, devido à oxidação da prata quando iniciou-se o escurecimento devido aos processos eletroquímicos concomitantes, isto é, a formação de óxidos de prata.

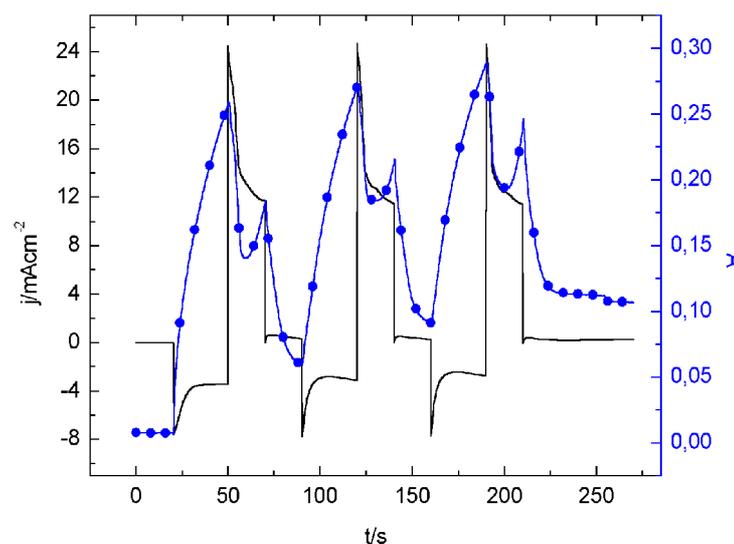


Figura 4-2. Perfil cronoamperométrico j/t (—) e variação de absorbância A/t (●-●-) à 518nm da solução aquosa complexo de prata(I)-amônia 1,0M com três seqüências de pulsos de potencial de -0,75V, 2V e 0,8V.

Ao longo do experimento de cronoamperometria observou-se o desprendimento de sólidos insolúveis, que se precipitaram para o fundo da cela. Provavelmente, com a formação de óxidos de prata, uma porção se desprendeu devido à baixa aderência aos eletrodos, resultando em perda do contato elétrico e o conseqüente comprometimento da reversibilidade eletroquímica.

A completa reversibilidade do filme eletrodepositado não foi alcançada ao longo dos três primeiros pulsos, como pode ser observado na figura 4-2.

Embora o dispositivo de eletrodeposição de prata em meio aquoso apresente elevado contraste óptico, formando um eletrodepósito de AgO persistente, sua reversibilidade e ciclabilidade ficam bastante prejudicadas com o tempo, além disso, inviabilizando sua aplicação em dispositivos eletrocromicos.

4.2. Estudo da eletrodeposição de prata em meio gelificado por proteína de origem animal

O gráfico da figura 4-3 apresenta o resultado dos experimentos simultâneos de voltametria cíclica e variação da absorbância para a solução eletrolítica Ag-gel. Para efeito de comparação, as condições experimentais foram as mesmas do Ag-aquoso.

A figura 4-3 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia em meio gelificado por proteína de origem animal, que foi obtido aplicando-se uma variação linear de potencial a partir de -1V até 2V e retornando ao potencial inicial (-1V) e simultaneamente o perfil da absorbância em função do potencial, através do experimento de fotometria. Já a partir do potencial de partida (-1V), pode-se observar através da curva de absorbância *versus* potencial, uma absorção de luz de aproximadamente 30%, motivada pela provável redução de prata na superfície do ITO. A absorbância sofre, na varredura em direção aos potenciais positivos, duas quedas bem localizadas. Em -0,5V e 0,5V e após 1,2V ocorre um escurecimento rápido e intenso, provavelmente pela formação de AgO sobre o ITO. Já na varredura reversa, na direção dos potenciais negativos observa-se o clareamento até o potencial de 0V seguido pelo escurecimento do ITO que se encerra com 60% de absorbância. Embora o perfil de corrente da voltametria apresente os picos mais bem definidos em relação ao sistema Ag-aquoso (vide figura 4-1), o perfil da curva da absorbância mostra toda a dificuldade de aplicação deste sistema em dispositivos eletrocromáticos, devido à ausência de uma região em que a absorbância apresente variações de claro/escuro bem definidas. Além disso, pode-se observar que o eletrólito Ag-gel apresentou intenso escurecimento do ITO, tanto por processos anódicos quanto catódicos. Porém, em nenhuma região de potencial houve o completo clareamento, ou seja, o perfil da curva de absorbância no sentido direto quanto reverso não se interpõe.

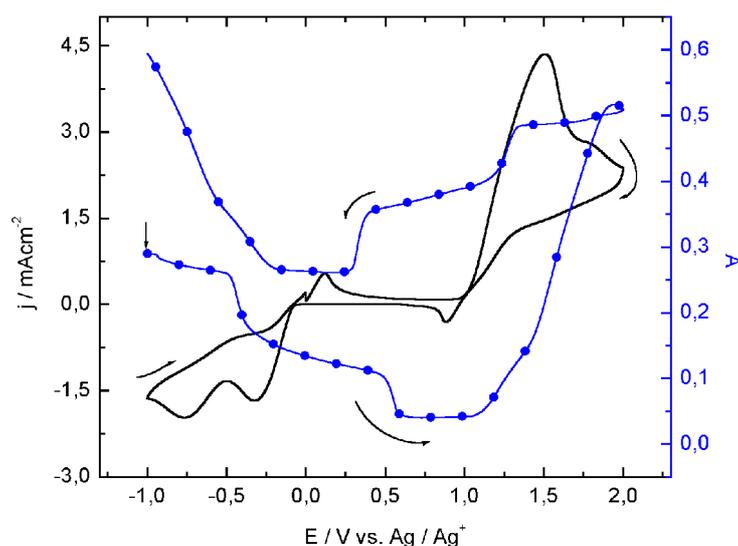


Figura 4-3. Perfil potenciodinâmico j/E (—) e variação de absorvância em função do potencial A/E (-●-●-) a 518nm e $50mVs^{-1}$ para o eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m.

A atividade electrocrômica foi verificada com os mesmos parâmetros do experimento de cronoamperometria realizada para o sistema Ag-aquoso. Foram aplicados três pulsos de potenciais. Nos processos identificados na figura 4-3, os pulsos de potenciais aplicados se localizam em uma região de deposição catódica de prata metálica, oxidação de prata concomitante com formação de óxidos de prata e região de potencial de equilíbrio (dissolução).

Uma deposição de Ag mais intensa foi observada em -1V, deslocando a absorvância em 25%, aplicou-se os próximos dois saltos potenciométricos. Embora com níveis de densidade de corrente intensas, $25mAcm^{-2}$ e $9mAcm^{-2}$, não houve resposta electrocrômica para esta sequência.

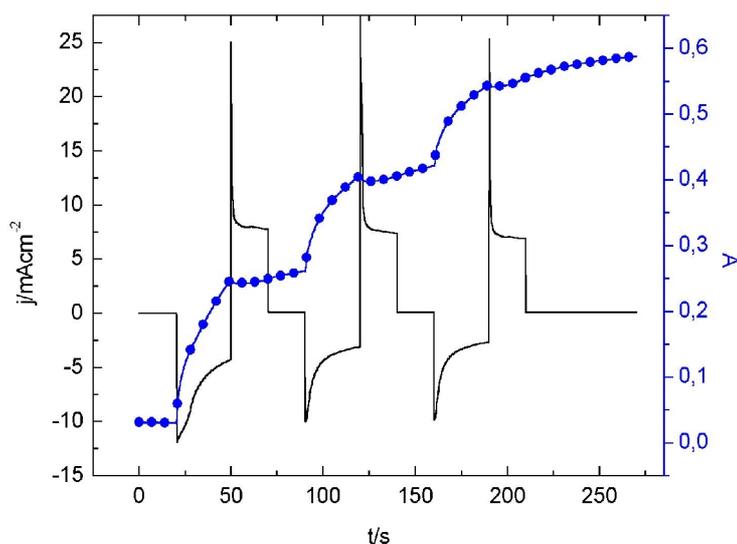


Figura 4-4. Perfil cronoamperométrico j/t (—) e variação de absorvância A/t (-●-●-) a 518nm da do eletrólito gelificado de de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m com três seqüências pulsos de potencial de -0,75V, 2V e 0,8V.

Para corroborar os resultados de voltametria cíclica da figura 4-3, destaca-se na cronoamperometria do sistema de complexo de prata(I)-amônia com proteína (figura 4-4) a completa irreversibilidade da eletrodeposição dos revestimentos sobre o ITO neste . Ao término do experimento observou-se que um volume de complexos de prata se formou e permaneceu insolúvel no ITO e, ao contrário do eletrólito aquoso, não pôde dispersar-se e ser arrastado ao fundo da cela eletroquímica.

4.2.1. Topologia por microscopia de forças atômicas do material eletrodepositado no ITO em eletrólito Ag-gel

A morfologia do depósito de Ag, AgO e outros complexos de prata, eletrodepositados em meio de proteína sobre o ITO foi obtida por microscopia de força atômica. Foi encontrada uma sobreposição desordenada de partículas com diferentes geometrias e tamanhos. As quantidades acessíveis, dentre os parâmetros estatísticos, estão relacionados na Tabela 4-2.

O valor de RMS (root-mean-square) é calculado pela raiz quadrada da

$$R(x) = \sqrt{\frac{\sum_{(i=1)}^{(n)} x_i^2}{n}} \quad (4-5)$$

média dos valores de x elevados ao quadrado (equação 4-5). O cálculo de RMS para os valores de altura da amostra corresponde à sua irregularidade média e está relacionado com o grau de rugosidade da superfície⁸⁰. Para a amostra ser considerada plana (não rugosa) este valor deve atingir no máximo algumas dezenas de nanômetros.

Tabela 4-2. Parâmetro da topologia do revestimento eletrodepositado sobre o ITO em meio de eletrólito gelificado do complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| Altura mínima | 3,75 μ m |
| Altura máxima | 4,83 μ m |
| Valor de RMS | 0,23 μ m |
| Área superficial | 8,15x10 ⁻¹² m ² |

A principal característica desta superfície foi a elevada rugosidade. O valor de RMS evidencia tratar-se de uma topologia bastante acidentada, o que se reforça com a comparação entre os valores máximo e mínimo das distribuições de altura que se apresentaram distanciados por mais de 1 μ m.

Deve-se atentar, durante a observação da figura 4-5 que sua escala vertical foi esticada para facilitar a percepção de suas peculiaridades.

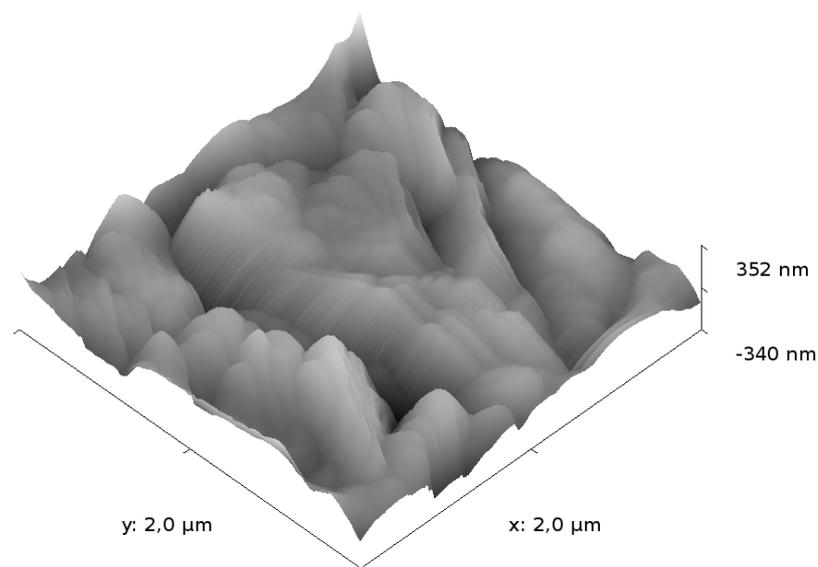


Figura 4-5. Imagem de AFM do depósito de complexos e óxidos de prata sobre o ITO após o primeiro ciclo voltamétrico do eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m.

A Figura 4-5 apresenta em 3D a topologia do eletrodepósito sobre o ITO durante o primeiro ciclo voltamétrico com muitas fraturas e elevações. Estas variações na topologia favorecem a formação de depósito dendrítico, ou seja, um depósito com elevada rugosidade. Outra característica importante deste tipo de depósito é que durante a eletrodeposição, microsegregações de solvente ficam aprisionadas, o que altera significativamente as propriedades eletromecânicas do material ⁸¹. Nos processos de deposição de metais em superfícies, a morfologia mais comum é a dendrítica ⁸². Assim, uma das causas da baixa reversibilidade da dissolução pode ter sido a deficiência do contato elétrico entre o depósito e o ITO causado pelo aprisionamento de solvente e proteína durante a eletrodeposição.

