Universidade de São Paulo

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

“Filmes automontados de óxidos metálicos: eletrocromismo e armazenamento de energia”

Tiago Facci

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Filmes automontados de óxidos metálicos: eletrocromismo e armazenamento de energia”

Tiago Facci

Orientador: Prof. Dr. Fritz C. Huguenin

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Facci, Tiago

Filmes automontados de óxidos metálicos: eletrocromismo e armazenamento de energia. Ribeirão Preto, 2009.

79 p. : il. ; 30cm

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

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante.

1. Difusão Iônica. 2. Eletrocromismo. 3. Filmes automontados. 4. TiO₂.

Folha da Aprovação

Tiago Facci

“Filmes automontados de óxidos metálicos: eletrocromismo e armazenamento de energia”

Aprovado em:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem,
mas o homem sábio é um criador de valores
que não existem e que ele faz existir.”*

Albert Einstein

Dedicatórias

A Deus pela minha vida e a vida de todos à minha volta;

Aos meus pais por me tornarem o homem que sou;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fritz C. Huguenin, que além de me dar a oportunidade de desfrutar de seus conhecimentos, ainda tornou-se um grande amigo, que levarei por toda a vida;

À minha namorada Ana Flávia Canovas Martinez, por ter entrado para sempre na minha vida, sempre sorrindo e me mostrando que a felicidade e o amor bastam para superar qualquer dificuldade;

À minha irmã, Leniane Facci, que sempre esteve ao meu lado, e à minha irmãzinha Lígia Facci, que amadureceu absurdamente durante o meu mestrado e eu nem percebi;

A todos os meus amigos, em especial os de laboratório, por todos os momentos de descontração e pelos inúmeros favores prestados nestes últimos anos.

Muito Obrigado!!

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fritz C. Huguenin, que eu admiro cada vez mais pela inteligência, dedicação ao trabalho e bom humor;

À Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, e seus alunos, em especial o Jefferson Ferrari;

Ao Prof. Dr. Antonio J. F. Carvalho, da UFSCar, pela preparação da solução coloidal de TiO_2 ;

Aos professores que gentilmente aceitaram fazer parte da minha banca de qualificação, com valiosas sugestões, Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets e Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves;

Aos técnicos Rodrigo Ferreira Silva, Ivana Aparecida Borin e Lourivaldo Dos Santos Pereira pelos trabalhos prestados;

Aos colegas de laboratório pela união, boa convivência, prestatividade e principalmente amizade durante estes anos;

A CAPES;

A FAPESP;

Ao CNPq;

Ao IMMT/MCT.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MODELO DIFUSIONAL.....	13
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
a) Síntese da dispersão coloidal de dióxido de titânio (TiO_2)	19
b) Síntese da dispersão coloidal de oxo-hidroxo de tungstênio (WO_xH_y)	19
c) Preparação de filmes LbL com 15 bicamadas de $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ e TiO_2/PVS	20
d) Preparação de filmes <i>dip-coating</i> com 15 camadas de TiO_2	20
e) Medidas de caracterização.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
a) Microscopia de força atômica (AFM).....	24
b) Espectro de absorção (UV-Vis)	28
c) Voltametrias cíclicas	30
d) Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	42
e) Cronoamperometrias	43
f) Titulação galvanostática intermitente (GITT).....	49
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme TiO_2 com deposição de 10 nm de ouro.	25
Figura 2 - Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme TiO_2/PVS com deposição de 10 nm de ouro.	26
Figura 3 - Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ com deposição de 10 nm de ouro.....	27
Figura 4 - Espectro eletrônico de absorção para os filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $E = 1,0 \text{ V}$, $-1,25 \text{ V}$, $-1,5 \text{ V}$, $-1,6 \text{ V}$, $-1,7 \text{ V}$ e $-1,8 \text{ V}$. A seta indica a variação de potenciais mais positivos para potenciais negativos.	29
Figura 5 - Densidade de corrente (a), variação de absorbância (b) e variação da absorbância em função da carga (c) para o filme TiO_2 sob os comprimento de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	32
Figura 6 - Densidade de corrente (a), variação de absorbância (b) e variação da absorbância em função da carga (c) para o filme TiO_2/PVS sob os comprimento de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	33
Figura 7 - Densidade de corrente (a), variação de absorbância (b) e variação da absorbância em função da carga (c) para o filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ sob os comprimento de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	34
Figura 8 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) para o filme TiO_2 para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e 100 mV.s^{-1} , onde a seta indica o aumento na velocidade.	36
Figura 9 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) para o filme TiO_2/PVS para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e 100 mV.s^{-1} , onde a seta indica o aumento na velocidade.	37
Figura 10 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) para o filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e 100 mV.s^{-1} , onde a seta indica o aumento na velocidade.	37
Figura 11 - Valores de (■) $q/q_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$ e (○) $\Delta A/\Delta A_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$, ambos normalizados pela velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} , em função de v para os filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $\lambda = 660\text{nm}$	39