4.2.2. Análise térmica do eletrólito gelificado por proteína de origem animal

O estudo termoquímico do eletrólito gelificado Ag-gel é um procedimento experimental importante para se determinar a estabilidade e a rigidez e

também permite fazer uma estimativa das condições ambientais a que o material pode ser submetido.

Desta forma, para verificar o comportamento e a estabilidade térmica da matriz polimérica de proteína de origem animal na presença e ausência do eletrólito aquoso complexo de prata(I)-amônia, realizou-se o experimento de TGA em duas amostras, através das quais obteve-se o processo de termodecomposição do gel puro e do eletrólito sólido Ag-gel em três etapas consecutivas esboçadas nas figuras 4-6 e 4-7.

A Figura 4-6 mostra, na curva 1, a perda de massa da proteína de origem animal em função da variação linear da temperatura de 50°C a 840°C e na curva 2 é apresentada a derivada da curva 1. Os intervalos de temperatura em que ocorrem as termodecomposições são identificados a partir dos pontos de inflexão da curva de perda de massa, isto é, com picos de sua derivada.

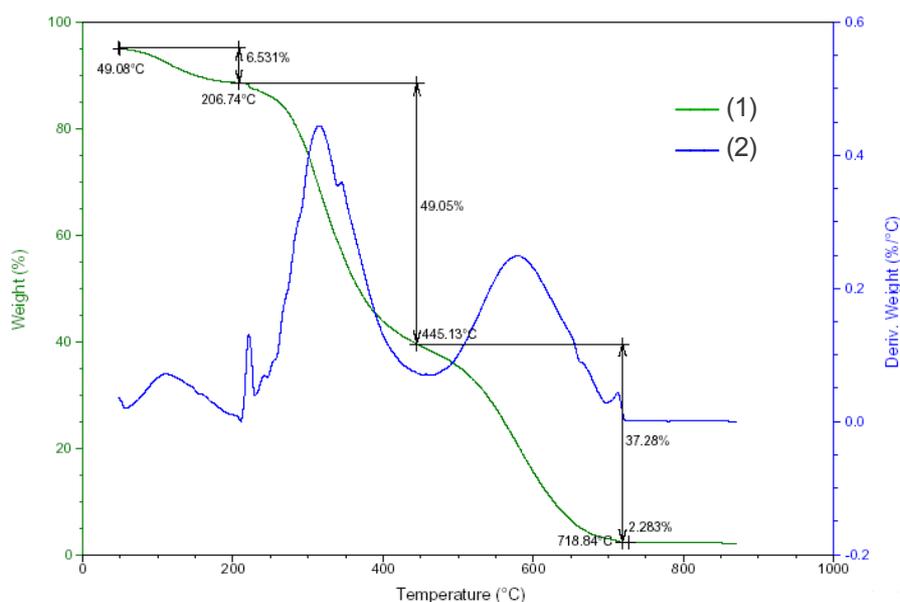


Figura 4-6. Experimento de TGA para a proteína pura. Razão de aquecimento: 20°Cmim⁻¹, ar sintético–100 mLmin⁻¹: (1) curva de perda de massa em função da temperatura e (2) primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura.

A primeira etapa observada na figura 4-6 se deve à eliminação de moléculas de água. A porcentagem indicada, de aproximadamente 6%, ocorre apenas para a faixa de temperatura de 50°C a 202°C. Cabe ressaltar aqui que o material já havia perdido 4,84% de umidade com a passagem do gás de

purga e pré-aquecimento até 50°C. Em seguida, observam-se duas etapas consecutivas atribuídas ao processo de termodecomposição da proteína, com resíduo final da ordem de 2,283%.

A Figura 4-7 mostra, na curva 1, a perda de massa do eletrólito Ag-gel em função da variação linear da temperatura de 50°C a 840°C e na curva 2 é apresentada a derivada da curva 1.

No experimento de TGA com o eletrólito Ag-gel (figura 4-7), observa-se as mesmas três etapas de termodecomposição da proteína pura, porém a magnitude do processo de perda de água foi muito ampliada. A primeira eliminação de moléculas de água, por volta de 16%, ocorreu entre 50°C e 98°C e, somada à eliminação de água adsorvida pela matriz polimérica, totalizou 61,69% na faixa de 50 a 182,78°C. Anteriormente a isto, o eletrólito havia perdido, aproximadamente, 28% de umidade, apenas com a passagem do gás de purga e pré-aquecimento até 50°C.

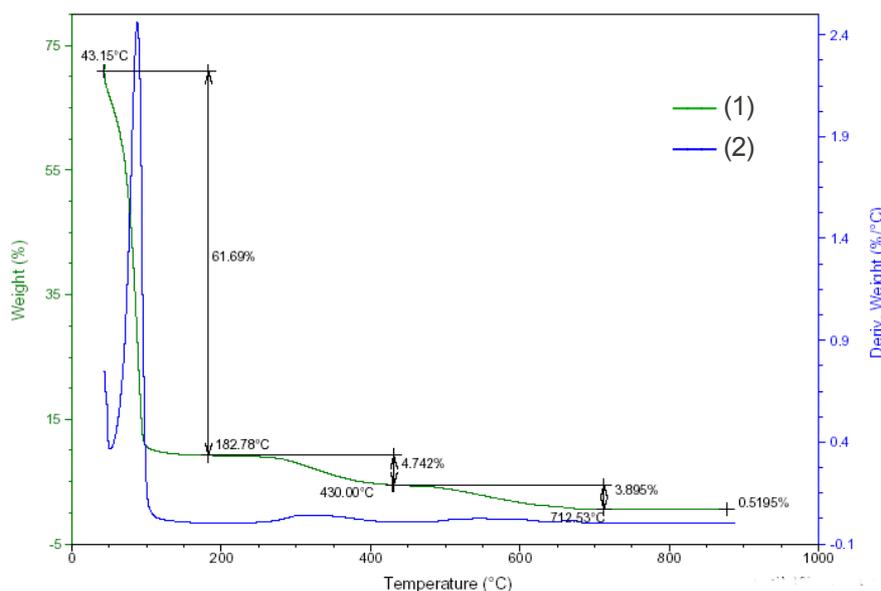


Figura 4-7. Experimento de TGA para o eletrólito gelificado de complexo de prata(I)-amônia 1,0mM + proteína 12% m/m. Razão de aquecimento: 20°Cmim⁻¹, ar sintético–100mLmin⁻¹: (1) curva de perda de massa em função da temperatura e (2) primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura.

A evidência experimental mais importante desta análise é a grande estabilidade térmica do gel de proteína em temperaturas próximas de 200°C,

mas o estudo não apresenta dados da retenção das configurações mecânicas. Tal experimento pode ser feito por um estudo da rigidez elástica e resiliência, uma vez que se trata de material solidificado.

4.3. Estudo da eletrodeposição de prata em PEO-Poli (óxido de etileno)

O PEO-poli (óxido de etileno) é um polímero linear preparado pela polimerização do óxido do etileno composto de monômeros com fórmula molecular $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ e possui uma conformação na forma de hélice. É empregado, na maioria de suas aplicações em síntese com outros polímeros (co-polímeros) e, devido a elevada condutividade iônica, foi investigado neste trabalho.

O estudo da eletrodeposição de prata em meio de PEO se deu em três etapas, para a formação do eletrólito definido como Ag-PEO, em que a primeira refere-se à adição do PEO à solução de complexo de prata(I)-amônia 0,2mM, seguida da adição de HClO_4 ao eletrólito obtido na etapa anterior e finalizando com a adição de KI sob diferentes concentrações. O eletrólito formado então apresentou-se translúcido, isto é, com baixa transparência (figura 4-8b) e a adição de HClO_4 2,2mM mostrou-se muito eficiente para melhorar a transparência e, como será discutido adiante, será fundamental na reversibilidade eletroquímica.

O espectro de absorção óptica do PEO, obtido através do espectrofotômetro, foi usado como linha base (branco) na região entre 300nm e 900nm para detecção espectroscópica do complexos de prata nas várias etapas de formação do eletrólito Ag-PEO.

A figura 4-8a apresenta dois espectros de absorção óptica do PEO após a adição da solução complexo de prata(I)-amônia 0,2mM e da solução de complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + HClO_4 2,2mM.

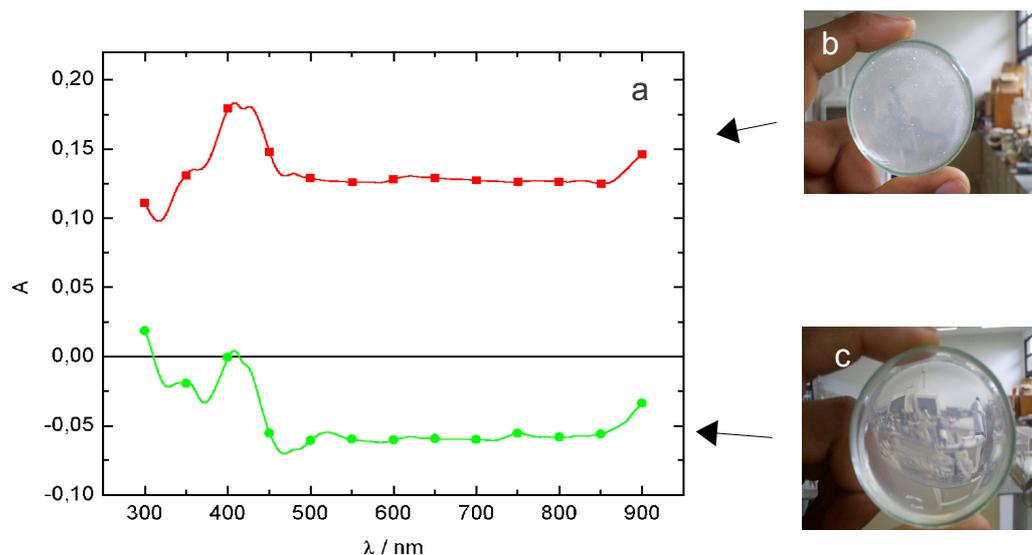


Figura 4-8. a) Espectro de absorção óptica do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m (-■-■-) e do eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + HClO₄ 2,2mM + PEO 12% m/m (-●-●-); b) fotografia do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m e c) fotografia do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + HClO₄ 2,2mM + PEO 12% m/m.

O PEO sofreu variação de coloração com a adição do complexo de prata(I)-amônia. Seu aspecto visual (figura 4-8b) adquiriu um tom acinzentado após algumas horas de exposição à luz ambiente e em atmosfera aberta. Provavelmente, o polímero forneceu elétrons para os íons de prata na presença da luz de modo que a condutividade iônica e a transparência foram afetadas pela redução de prata. O gráfico na figura 4-8a apresenta um pico em 410nm no espectro de absorção óptica correspondente ao complexo de prata(I)-amônia. A região coincide com a região de detecção dos sais de prata em meios eletrolíticos orgânicos^{69,72}.

Com a adição do ácido perclórico, observou-se um estado de transparência muito favorável para as aplicações que necessitam de caminho óptico transparente. O gráfico 4-8a apresenta dois espectros semelhantes, porém afastados por uma diferença de absorção média de 18%, isto é, com a

adição do HClO_4 , o eletrólito em todo o espectro observado, teve uma diminuição no valor da absorbância.

O HClO_4 tornou o eletrólito em PEO, como um todo, mais transparente e possivelmente, não provocou a dissociação do AgNH_3^+ visto que, não houve deslocamento em comprimentos de onda do pico de detecção em 410nm.

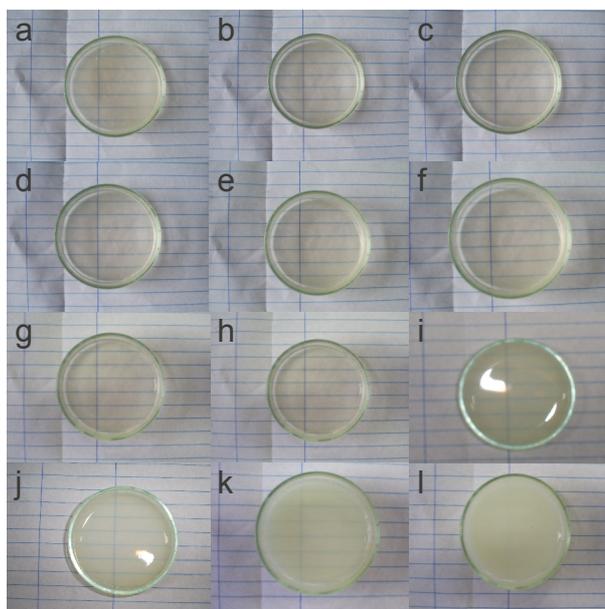


Figura 4-9. Fotografia em placa de Petri do complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + KI [m] + PEO 12% m/m, volume de 5mL, em que: a) $m=0,23\text{M}$; b) $m=0,28\text{M}$; c) $m=0,32\text{M}$; d) $m=0,37\text{M}$; e) $m=0,42\text{M}$; f) $m=0,46\text{M}$; g) $m=0,51\text{M}$; h) $m=0,56\text{M}$; i) $m=0,60\text{M}$; j) $m=0,65\text{M}$; k) $m=0,70\text{M}$ e l) $m=0,74\text{M}$.

Como pode ser observado na figura 4-9, o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + PEO 12% m/m sofre turvação em adições sucessivas de KI tornando-se, nos estágios k e l, um material de coloração variando entre o branco e o amarelo. Contudo, o eletrólito manteve seu estado de transparência relativamente inalterado sob concentrações de KI abaixo de 0,56M e uma turvação mais intensa se observou em concentrações acima de 0,70M.

A figura 4-10 mostra os perfis potenciodinâmicos da série de voltametrias cíclicas para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m na ausência de HClO_4 e na concentração de

2,2mM e em variações de concentração de KI de zero a 0,28M e simultaneamente os perfis de absorbância em função dos potenciais através dos experimentos de fotometrias, que foram obtidos aplicando-se uma variação linear de potencial a partir de -1V até 2V e retornando ao potencial inicial (-1V).

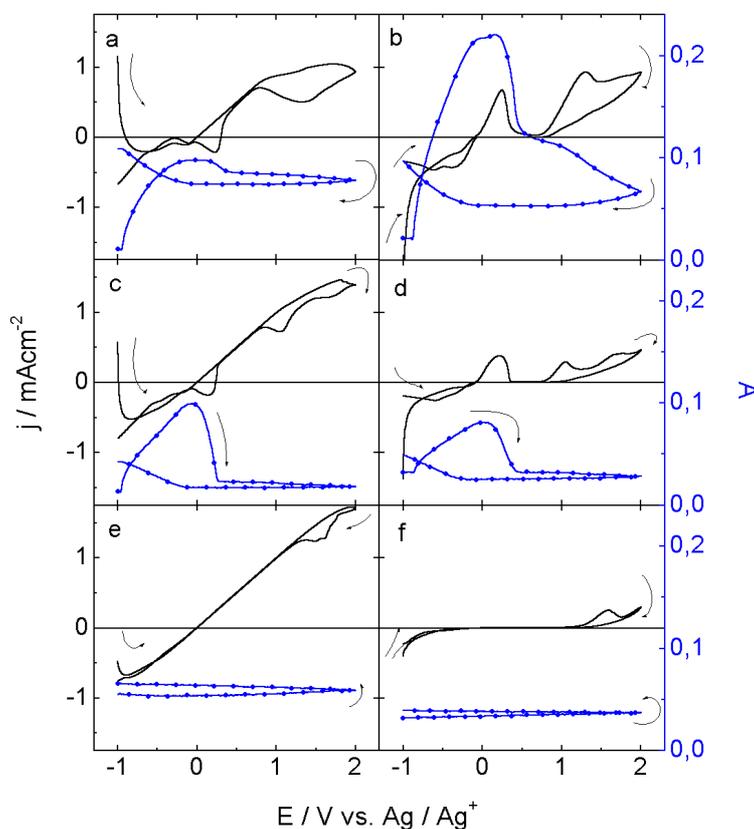


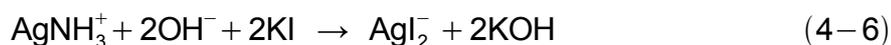
Figura 4-10. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) e de variação de absorbância em função do potencial, Δ/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 [n] + KI [m] + PEO 12% m/m: a) n,m = zero; b) n=2,2M e m=zero; c) n=0,2M e m=0,04M; d) n=2,2M e m=0,09M; e) n=2,2M e m=0,14M; f) n=2,2M e m=0,18M.

De um modo geral, a principal característica observada através dos três conjuntos de experimentos, apresentada pelas figuras 4-10, 4-11 e 4-12 é que a eletrodeposição da prata passa de processos catódicos para processos anódicos.

No primeiro voltamograma (figura 4-10a), observa-se com a corrente elétrica e a variação da absorbância, a completa ausência de reversibilidade. Como foi anteriormente discutido (figura 4-8b), este eletrólito (complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m), apresentou um

baixo grau de transparência. Na seqüência (figura 4-10b), utilizou-se o eletrólito com acréscimo de HClO₄ 2,2mM. A deposição catódica (potenciais negativos) foi ampliada e observou-se um nível de escurecimento do ITO em 20% e parcialmente reversível. Este significativo avanço na performance do eletrocromismo provavelmente se deu pelo deslocamento do equilíbrio da reação de formação de óxido de prata ($\text{AgNH}_3^+ \leftrightarrow \text{AgO}$) para a formação de complexo de prata(I)-amônia intensificando, desta forma o processo de redução da prata em potenciais negativos devido a diminuição do valor do pH. Com este resultado pode se dizer que o HClO₄, ao dissolver o filme de prata^{85,86}, melhorou a reversibilidade da eletrodeposição sobre o ITO.

A figura 4-10c mostra o comportamento do eletrólito com a primeira adição de KI. Observa-se um escurecimento baixo, próximo de 8% em função das correntes catódicas e um completo clareamento na presença de corrente anódica sobre o ITO na varredura direta entre os potenciais de 0V a 0,3V. O íon 2I⁻ presente na solução provocou a formação de ânion complexo AgI_2^- segundo a equação 4-6. Embora o perfil da variação da absorvância seja



relativamente, semelhante aos das figuras 4-10a, 4-10e e 4-10b, a adição de KI influenciou drasticamente o perfil eletroquímico⁵³. Para este novo sistema, a equação 4-7 apresenta uma possível reação de equilíbrio eletroquímico.



Com as adições de KI na faixa de concentração de 0,09M à 0,18M o eletrólito perdeu suas propriedades eletroquímicas e fotométricas,

comportando-se como um sistema cada vez mais resistivo (figura 4-10d, 4-10e e 4-10f), evidenciando que os íons AgI_2^- foram consumidos nesta etapa, para a formação de novos componentes cuja presença inibe sua eletroatividade.

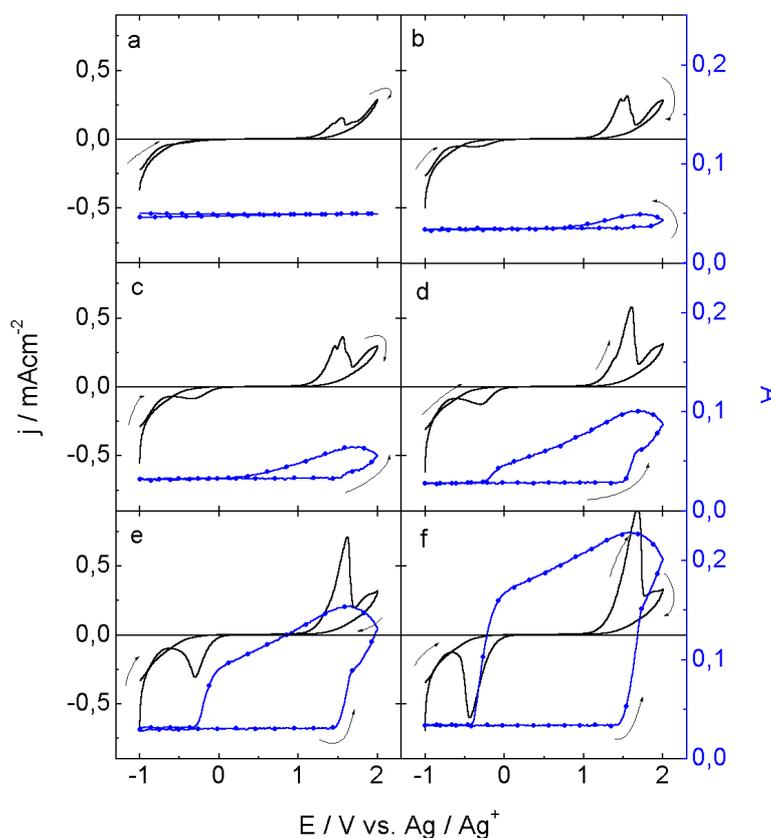


Figura 4-11. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) e de variação de absorvância em função do potencial A/E (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito de complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM+ PEO 12% m/m + HClO_4 2,2mM + KI [n]: a) $n=0,23\text{M}$; b) $n=0,28\text{M}$; c) $n=0,32\text{M}$; d) $n=0,37\text{M}$; e) $n=0,42\text{M}$; f) $n=0,46\text{M}$.

Uma série de ânions complexos de prata formam-se em soluções com altas concentrações de I^- quando imersas em solventes orgânicos: Ag_2I_3^- , Ag_3I_4^- e Ag_4I_5^- . Formam-se no eletrólito ânions complexos cada vez maiores, o que o leva a um estado sólido, pela cristalização de seus componentes ⁸⁷.

A figura 4-11 mostra os perfis potenciodinâmicos da série de voltametrias cíclicas para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + PEO 12% m/m, em concentrações de KI entre 0,23M a 0,28M e as variações da absorvância em função dos potenciais através dos experimentos simultâneos de fotometrias, que foram obtidos

aplicando-se uma variação linear de potencial a partir de -1V até 2V e retornando ao potencial inicial (-1V).

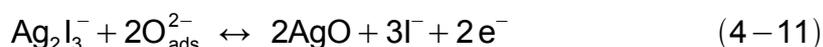
A formação dos ânions complexos Ag_2I_3^- na segunda etapa de adição de KI ao sistema (equação 4-8), isto é, na faixa de concentração de 0,23M a 0,46M, favoreceu a reativação do eletrocromismo do sistema, porém, com



processos inversos aos anteriores, visto que a região de potencial de -1V a 0,5V em que se pronunciavam os processos de escurecimento/clareamento mudou-se para a região de -0,5V a 1,6V e o escurecimento do ITO, durante a deposição, só ocorreu em potenciais positivos e correntes anódicas e nem mesmo traços de deposição foram observados durante as varreduras sob potencial negativo.

Observa-se na figura 4-11 um crescimento gradativo da densidade de corrente do sistema, em função da adição de KI. Um pequeno sinal de escurecimento do ITO, próximo de 3%, observado na figura 4-11b, reverteu-se ainda em potenciais positivos próximos de 0,7V, para o qual utilizou-se 0,28M de KI.

As equações 4-9, 4-10 e 4-11 apresentam as reações na interface eletrodo de ITO e eletrólito de formação de AgO sobre o eletrodo de trabalho durante a polarização anódica.

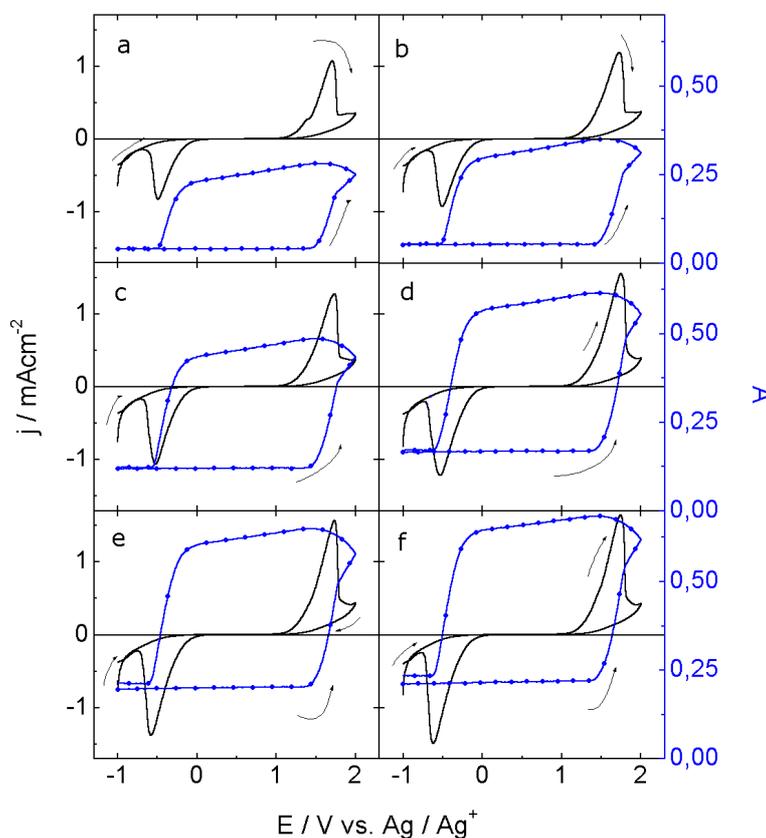


A reação de formação do óxido de prata(I) é controlada, não somente pela difusão dos íons prata no meio, mas também pela formação da espécie adsorvida $\text{O}_{\text{ads}}^{2-}$ sobre o eletrodo, de acordo com os mecanismos apresentados nas equações 4-8 e 4-9⁸⁸⁻⁹⁰.

O ciclo de deposição e dissolução de AgO nos eletrólitos de concentração de KI entre 0,28M (figura 4-11b) e 0,60M (figura 4-12c) apresentaram-se bastante regulares quanto aos perfis de j/E , com picos de

correntes em regiões bem definidas e correlacionados com a variação de absorbância do ITO.

Uma importante observação na figura 4-11 é que, no potencial acima de 1,7V, houve um segundo processo de deposição que escurece o ITO mais lentamente. Este processo pode ser identificado, também na figura 4-12, porém, com maior dificuldade, pois a ampliação do primeiro pico de corrente e seu deslocamento de potenciais entre 1,5V e 1,75V, à medida em que se adicionam quantidades maiores de KI, acobertou este processo. Observa-se ainda que este segundo processo anódico permaneceu, ao contrário do primeiro, invariante à adição de KI. Seu pico de corrente manteve-se entre $0,36\text{mAcm}^{-2}$ e $0,42\text{mAcm}^{-2}$. Levando em consideração que o pico de corrente do segundo processo anódico, tanto na figura 4-11 quanto na figura 4-12, encontra-se no vértice positivo da varredura de potenciais, pode-se supor que ele seja resultado da formação de óxidos de prata de mais elevada valência como o Ag_3O_4 , em concomitância com a formação de O^{2-} na superfície do eletrodo ^{91,92}. Para a solução deste problema, a diminuição da janela de potencial é suficiente, sem prejuízo ao contraste óptico do dispositivo.



Nos perfis de absorvância das figuras 4-11c à 4-11f, observa-se o aumento gradativo da variação de absorvância e sua completa reversibilidade sob potenciais cada vez mais deslocados para o extremo negativo da janela de potencial, ou seja, a dissolução do AgO sobre o ITO foi deslocada de aproximadamente -0,5V para -0,3V nas varreduras reversas de potencial, mostrando que o depósito torna-se gradativamente mais aderente à medida em que se aumenta a concentração de KI. Em concentrações acima de 0,65M de KI (figura 4-12d, 4-12e e 4-12f), embora a absorvância não atinja mais o patamar inicial, apenas uma pequena fração (2%) dos óxidos eletrodepositados não se dissolveu por completo.

A figura 4-12 apresenta a região de saturação de KI no eletrólito polimérico de eletrodeposição de prata. Os dois grandes problemas desta saturação são a perda da reversibilidade e transparência.

Observa-se no terceiro estágio que com o aumento da concentração de KI há o deslocamento do E_{pa} de 1,6V à 1,75V e do E_{pc} de -0,3V à -0,6V (vide tabela 4-3), ou seja, houve a ampliação na janela de potencial entre os picos de correntes e, por consequência, de operação do dispositivo.

Uma avaliação dos potenciais de pico de corrente anódicos e catódicos relacionados na tabela 4-3, foi realizada para identificar a menor ΔE_p necessária para acionar o mecanismo de eletrodeposição de prata, em função da concentração de seus constituintes. Alguns valores de E_p não puderam ser obtidos, pois o pico de corrente se confundia com as correntes de descarga do eletrólito ou ocorreram nos potenciais dos vértices.

Tabela 4-3. Potenciais de pico para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO₄ 2,2mM + KI, v=50mVs⁻¹.

| [KI]/M | E _{pa} /V | E _{pc} /V | ΔE _p /V |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0,04 | 1,82 | -1,00 | 2,82 |
| 0,09 | -- | -1,00 | -- |
| 0,14 | -- | -1,00 | -- |
| 0,18 | 1,60 | 0,45 | 1,15 |
| 0,23 | 1,56 | -0,4 | 1,96 |
| 0,28 | 1,55 | -0,39 | 1,94 |
| 0,32 | 1,56 | -0,34 | 1,90 |
| 0,37 | 1,61 | -0,30 | 1,91 |
| 0,42 | 1,62 | -0,30 | 1,92 |
| 0,46 | 1,68 | -0,43 | 2,11 |
| 0,51 | 1,71 | -0,49 | 2,20 |
| 0,56 | 1,73 | -0,51 | 2,24 |
| 0,60 | 1,73 | -0,52 | 2,25 |
| 0,65 | 1,75 | -0,53 | 2,28 |
| 0,70 | 1,73 | -0,58 | 2,31 |
| 0,74 | 1,74 | -0,62 | 2,36 |

A figura 4-13 mostra a distribuição dos potenciais de picos catódicos e anódicos para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m com relação a adição de HClO₄ (linha pontilhada) e KI na faixa de concentração de zero a 0,7M.

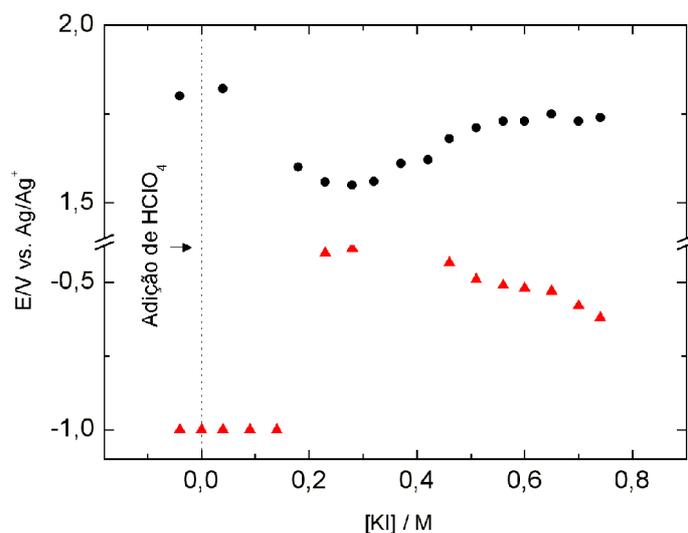


Figura 4-13. Potenciais de pico, $E_{pa}/[KI]$ (-●-●-) e $E_{pc}/[KI]$ (-▲-▲-) para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m em função da adição de $HClO_4$ 2,2mM e variação da concentração de KI.

A característica notória da figura 4-13 é a diminuição dos valores de ΔE_p , ou seja, da distância entre potenciais de picos anódicos e catódicos que a adição de KI provocou. No intervalo de concentração de 0,32M a 0,42M obteve-se os menores valores de ΔE_p aproximadamente 1,9V.

4.3.1. Eficiência electrocrômica

Um parâmetro importante para avaliar as potencialidades de aplicação de novos materiais electrocrômicos é o coeficiente electrocrômico, ele é determinado usando-se a lei de Lambert-Beer e a lei de Faraday para interpretar dados experimentais gerados em medidas de variação de absorvância e densidade de carga.

O coeficiente electrocrômico ou eficiência de coloração η é um parâmetro que relaciona a carga envolvida no processo de acionamento do dispositivo e o quanto ele foi escurecido, ou seja, avalia o rendimento do processo electroquímico para obtenção da variação do contraste óptico.

O coeficiente de absorvância molar ϵ relaciona para um dado comprimento de onda o nível de absorção de radiação com a concentração

molar da espécie estudada. E, em princípio, pode-se determiná-lo a partir de uma medida de absorvância ou transmitância, no entanto, em processos dinâmicos esta medida será uma aproximação devido a imprecisão no valor da concentração das espécies formadas.

A carga normalizada q envolvida no processo redox é dada por (Lei de Faraday):

$$q = nzF \quad (4-12)$$

em que n é o número de mol de moléculas de AgO formadas por unidade de área sobre o ITO, z é o número de elétrons envolvido na reação e F é a constante de Faraday (96500Cmol^{-1}).

A absorvância A de uma amostra dada pelo logaritmo da transmitância (I/I_0) geralmente expressa em %T, é a razão entre intensidade da luz incidente I_0 e intensidade da luz que atravessa a amostra I (Lei de Lambert-Beer):

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon b C \quad (4-13)$$

em que ϵ é o coeficiente de absorvância molar em $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, b caminho óptico do dispositivo (cm) e C é a concentração molar da espécie formada no processo redox em molcm^{-3} .

Derivando as equações 4-12 e 4-13 em relação ao tempo tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = j = zF \frac{dn}{dt} \quad (4-14)$$

e

$$\frac{dA}{dt} = \epsilon b \frac{dC}{dt} \quad (4-15)$$

Comparando as derivadas das equações 4-14 e 4-15 pode-se estabelecer uma relação dada por:

$$b \frac{dC}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad (4-16)$$

e

$$\frac{dq}{dt} = \frac{zF}{\varepsilon} \frac{dA}{dt} \quad (4-17)$$

Portanto tem-se a relação direta entre densidade de corrente e derivada

$$j \propto \frac{dA}{dt} \quad (4-18)$$

da absorvância:

Pela integração da equação 4-17 tem-se a equação 4-19:

$$q = \frac{zF}{\varepsilon} \Delta A \quad (4-19)$$

Conhecendo-se os valores de variação absorvância e carga por unidade de área envolvida no processo eletroquímico de variação do contraste óptico do dispositivo pode-se estimar a eficiência de coloração pelo valor de seu coeficiente eletrocromico como mostra a integração da equação 4-20.

$$\frac{\Delta A}{q} = \eta = \frac{\varepsilon}{zF} \quad (4-20)$$

Os resultados das voltametrias cíclicas fornecem uma série de parâmetros e características do eletrólito de prata no PEO. Os mais relevantes para avaliação da reversibilidade e ciclabilidade foram relacionados em função da adição de HClO₄ e variação da concentração de KI na figura 4-14. São eles: módulo da corrente de pico anódica e catódica, coeficiente eletrocromico, contraste (nível de escurecimento que o dispositivo alcança) e reversibilidade (restituição do estado de absorvância inicial).

Para facilitar a comparação entre corrente anódica e catódica, a figura 4-14 apresenta o módulo dos valores das correntes de pico. A corrente catódica e anódica são, necessariamente, de mesmo módulo em um sistema eletroquímico reversível. Partindo-se desta premissa, temos que a adição de KI ao eletrólito cumpre esta identidade entre os valores de correntes de pico, especialmente nas concentrações entre 0,37M e 0,42M. Observa-se também que na faixa de concentração entre 0,18M e 0,37M de KI, a corrente catódica supera o valor da corrente anódica e este quadro se inverte em concentrações maiores que 0,42M, o que coloca na concentração de KI, uma forma de balancear as correntes no dispositivo.

Os valores dos coeficientes electrocrômicos aumentaram com a adição de KI e atingiu um valor de $4,9\text{cm}^2/\text{C}$ para o eletrólito de $[\text{KI}]=0,74\text{M}$. Como coeficiente electrocrômico vai crescendo significativamente à medida que $[\text{KI}]$ aumenta, uma avaliação somente do valor de η induz o preparo do eletrólito com concentrações elevadas de KI, mas isto deve ser ponderado levando em consideração outros fatores, como por exemplo, a perda da transparência do eletrólito nesta faixa de concentrações elevadas. Portanto, existe uma faixa de concentração de KI ideal para ser adicionada ao eletrólito como atesta a os gráficos da figura 4-1.

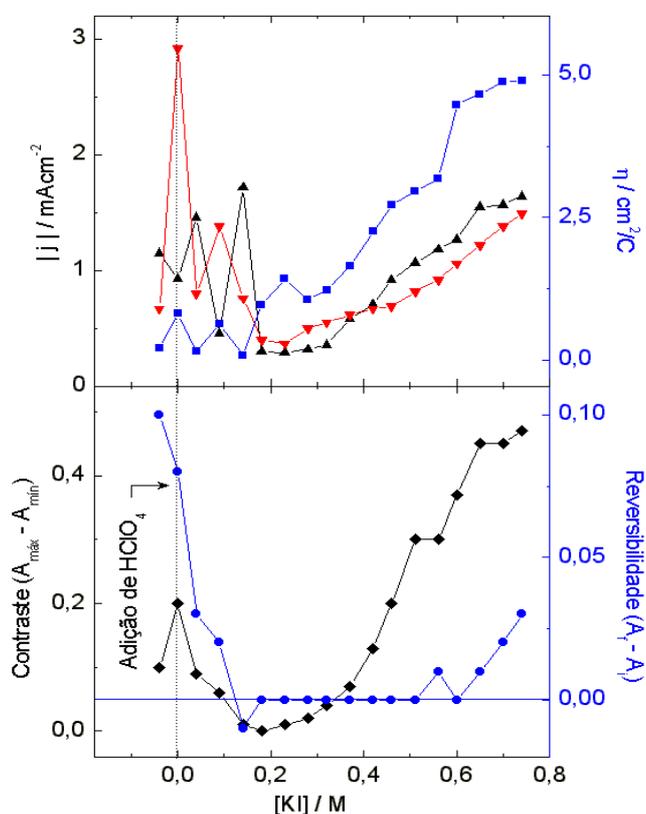


Figura 4-14. Parâmetros da reversibilidade η (-■-■-), i_{pa} (-▼-▼-), i_{pc} (-▲-▲-), contraste $(A_{\text{máx}} - A_{\text{mín}})$ (-◆-◆-) e reversibilidade $(A_r - A_i)$ (-●-●-) para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia $0,2\text{mM} + \text{NH}_4\text{OH } 8,7\text{mM} + \text{PEO } 12\% \text{ m/m}$ em função da adição de HClO_4 $2,2\text{mM}$ e variação da concentração de KI.

A variável contraste óptico é muito importante para os dispositivos electrocrômicos pois é o grau de modulação da absorvância que efetivamente

sensibiliza os observadores, por exemplo, em uma aplicação em painéis de visualização ou janelas eletrocromicas. Considerando as variações de contrastes ópticos acima de 10%, o escurecimento do ITO mostrou-se mais efetivo na ausência do KI ou sob concentrações de KI 0,42M ou maiores. Na região de concentração de KI entre 0,14M e 0,28M o dispositivo torna se inviável, pois, o contraste é inferior a 4%.

Para o parâmetro reversibilidade, o valor zero corresponde à variação entre dois estados de absorção óptica e o retorno ao estado inicial. Ele foi alcançado para uma larga faixa de concentração de KI adicionado ao eletrólito (de 0,04M a 0,65M), demonstrando a importância deste sal para o sucesso do dispositivo de prata em meio sólido. No entanto, esta conformidade é perdida em concentrações acima de 0,65M, onde reaparece no sistema um traço de eletrodeposição de material insolúvel. Esta característica da reversibilidade incompleta será explorada em experimento de cronoamperometria apresentado mais adiante (figura 4-17c).

A figura 4-15 mostra as voltametrias cíclicas e as derivadas da variação da absorbância em função dos potenciais. Foi utilizado para este experimento um conjunto de eletrólitos de complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12% m/m em adição de HClO₄ 2,2mM e diferentes adições de KI. Aplicando-se uma variação linear de potencial a partir de -1V até 2V e retornando ao potencial inicial (-1V), obteve-se simultaneamente os perfis potenciodinâmicos e de variação de absorbância.

Observa-se na imagem da figura 4-15a uma variação inicial mínima no valor da derivada da absorbância, entretanto, a partir do zero de potencial em diante tem-se a completa ausência de variação de absorbância para efeitos de comparação com o perfil da corrente envolvida no processo redox. Evidenciando tratar-se de um sistema cujo eletrocromismo não se manifesta. Já na figura 4-15b o perfil da derivada da absorbância parcialmente reproduz o perfil da voltametria cíclica, porém, invertida quanto a tendência de crescimento e decrescimento, aspecto este característico de processo de escurecimento catódico. A região de potenciais acima de 0,5V, o processo eletrocromico foi praticamente nulo pois, ocorre um intenso processo eletroquímico sem nenhuma variação do perfil da derivada de absorbância.

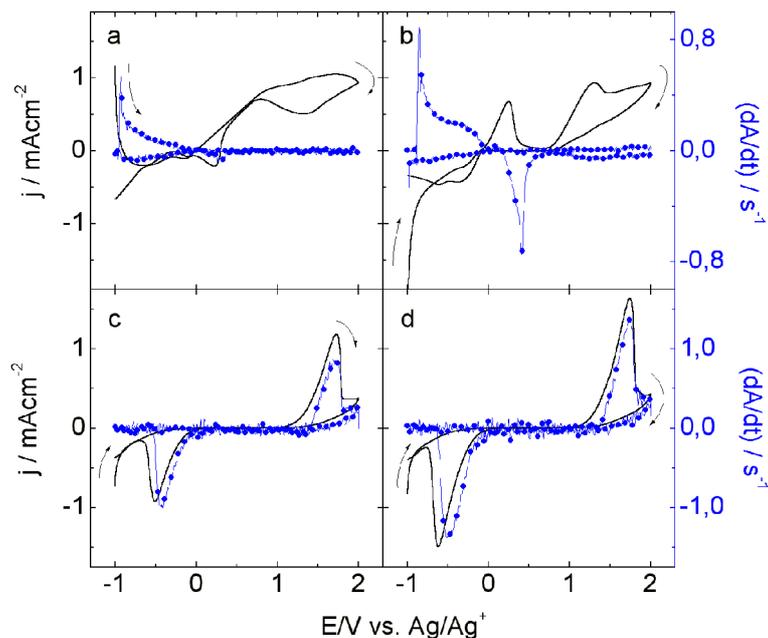


Figura 4-15. Perfis potencidinâmicos j/E (—) e derivada temporal da absorbância em função do potencial $(dA/dt)/E$ (-●-●-) à 518nm e 50mVs^{-1} para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m + HClO_4 [n] + KI [m]: a) n,m=zero; b) n=2,2mM e m=zero; c) n=2,2mM e m=0,51M; e) n=2,2mM; f) n=0,74M.

As figuras 4-15c e 4-15d diferem das duas anteriores pela adição de KI em sua formulação. O perfil das curvas destas derivadas praticamente reproduziu o perfil dos ciclos voltamétricos. Esta elevada semelhança permite inferir que: a corrente que flui no sistema é proporcional ao processo de deposição/dissolução dos óxidos de prata, ou seja, não há reações paralelas consumindo os complexos de prata e que a quantidade de eletrodepósito formada na superfície do ITO é proporcional a absorbância relativa da janela electrocrômica. Para aplicações em dispositivos electrocrômicos esta proporcionalidade revela todo o potencial do sistema de eletrodeposição reversível. A eficiência do eletrólito sólido PEO para modular a absorção de luz pela deposição/dissolução de óxidos de prata fica, com a correspondência cinética entre os perfis de correntes e derivada da absorbância com o tempo, mais uma vez evidenciada, justificando o seu estudo para aplicações em dispositivos electrocrômicos.

Os experimentos de cronoamperometria com medidas simultâneas de variação de absorbância foram realizados para investigar a ciclabilidade, a

velocidade dos processos de escurecimento/clareamento e os coeficientes eletrocromicos da formação dos depósitos de prata.

Numa tentativa de otimizar os parâmetros de deposição/dissolução de prata para o eletrólito na ausência de KI foram realizados experimentos de cronoamperometria conforme a figura 4-16a. Procedeu-se a operação do dispositivo na janela de potencial de -1V a 0,8V com 30s em cada etapa. Foi utilizado o eletrólito na presença de HClO₄ 2,2mM tendo em vista sua influência benéfica na reversibilidade e transparência do dispositivo.

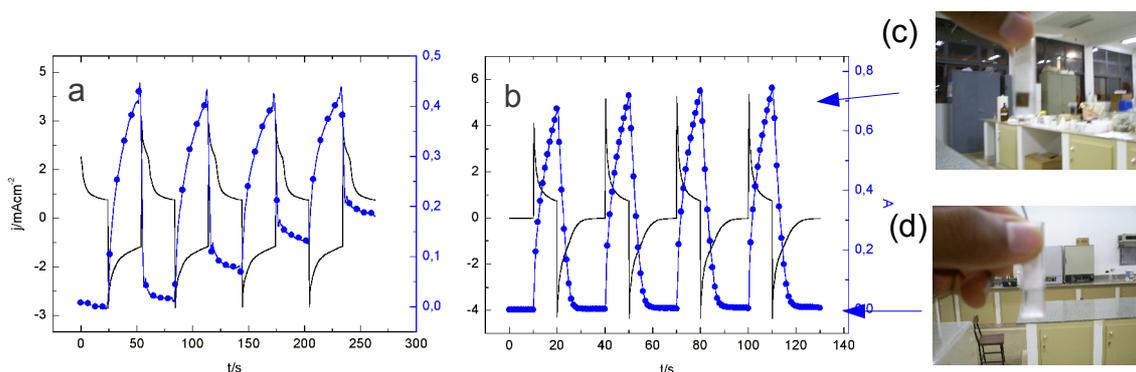


Figura 4-16. Perfis da cronoamperometria j/t (—) e variação da absorbância A/t (-●-●-) à 518nm para: a) complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + PEO 12%*m/m* + HClO₄ 2,2M de -0,8V em 30s e 1V em 30s; b). Ag-PEO de 1,4V em 10s e -0,1V em 20s; c) fotografia do dispositivo eletrocromico de eletrólito Ag-PEO no estado escurecido e d) fotografia do dispositivo eletrocromico de eletrólito Ag-PEO no estado de claro.

A cronoamperometria da figura 4-16b apresenta o processo de deposição/dissolução com pulsos de potenciais de -0,1V em 20s e 1,4V em 10s. As fotografias 4-16c e 4-16d do dispositivo de eletrodeposição reversível de prata à partir do eletrólito Ag-PEO foram realizadas respectivamente, no instante de máximo escurecimento e após o completo clareamento do ITO. A configuração do eletrólito utilizado foi a que reuniu o conjunto de características mais adequadas para maximizar a eficiência da modulação da transparência, tais como: completa reversibilidade, homogeneidade entre intensidade de correntes catódicas e anódicas, contraste óptico elevado e menor valor de ΔE_p .

Outra modificação com este intento foi a diminuição da janela de potencial para eliminar a evolução de gases.

A figura 4-16a apresenta a eletrodeposição de prata (Ag) em resposta à aplicação do pulso de potencial de -1V. A corrente catódica envolvida no processo próxima de -3mAcm^{-2} , proporcionou um contraste óptico de 45%. Entretanto, no quarto ciclo de deposição/dissolução a variação da absorbância caiu para 25% embora o perfil da corrente não tenha sido alterado significativamente.

O eletrólito da cronoamperometria da figura 4-16b apresenta variação de absorbância por processos eletroquímicos opostos aos apresentados na figura 4-16a. A formação reversível de AgO na superfície do ITO ocorre sob correntes anódicas na superfície do eletrodo ITO. Este eletrólito, denominado pela sigla Ag-PEO, apresentou picos de correntes anódicas e catódicas mais elevados que o sistema anterior e bastante simétrico principalmente a partir do segundo ciclo de deposição/dissolução. Com a aplicação de 1,4V o eletrodo de trabalho tornou-se recoberto por uma camada de óxido de prata que bloqueou a passagem da luz. O contraste médio neste processo foi de 60% com completa reversibilidade, isto é, dissolução completa do filme formada sobre o ITO que bloqueava a passagem da luz, em -0,1V num intervalo de 9,7s em média.

Foi obtido para o eletrólito complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + PEO 12% m/m o valor $\eta=9,20\text{cm}^2/\text{C}$ e para o eletrólito Ag-PEO $\eta=53,98\text{cm}^2/\text{C}$. Comparando estes resultados com os dados encontrados na literatura de dispositivos de eletrodeposição reversível, tem-se um valor ligeiramente acima de sistemas utilizando deposição de bismuto e cobre em meio gelificado por proteína de origem animal ($12\text{cm}^2/\text{C}$)⁴⁹, chumbo e cobre em meio aquoso ($30\text{cm}^2/\text{C}$)⁹³, Cu_2O em meio aquoso ($32\text{cm}^2/\text{C}$)⁵⁰ e abaixo de bismuto e cobre em meio aquoso ($77\text{cm}^2/\text{C}$)⁹⁴.

Com objetivo de avaliar a ciclabilidade as figuras 4-17 apresentam uma seqüência de pulsos de deposição/dissolução aplicados para três sistemas de eletrodeposição de prata.

O primeiro (figura 4-17a) apresentou certa ciclabilidade, porém, com oscilação do perfil da curva ao longo dos ciclos. Outro aspecto negativo é o baixo contraste óptico.

O perfil de absorbância obtido na cronoamperometria da figura 4-17b evidencia a ótima ciclabilidade do eletrólito Ag-PEO e a importância da adição

do KI para formação de um mecanismo de deposição de AgO com bastante regularidade e eficiência. O KI não só atua na formação do ânion complexo $Ag_2I_3^-$ à partir do complexo de prata(I)-amônia como também favorece a dissolução dos óxidos de prata. O PEO – poli(óxido de etileno) usado inicialmente para conferir o estado sólido do eletrólito, foi essencial para a solubilização dos haletos de prata que são, em sua maioria, insolúveis em meio aquoso e muito solúveis em meios orgânicos. Cumpre-se com isso o objetivo inicial deste trabalho, de estabelecer um sistema de eletrodeposição de prata em meio meio polimérico.

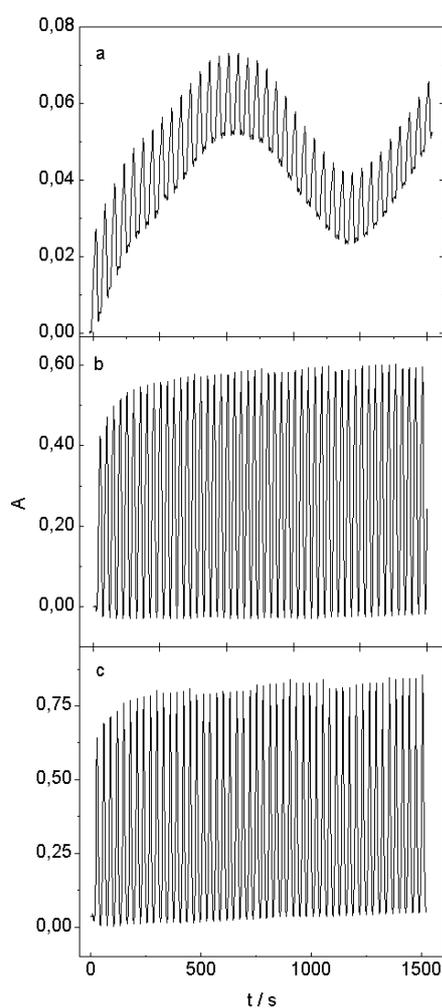


Figura 4-17. Variação de absorbância de A/t obtido pela cronoamperometria de: a) 36 ciclos para o complexo de prata(I)-amônia + NH_4OH 8,7mM + $HClO_4$ 2,2mM + PEO 12% m/m com pulsos de -0,8V e 1V; b) 50 ciclos para o Ag-PEO com pulsos de 1,4V e -0,1V; c) 50 ciclos para o complexo de prata(I)-amônia + NH_4OH 8,7mM + $HClO_4$ 2,2mM + KI 0,65M + PEO 12% com pulsos de 1,4V e -0,1V.

O ultimo sistema (figura 4-17c) utilizando o eletrólito complexo de prata(I)-amônia + NH_4OH 8,7mM + HClO_4 2,2mM + KI 0,65M + PEO 12% m/m apresentou um elevado contraste óptico, em média 75% com reversibilidade ligeiramente incompleta, ao longo dos ciclos uma fração do filme de óxidos de prata depositou-se de forma irreversível deslocando a linha de base da absorbância em 6% ao longo dos 50 primeiros ciclos de deposição/dissolução reduzindo, com isso, a vida útil do dispositivo.

O espectro de absorção óptica em diferentes estágio de formação do filme de AgO sobre o ITO foi realizado simultaneamente com os processos eletroquímicos. A partir deste conjunto de informações foi possível detectar a banda de absorção do AgO e a dinâmica do seu crescimento e dissolução. Foi observado, também, aspectos importantes para o planejamento de aplicações, tais como: largura da banda de absorção, comprimentos de onda em que o dispositivo atua com maior intensidade e absorção de ultravioleta e infravermelho próximo.

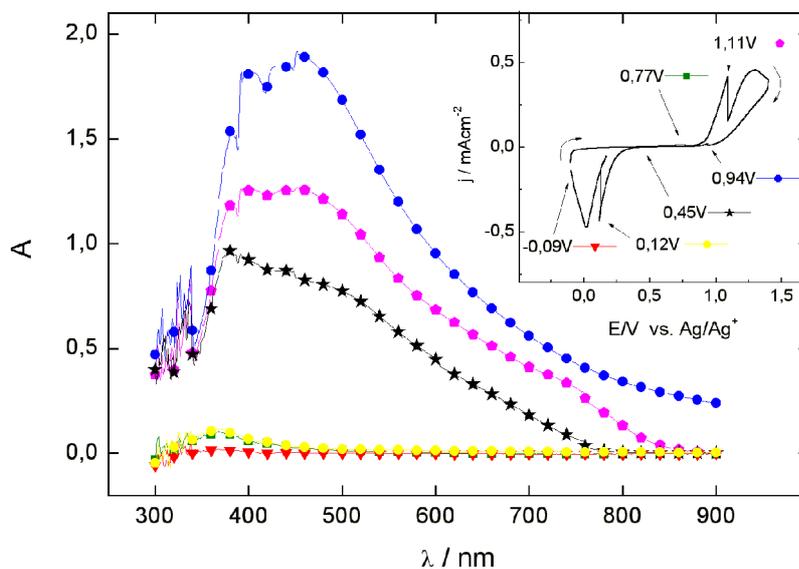


Figura 4-18. Espectro de absorbância em função do potencial (potencial congelado durante 20s) e figura inserida do perfil j/E à 10mVs^{-1} para o Ag-PEO.

O dispositivo foi submetido a uma voltametria cíclica partindo se do potencial de $-0,1\text{V}$. Nos pontos em que ocorreram as varreduras espectrométricas o potencial permaneceu inalterado por 20s para oferecer condições semelhantes para que as reações eletroquímicas de cada estágio

ocorressem. A primeira varredura espectral ocorreu para o potencial de 0,77V. Observa-se pouco acima da linha base um sinal em 370nm da formação de complexos de prata⁹⁵. Em 1,11V o espectro de absorbância manifestou o perfil do escurecimento causado pelo AgO depositado absorvendo luz do infravermelho próximo ao ultravioleta com variação acima de 0,4 de absorbância. Contudo, a região do espectro com variação do contraste óptico mais expressiva foi a compreendida entre 350nm à 550nm cobrindo a maior região de luz visível com absorção acima de 1, ou seja, nesta condição toda luz que chega à janela eletrocromica foi bloqueada pelo eletrodepósito.

No perfil da corrente do sistema (figura 4-18 inserida) observa-se que no ponto em que ocorreu a fixação do potencial para realização das mediadas espectrométricas, a corrente foi a zero abruptamente. Isso se deve a interrupção do registro de pontos durante esta etapa de potencial mantido fixo e, logo que se restabelece a varredura dos potenciais, o perfil da corrente é modificado pela dinâmica dos processos. Deste modo, o zero de corrente, significa que as espécies eletroativas no dado potencial foram completamente consumidas pelo processo redox.

A janela é levada ao vértice de potencial, 1,4V, e sofre a próxima fixação no potencial de 0,94V, onde observa-se que todos os pontos do intervalo de comprimento de onda de 300nm a 900nm sofreram variação de contraste óptico acima de 60% de absorbância.

A leitura da absorbância em 0,45V aponta um aspecto negativo em se tratando de dispositivos moduladores de transparência, pois, a varredura de potenciais até este ponto, não gerou correntes de dissolução catódicas (negativas) no sistema. e, no entanto observa-se a completa reversibilidade da variação de absorbância na região acima de 780nm (infravermelho próximo) e reversibilidade parcial abaixo de 400nm (ultravioleta próximo) se comparado com os valores atingidos no espectro de absorbância anterior que se deu no potencial fixado em 0,94V. Na ausência de processos eletroquímicos (corrente nula), o eletrólito provocou a dissolução do filme de óxido de prata. Sob potencial de circuito aberto esta dissolução induz à transparência espontânea do dispositivo eletrocromico.

As duas ultimas varreduras espectrais realizadas em 0,12V e -0,09V, praticamente se confundem com a linha base do experimento. Demonstrando a

eficácia do eletrólito em produzir um depósito denso de óxido de prata (AgO) sobre o ITO e promover sua completa dissociação.

4.3.2. Estudo da microestrutura do material eletrodepositado sobre o ITO imerso no eletrólito Ag-PEO

O estudo da microestrutura dos eletrodepósitos sobre ITO envolveram uma série de empecilhos. A primeira dificuldade enfrentada se deu ao remover o ITO mergulhado no eletrólito sólido que provocou a remoção de parte do filme de óxido de prata. Outra, dificuldade diz respeito a tendência a dissolução do filme sob potencial de circuito aberto com o tempo.

A microanálise indica uma concentração de prata e oxigênio nos agregados sobre o ITO de 34% e 17% respectivamente. O processo de oxidação da prata e sua interação com o oxigênio pode apresentar diversos arranjos, no entanto os óxidos de prata, AgO e Ag₂O apresenta-se como os termodinamicamente mais estável e recorrente ⁹².

A microanálise do ITO limpo, sem depósito (figura 4-20) foi realizada como branco. As proporções dos átomos obtidas pela microanálise das amostras nas diferentes ampliações foram idênticas. A proporção de prata em relação ao oxigênio, dados na tabela 4-4 foi de 2 para 1 o que corresponde às moléculas de AgO.

Tabela 4-4. Resultados quantitativos da microanálise dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s.

| Elemento e linha | Contagem | Massa % |
|------------------|----------|---------|
| C K | 698 | 26,33 |
| O K | 450 | 17,01 |
| Si K | 661 | 1,34 |
| Ag L | 1449 | 34,95 |
| Cs L | 5977 | 20,37 |
| Total | | 100,00 |

As micrografias confirmam que o pico anódico, presente na potenciometria da formação de AgO ⁹⁶, correspondem a dois tipos de nucleação do óxido de prata, ou seja, distribuição não-homogênea e homogênea de AgO mas, de tamanho de grãos muito desiguais.

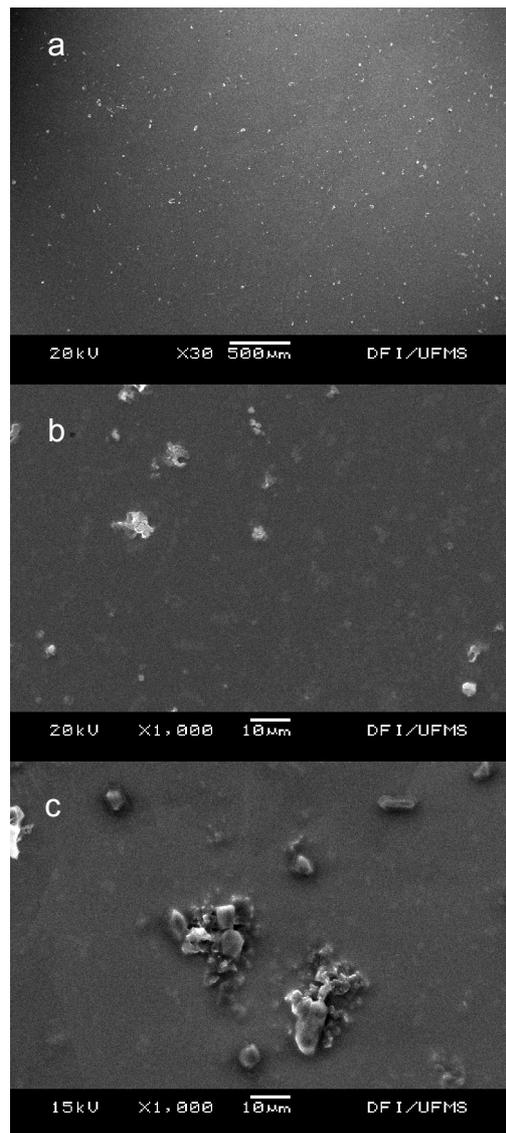


Figura 4-19: Micrografia dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s: (a) vista geral; (b) região de núcleos de baixa densidade; (c) região de núcleos de alta densidade.

As micrografias da figura 4-19 mostram, em diferentes ampliações, o filme de prata eletrodepositado sobre o ITO. A média dos diâmetros destes grãos foi de 20 μ m com distribuição homogênea aleatória.

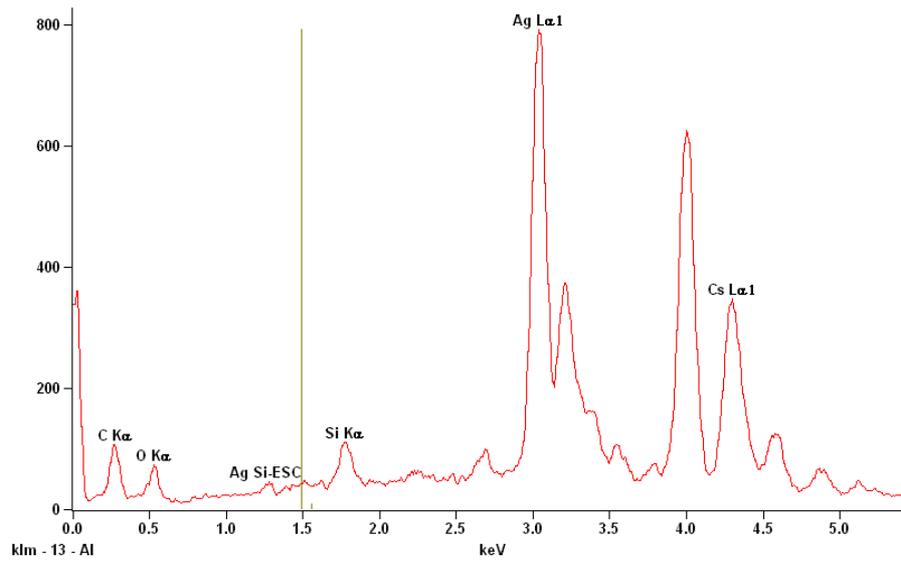


Figura 4-20. Microanálise dos agregados de AgO formados sobre o ITO em Ag-PEO após pulso de potencial de 1,4V por 10s.

4.3.3. Experimentos de termodecomposição para o eletrólito sólido Ag-PEO

Dispositivos eletrocromáticos podem ser usados em uma vasta gama de sistemas e realizar funções diversificadas como em sensores, em indicadores de carga elétrica ou mesmo como eletrólito de baterias, painéis de visualização, chaveamento óptico entre outras, mas sua aplicação clássica é em “janelas inteligentes” utilizando o efeito de descortinamento ou transmissão seletiva de luz. Logo, se espera do material eletrocromático, além de boa transparência, resistência as interações ambientais. Esta característica implica em um eletrólito polimérico que mantenha sua configuração mecânica e óptica mesmo sob variações de temperatura, pressão e níveis de insolação drásticos.

Para avaliar o comportamento termodinâmico do eletrólito Ag-PEO em função da temperatura, foi realizado experimentos de gravimetria (TGA) onde as etapas de termodecomposição foram identificadas pelas regiões de perdas de massa mais intensas.

Primeiramente foi obtido a curva de perda de massa pela análise do PEO puro, o qual se apresentou inerte à variação de temperatura na faixa de 50°C à 400°C, sofrendo logo em seguida, uma abrupta perda de massa por termodecomposição. Parte desta elevada estabilidade deve-se ao emprego da atmosfera de N₂ que inibe a oxidação do polímero pelo meio.

A figura 4-21 apresenta as curvas de perdas de massas em função da temperatura das amostras obtidas nas diferentes etapas de formação do eletrólito Ag-PEO. De modo geral, as amostras sofreram perda de massa, aproximadamente de 70% de por desprendimento de água seguida por uma combustão em 400°C que do ponto de vista termoquímico não gerou novos processos de termodecomposição além do observado para o PEO puro na figura 4-21(1).

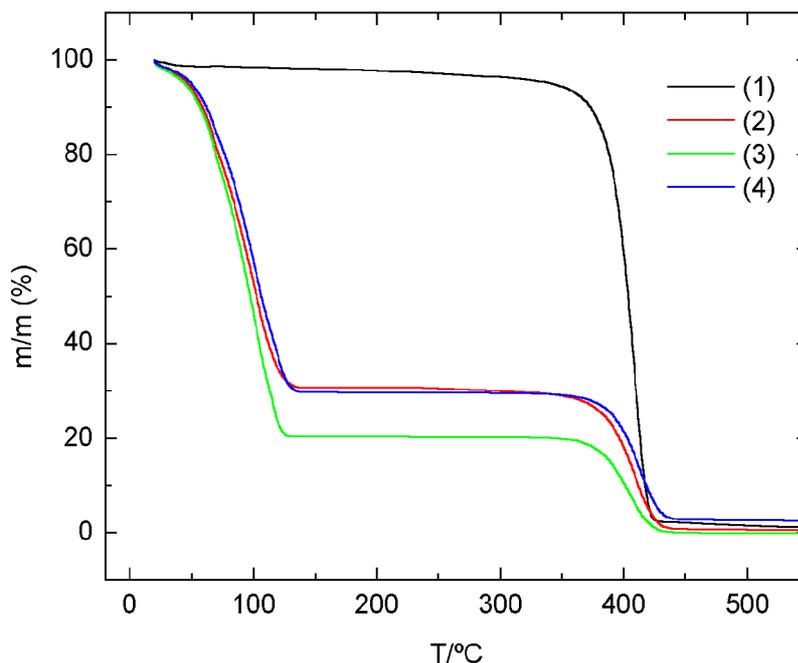


Figura 4-21. Experimento de TGA para o PEO na presença dos constituintes eletrólito Ag-PEO. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$; N_2 : 100mLmin^{-1} . (1) PEO seco; (2) H_2O + PEO 12% m/m; (3) NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m (4) complexo de prata-amônia 0,2mM + NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m.

Nota-se, na figura 4-21(3), que a amostra NH_4OH 8,7mM + PEO 12% m/m teve sua estabilidade térmica diminuída em 10% em relação ao polímero na presença dos outros componentes do eletrólito Ag-PEO. O que aponta para um reação de hidrólise básica, através da qual, uma parcela dos monômeros que estruturam o polímero, foram separadas uma das outras.

A perda de massa da mistura complexo prata-amônia + PEO 12% m/m; + NH_4OH 8,7mM + KI [0,42M] apresentou resultados bastante satisfatórios quanto as estabilidade térmica (figura 4-21(4)). Este eletrólito apresenta uma afinidade com a fase de reticulação, o perfil da curva não se alterou com as adições subseqüentes dos componentes do eletrólito, o que aponta para uma possível cristalização deste meio. Sendo Ag_2I_3^- uma estrutura química que confere melhor desempenho no que diz respeito à estabilidade térmica.

A figura 4-22 apresenta a curva de perda de massa em função da variação da temperatura (TG) do eletrólito sólido Ag-PEO.

As principais evidências são a perda de massa de água do eletrólito Ag-PEO entre a temperatura ambiente até 98°C; perda de água adsorvida na matriz polimérica do entre 98°C e 125°C. Nas duas últimas medidas, próximas de 200°C têm-se uma termodecomposição do eletrólito com resíduos correspondentes a 2,2% da massa inicial.

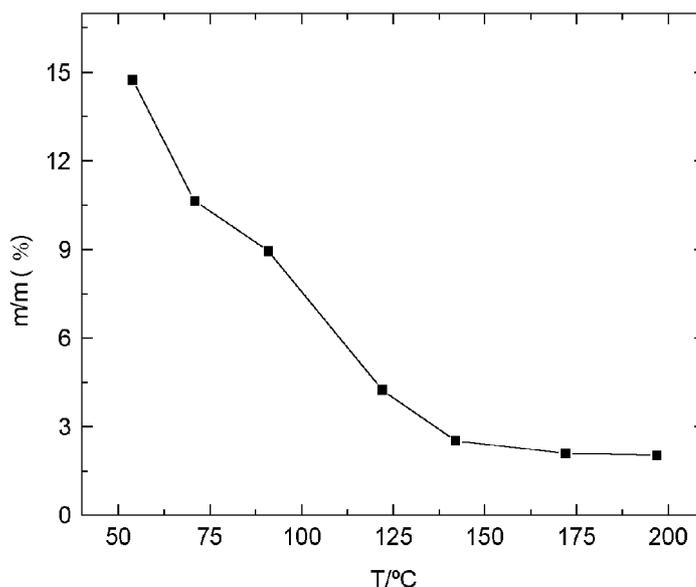


Figura 4-22. Experimento de TG do eletrólito para o Ag-PEO obtida por 7 alíquotas mantidas por 20 min sob diferentes temperaturas num forno tubular. Razão de aquecimento: 20°Cmin⁻¹, sob ar atmosférico.

O experimento em forno tubular aberto foi muito importante para o melhor entendimento do comportamento térmico do eletrólito Ag-PEO, pois, pode simular uma condições reais em que, por motivos adversos, o polímero fique exposto à aquecimento severos. Durante sua execução foi observado também a aparência física de cada uma das amostras, ao saírem do forno. O que se pode notar foi o escurecimento (combustão) das amostras submetidas a temperaturas acima de 125°C.

Todavia, se faz necessário um estudo que permita verificar características mecânicas do Ag-PEO durante as rampas de aquecimento, como por exemplo, experimentos de análise termomecânicas (TMA) no qual as deformações de uma amostra, são medidas em função da temperatura e

análise termomecânica dinâmica (DTMA) para fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do eletrólito.

As informações obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) são bastante animadoras, pois, o perfil da massa em função da temperatura das amostras correspondentes às etapas de obtenção do eletrólito sólido Ag-PEO em comparação com a amostra de referência o PEO diferiram principalmente quanto a intensidade de perda de massa de água. Indicando que os constituintes do eletrólito não comprometem a estabilidade do PEO. Todavia, para aplicações de uso geral em dispositivos sem risco de derretimento da matriz polimérica é necessário minimizar a evasão de água Ag-PEO ao ser aquecido.

5. Conclusões

5. Conclusões

O sistema de eletrodeposição de prata em meio aquoso complexo de prata(I)-amônia (Ag-aquoso) não é interessante para aplicações em dispositivos eletrocromicos embora o eletrodepósito de óxido de prata (AgO) forme um filme persistente, com elevado contraste óptico e de preparo bastante simples, pois apresente uma janela de potencial muito larga (3V) e formação de corpo de fundo na cela eletroquímica o que compromete a ciclabilidade durabilidade do dispositivo. A completa reversibilidade dos óxidos de prata eletrodepositados pela cronoamperometria não foi alcançada ao longo dos ciclos.

Para conferir um estado sólido ao eletrólito Ag-aquoso e com isso sanar suas deficiências principalmente, no que diz respeito ao desprendimento de óxidos de prata insolúveis do eletrodepósito foi adicionado diferentes concentrações das matrizes poliméricas: látex, quitosana, amido, proteína de origem animal e PEO-Poli(óxido de etileno). Os eletrólitos poliméricos assim obtidos, sofreram mudança de coloração ao com a adição do Ag-aquoso tornando-se cada vez mais turvos ao longo do tempo e por consequência inviabilizando aplicações em janelas eletrocromica, pois, a transparência do caminho óptico é uma característica essencial. Esta turvação dos eletrólitos se deu, provavelmente pela formação de colóides de prata sobre as macromoléculas dos polímeros.

O voltamograma cíclico para a solução gelificada Ag-gel apresentou reversibilidade parcial e um perfil com picos de deposição/dissolução muito diferente daqueles obtidos em meio aquoso. Houve regiões de potencial com predominância de escurecimento do ITO por processo catódicos e outras por processos anódicos e uma região de dissolução entre os potenciais dos dois, porém, pouco efetiva. Os experimentos simultâneos de cronoamperometria e de variação de absorvância demonstraram que o processo de dissolução do filme de prata no eletrólito Ag-gel não ocorre, revelando sua irreversibilidade e portanto, inviabilizando sua aplicação em dispositivos eletrocromico. A prata depositada, uma vez submetida a pulsos de potencial na região de sua dissolução não apresenta eficiência para que este processo ocorra,

provocando o escurecimento sucessivo da janela eletrocromica. Este fator foi atribuído ao elevado índice de irregularidade da superfície do filme dos óxidos de prata eletrodepositado sobre o ITO provocando a formação de um depósito dendrítico. A possibilidade de eletrodeposição de óxidos de prata de morfologia rugosa por um eletrólito sólido com boa estabilidade térmica, por si só justifica os esforços no sentido de caracterizar o eletrólito Ag-gel. Entretanto, o estudo deste eletrólito polimérico se justifica pela possibilidade de outras aplicações como por exemplo: indicadores de carga de baterias e dispositivos de emissão e espalhamento de luz por efeito Raman (SERS) ⁹⁷ em que o depósito de prata com morfologia rugosa é um fator indispensável.

O dispositivo com eletrólito Ag-aquoso com polímero PEO apresentou inicialmente turvação do caminho óptico e um perfil de completa irreversibilidade da deposição do filme de prata. Com a adição de ácido perclórico, observou-se uma ampliação do estado de transparência muito favorável ao objetivo deste trabalho e também, uma melhoria significativa da reversibilidade do processo de deposição/dissolução do par redox Ag/Ag⁺.

A adição de KI mostrou-se fundamental para estabelecer o processo de eletrodeposição reversível de prata no meio polimérico PEO (complexo de prata(I)-amônia 0,2mM + NH₄OH 8,7mM + HClO₄ 2,2mM + PEO 12%*m/m*) tanto sob deposição anódica quanto deposição catódica, apenas variando a concentração de KI. O eletrólito denominado Ag-PEO foi o que reuniu as melhores propriedades quanto ao eletrocromismo da prata em função da adição de 0,42M KI visando aplicação em janelas eletrocromicas.

Para na faixa de concentração de 0,09M à 0,18M de KI o dispositivo eletrocromico apresentou eletrodeposição catódica evidenciando que o íon I⁻ no eletrólito polimérico de prata formou o ânion complexo AgI₂⁻. A formação dos ânions complexos Ag₂I₃⁻ na segunda etapa de adição de KI ao eletrólito, ou seja, na faixa de concentração de 0,23M à 0,46M, produziu o eletrocromismo de eletrodeposição de AgO sobre o eletrodo de trabalho durante a polarização anódica. A reação de formação do óxido de prata é controlada, não somente pela difusão dos íons de prata no meio, mas também pela formação da espécie adsorvida O²⁻ sobre o ITO. O ciclo de deposição e dissolução de AgO nos eletrólitos de concentração de KI entre 0,18M e 0,60M apresentaram-se bastante regulares quanto aos perfis potenciodinâmico, com picos de correntes em regiões bem definidas e correlacionados com a variação de absorvância do

ITO, entretanto, a região de concentração de KI entre 0,14M e 0,28M o dispositivo torna se completamente inviável, pois, o contraste é inferior a 4%.

A corrente catódica e anódica de mesmo módulo no ciclo de deposição/dissolução é muito importante para garantir a ciclabilidade e durabilidade do dispositivo eletrocromico, o intervalo de concentrações de KI entre 0,37M e 0,42M garantem esta identidade. Por fim, concentrações acima de 0,65M de KI provoca no dispositivo um traço de eletrodeposição de material insolúvel e uma gradual perda da transparência.

O eletrólito Ag-PEO reúne várias características satisfatória para aplicação em dispositivos eletrocromicos de eletrodeposição de prata. Apresentou contraste de absorbância de 60% na luz visível, 40% em ultravioleta próximo e 30% e infravermelho próximo. A cronoamperometria em -0,1V e 1,4V, apresentou densidades de corrente elétrica bastante homogênea e simétrica com relação ao processo de escurecimento/clareamento do ITO e mesmo em experimentos ao que o dispositivo eletrocromico foi submetido a 250 ciclos não se observou perdas da eficiência de do processo de escurecimento/clareamento. Nas micrografias e microanálise do filme eletrodepositado obteve-se grãos com média de 17% de oxigênio e 34% de prata na composição o que corresponde à formação do AgO. Por fim, a análise térmica mostra que até 125°C, a principal ocorrência é a perda de água e água adsorvida no Ag-PEO. Outros fatores positivos são, transparência, ciclabilidade e facilidade na montagem do dispositivo.

6. Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

1. Guest, J. R. **Biological Sciences**. v.350-1332, p. 189, 1995.
2. Paietta, J. **Journal of Theoretical. Biology**. v.97, p. 77, 1982.
3. Zaller, J. G.; Searles, P. S.; Caldwell, M. M.; Flint, S. D.; Scopel, A. L.; Osvaldo, E. S. D. F. **Basic and Applied Ecology**. v.5, p.153, 2004.
4. Varotsos, C. **Space Research** v.33, p.249, 2004.
5. Weast; R. C.; Astle, M. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Boca Raton, CRC Press, 1982.
6. Lee, E. S.; Yazdanian, M.; Selkowitz, S. E. T. The Energy-savings potential of electrochromic windows in the US commercial buildings sector. **California Energy Commission**, 2004.
7. Armistead, W. H.; Stookey, S. D. **Science** v.144, p.150, 1964.
8. Takatohi, U. E. Preparação e propriedades de vidros fotocromicos dopados com cloreto de prata. Tese (Doutorado) **Instituto de Física da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 93p.,1996.
9. Gliemeroth, G.; Mader, K. H. **Angewandte Chemie Review**. v.9, p.434, 1996.
10. Silberman, D. M. **Ophthalmic Lens Design and Fabrication**. Ed. Proc. **SPIE**. v.2127-S, 1994.
11. Colin, M. **NASA Astrophysics**. v. 1529, p.124, 1991.
12. Day, J.H. **American Chemical Society: Chemical. Reviews**. v.63, p.65, 1963.
13. Sone, K.; Fukada, Y. **Inorganic Chemistry Concepts**. v.10, p.12, 1987.
14. Carotenuto, G.; Peruta, G. L.; Nicolais, L. **Sensors and Actuators B**. v.114, p.1092, 2006.

15. Hadjoudis, E.; Argyroglou, J.; Lambi, E.; Moustakali, M. I. **Journal Molecular Engineering**. v.1, p.67, 1991.
16. Engelking, J.; Ulbrich, D.; Menzel, H. **American Chemical Society**. v.33-24, p.9026, 2000.
17. Weil, R.; Lawson, A. W. **Journal Chemical Physics**. v.41, p.3, 1964.
18. Hull, S. **Journal of Physics: Condens. Matter**. v.14, p.13579, 2002.
19. Hull, S. **Journal of Physics: Condens. Matter**. v.13, p.5597, 2001.
20. Hull, S. **Journal of Physics: Condens. Matter**. v.12, p.3751, 2000.
21. Parfitt, D. C.; Hull, S.; Keen, D. A.; Crichton, W. **Journal Solid State Chemistry**. v.177-10, p.3715, 2004.
22. Keen, D. A.; Hull, S.; Hayes, W.; Gardner, N. J. G. **Physical Review Letters** v.77, p.24, 1996.
23. Friesel, M.; Lundén, A.; Baranowski, B. **Physics Review B**. v.32-4, p.2506, 1985.
24. Kazuo, K.; Junichiro, M.; Shunya, A. **Solid State Ionics**. v.3-4, p.57, 1981.
25. Baranowski, B.; Friesel, M.; Lundén, A. **Physics Review. B** v.33, p.7753, 1986.
26. Malta, M.; Gonzalez, E. R.; Torresi, R. M. **Polymer**. v.43-22, p.5895, 2002.
27. Mattoso, L. H. C. **Química Nova**. v.19, p.388, 1996.
28. Acessado em 16/02/2007. <http://casa.hsw.com.br/janelas-inteligentes.htm>.
29. Tsai-Shih, T.; Lin-Chi, C.; Kuo-Chuan, H. **Solid State Ionics**. v.165, p.257, 2003.
30. Neff, V. D. **Journal of the Electrochemical Society**. v.132, p.1382, 1985.

31. Kenji, H.; Hideko, H. **Journal of the Electrochemical Society**. v.134, p.1330, 1987.
32. Heckner, K.-H.; Kraft, A. **Solid State Ionics**. v.152-153, p.899, 2002.
33. Kuo, W.-H.; Lin, P.-H.; Hwang, S.-L. **Displays**. v.28, p.35, 2007.
34. Visitado em 10/03/2007. http://www.lgphilips-lcd.com/homeContain/jsp/eng/common/cmn000_j_e.jsp
35. Visitado em 20/02/2007 <http://www.refr-spd.com>
36. Visitado em 12/04/2007 <http://www.adsdyes.com/oled-s-electrofluorescent.html>
37. Xiao, B.; Shang, Y.; Meng, M. **Microelectronics Journal**. v.36-2, p.105, 2005.
38. Oliveira, S. C.; Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I. **Química Nova**. v.23, p.1, 2000.
39. Fantini, M.; Gorenstein, A. **Solar Energy Materials and Solar Cell** v.16-6, p.487, 1987.
40. Gao, L.; Richardson, T. J. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v.86, p.113, 2005.
41. Howard, B. M.; Ziegler J. P. **Solar. Energy Materials and Solar Cells**. v.39, p.309, 1995.
42. Córdoba de Torresi, S. I.; Carlos, I. A. **Jounal of Electroanalytical Chemistry**. v.414, p.11, 1996.
43. Ziegler, J. P. **Solar Energy Materials Solar Cells**. v.56, p.477, 1999.
44. Herlem, M.; Székely, M.; Sutter, E.; Mathieu, C.; Gonçalves, A.-M.; Caillot, E.; Herlem, G.; Fahys, B. **Electrochimica Acta**. v.46, p.2967, 2001.
45. Williams, R. M.; Cola, L.; Hartl, F.; Lagref, J.-J.; Planeix, J.-M.; Cian, A.; Hosseini, M. W. **American Chemical Society: Chemistry Reviews** v.230, p.253, 2002.

46. Avellaneda, C. O.; Napolitano, M. A.; Kaibara, E. K.; Bulhões, L. O. S. **Electrochimica Acta**. v.50, p.1317, 2005.
47. Visitado em 20/11/2006. <http://imglib.lbl.gov/imglib/collections/berkeley-lab/research-1991-2.present/energy-environment>
48. Camlibel, I.; Singh, S.; Stocker, H. J.; Uiter, L. G. V.; Zydzik, G. J. **Applied Physics Letters**. v.33-9, p.1, 1978.
49. Oliveira, S. C.; Morais, L. C.; Curvelo, A. A. S.; Torresi, R. M. **Solar Energy Materials Solar Cells**. v.85, p.489, 2005.
50. Richardson, T.J.; Slack, J. L.; Rubin, M. D. **Electrochimica Acta**. v.46, p.2281, 2001.
51. Kingo, I.; Isanu, U.; Neff, V. D. **American Chemical Society: Accounts of Chemical Research**. v.19, p.162, 1986.
52. Kulesza, J. P.; Zbigniew, G. J. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.267 1-2, p.117, 1989.
53. Zaromb, S. J. **Journal of the Electrochemical Society**. v.109, p.903, 1962.
54. Mantell, J.; Zaromb, S. J. **Journal of the Electrochemical Society**. v.109, p.992, 1962.
55. Carrière, D.; Pasquier, A. D.; Herrera U. R.; Tarascon, J.-M. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v.62, p. 431, 2000.
56. Laik, B.; Carrière, D.; Tarasconi, J.-M. **Electrochimica Acta**. v.46, p.2203, 2003.
57. Gorni, A. A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. Visitado em 15.12.2006. http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html
58. Valdes, O.; Fernandes, G. Historia General y Natural de las Indias, Islas y Tierra-Firme del Mar. Océano. **Real Academia de la Historia**, Madrid, 1851.
59. Silva, V. P. R.; Caliman, V.; Silva, G. G. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.15-4, p.246, 2005.

60. Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. **Polymer**. v.14-11, p.589, 1973.
61. Armand, M. B. **Polymer Electrolyte Reviews**. v.1, p.57, 1987.
62. Hsien-Wei; Chun-Yi, C.; Hew-Der, W.; Shen, I.-W.; Feng-Chih, C. **Polymer**. v.43-18, p.5011, 2002.
63. Kazuo, M.; Shuichi, I.; Youetsu, Y. **Electrochimica Acta**. v.45 8-9, p.1501, 2000.
64. Wei, C. X. D.; Johannes, S. **Jounal Polymer Science, Polymer Letters**. v.22-11, p.617, 1984.
65. Jean, L.; Ishrat, K. M. **American Chemical Society, Macromolecules**. v.26-17, p.44, 1993.
66. Kuo, S.-W.; Lin, C.-L.; Chang, F.-C. **American Chemical Society, Macromolecules**. v.35-1, p.278, 2002.
67. Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P. **Solid State Ionics**. v.11-1, p.91, 1983.
68. Wei, H.; Chun-Yi, C.; Feng-Chih, C. **Chen Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v.40, p.13, 2002.
69. Chintapalli, S.; Frech, R. **American Chemical Society, Macromolecules**. v.29-10, p.3499, 1996.
70. Poinsignon, C. **Materials Science and Engineering B**. v.3 1-2, p.31, 1989.
71. Wang, D. Y.; Greenbaum, Y.; Bajue, S. G.; Golodnitsky, S. A.; Ardel, D. G.; Strauss, E.; Peled, E. **Electrochimica Acta**. v.43 10-11, p.1557, 1998.
72. Al-Kahlouta, A.; Pawlickab, A.; Aegerter, M. **Solar Energy Materials Solar Cells**. v.90, p.3583, 2006.
73. Machulek, A.; Oliveira, P. M.; Gehlen, M. H. **Photochemistry and Photobiology**. v.2, p.1, 2003.

74. Zhou, H. H.; Ning, X. H.; Li, S. L.; Chen, J. H.; Kuang, Y. F. **Thin Solid Films**. v.510 1-2, p.164, 2006.
75. Naha, Y.-C.; Kima, S.-S.; Parka, J.-H.; Joa, J.; Kim, D.-Y. **Electrochemistry Communications** v.9, p.1542, 2007.
76. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. v.2, p.1042, 1966.
77. Acessado em 20/10/2006.
<http://gwyddion.net/documentation/libgwy module/ModuleTutorial.ph>
78. Oliveira, S. C. Estudo espectroquímico da deposição de bismuto em meio gelificado: construção de dispositivo eletrocromico de transmitância variada. Tese (Doutorado), **Instituto de Química da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 104p., 2003.
79. Cheng, Y.; Jiang, M. Y. Z. **Electrochemical and Solid-State Letters**. v.10-3, p.5, 2007.
80. Weisstein, E. W. Root-Mean-Square. Visitado em 27/03/2007.
<http://mathworld.wolfram.com/Root-Mean-Square.html>
81. Feurer, U. The Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, **Delft**, p.131, 1977.
82. Trivedi, R.; Kurz, W. **International Materials Reviews**. v.39, p.49, 1994.
83. Zelin L. X. Z.; Wang, H. W. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.287, p.604, 2005.
84. Kadish, K. M.; Lin, X. Q.; Ding, J. Q.; Wu, Y. T.; Araullo, C. **Inorganic chemistry**. v.25, p.3236, 1986.
85. Salvarezza, R. C.; Vásquez, M. D. V.; Giordano, M. C.; Arvia, A. J. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.213, p.301, 1986.
86. Carro, P.; Hernández, C. A.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.310, p.301, 1991.
87. Gallagher, A. D.; Klein, M. V. **Physical Review American Physical Societ B**. v.19-8, p.4282, 1979.

88. Waterhouse, G. I. N.; Bowmaker G. A.; Metson, J. B. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.3, p.3838, 2001.
89. Nail, R. R.; Stringer, S. J.; Agarwal, G.; Jones, S.; Stone, M. O. **Nature Materials**. v.1, p.169, 2002.
90. Kadish, K. M.; Lin, X. Q.; Ding, J. Q.; Wu, Y. T.; Araullo, C. **Inorganic chemistry**. v.25, p.3236, 1986.
91. Standke, B.; Jansen, M. **Journal of Solid State Chemistry**. v.67, p.278, 1987.
92. Bocka, F. X.; Christensen, T. M.; Riversc, S. B.; Doucettea, L. D.; Lad, R.J. **Thin Solid Films**. v.468, p.57, 2004.
93. Avellaneda, C. O.; Napolitano, M. A.; Kaibara, E. K.; Bulhões, L. O. S. **Electrochimica Acta**. v.50, p.1317, 2005.
94. Ziegler, J. P.; Howard, B. M. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v.39, p.317, 1995.
95. Zelin, Z.; Wang, L. X.; Chenxi, L. H. W., **Journal of Colloid and Interface Science**. v.287, p.604, 2005.
96. Savinova, E. R.; Zemlyanov, D.; Pettinger, B.; Scheybal, A.; Schlögl, R.; Doblhofer, K. **Electrochimica Acta**. v.46 2-3, p.175, 2000.
97. Yang, Y.; Bittner, A. M.; Kern, K. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v.11, p.150, 2007.