Figura 12 - Variação da absorbância (ΔA) em função da carga extraída (q) sob para $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ nos filmes: ($\circ$) TiO_2 ; ($\bullet$) TiO_2/PVS e ($\blacktriangle$) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. Os valores de eficiência eletrocromica (η) dos filmes foram obtidos pela inclinação das curvas.....	41
Figura 13 - Diagrama complexo de capacitância para (a) TiO_2 e (b) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $E_{dc} = -1,7 \text{ V}$	42
Figura 14 - Perfil de um ciclo cronoamperométrico com pulso de redução de $-1,7 \text{ V}$ durante 20 segundos e pulso de oxidação de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos.	43
Figura 15 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme TiO_2 , realizado com pulso de redução de $-1,7 \text{ V}$ durante 20 segundos e pulso de oxidação de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos....	44
Figura 16 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme TiO_2/PVS , realizado com pulso de redução de $-1,7 \text{ V}$ durante 20 segundos e pulso de oxidação de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos.	45
Figura 17 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, realizado com pulso de redução de $-1,7 \text{ V}$ durante 20 segundos e pulso de oxidação de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos.	46
Figura 18 - Representação da carga (q), da variação de absorbância (ΔA) e da eficiência eletrocromica (η) durante a oxidação em relação ao número de ciclos cronoamperométricos para os filmes ($\circ$) TiO_2 , ($\bullet$) TiO_2/PVS e ($\blacktriangle$) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	48
Figura 19 - Perfil da variação do potencial (—) e da absorbância (■) na (a) aplicação de um pulso de corrente $20 \mu\text{A}$ durante 25 segundos e (b) em potencial de circuito aberto logo após o pulso de corrente para o filme TiO_2/PVS	50
Figura 20 - Variação do potencial em relação à raiz quadrada do tempo durante os pulsos de corrente aplicados aos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. ..	51
Figura 21 - Variação do potencial no estado estacionário em relação à carga inserida nos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	52
Figura 22 - Variação da absorbância em relação ao tempo durante o segundo ($\bullet$) e o sétimo ($\circ$) pulso de corrente aplicados aos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	53
Figura 23 - Variação da absorbância em relação à carga inserida durante a voltametria cíclica a 5 mV.s^{-1} para determinação do coeficiente angular $d\Delta A/dq$ nos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	54
Figura 24 - (a) Valores dos coeficientes de difusão de íons lítio em função da carga volumétrica (■) TiO_2 ; ($\bullet$) TiO_2/PVS e ($\blacktriangle$) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$; (b) Valores dos coeficientes de difusão óptico em função da carga volumétrica ($\square$) TiO_2 ; ($\circ$) TiO_2/PVS e (Δ) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de carga extraída (normalizada pelo volume dos filmes) e de variação de absorbância durante o processo de oxidação para diferentes velocidades de varredura (10, 50 e 100 mV.s ⁻¹) nos filmes TiO ₂ , TiO ₂ /PVS e TiO ₂ /WO _x H _y	38
Tabela 2 - Valores de eficiência eletrocromica e absortividade molar para diferentes velocidades de varredura (10 mV.s ⁻¹ , 50 mV.s ⁻¹ e 100 mV.s ⁻¹) durante desintercalação de íons lítio nos filmes TiO ₂ , TiO ₂ /PVS e TiO ₂ /WO _x H _y	41

RESUMO

Facci, T., “**Filmes automontados de óxidos metálicos: eletrocromismo e armazenamento de energia**”. 2009. 79 p. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo.

Filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2), ácido poli(vinil sulfônico) (PVS) e oxo-hidroxo de tungstênio (WO_xH_y) foram preparados a partir do método de automontagem *Layer-by-Layer* (LbL), permitindo um alto controle de espessura e nanoarquitetura. As propriedades de armazenamento e transporte de íons lítio foram investigadas visando à utilização destes materiais em baterias secundárias e dispositivos eletrocromicos. Foram utilizadas as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), voltametria cíclica, cronoamperometria, titulação galvanostática intermitente (GITT), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e espectroscopia eletrônica. Os filmes apresentaram boa ciclabilidade e reversibilidade química nos processos de intercalação/desintercalação de íons lítio. Os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ apresentaram carga reversível de 254 mC.cm^{-3} , 260 mC.cm^{-3} e 296 mC.cm^{-3} , respectivamente, e eficiência eletrocromica (η) de $30,9 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, $26,1 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ e $24,9 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, respectivamente, sob a incidência de radiação eletromagnética monocromática em 660 nm. Finalmente, valores do coeficiente de difusão de íons lítio foram determinados e relacionados com as capacidades específicas e com a velocidade da frente de onda colorida, a partir do modelo proposto neste trabalho.

Palavras-chave: Difusão iônica; Eletrocromismo; Filmes automontados; TiO_2 .

ABSTRACT

“Self-Assembled films composed of transition metal oxides for electrochromism and charge storage”.

Thin films of titanium dioxide (TiO_2), poly(vinyl sulfonic acid) (PVS) and tungsten oxo-hydroxy (WO_xH_y) were prepared using the Layer-by-Layer (LbL) method, allowing for strict control of its thickness and nanoarchitecture. The properties of these films concerning lithium ion transport and storage were investigated, so that these materials can be applied in secondary batteries and electrochromic devices in the future. The films were characterized by atomic force microscopy (AFM), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry, galvanostatic intermittent titration technique (GITT), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and electronic spectroscopy. The films presented good chemical cyclability and reversibility regarding the Li^+ insertion and deinsertion process. TiO_2 , TiO_2/PVS , and $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ films presented reversible charge about 254 mC.cm^{-3} , 260 mC.cm^{-3} , and 296 mC.cm^{-3} , respectively, and coloration efficiency (η) under 660 nm radiation of $30.9 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, $26.1 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, and $24.9 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, respectively. Finally, lithium ion diffusion coefficients can be determined and related with specific capacities and diffusion of coloring waves using the model proposed in this work.

Keywords: Ionic diffusion; Electrochromism; Self-assembled films; TiO_2 .

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Baterias de Lítio

O desenvolvimento das baterias de lítio foi motivado pelas propriedades intrínsecas do elemento lítio, como sua massa molar ($\approx 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$), densidade ($\approx 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) e eletronegatividade, garantindo a preparação de eletrodos leves, compactos e com potenciais elétricos bem menores do que o eletrodo de hidrogênio padrão ($\approx -3,0 \text{ V}$), respectivamente. Desta forma, fontes energéticas podem ser obtidas com alta densidade de energia, ou seja, estes dispositivos eletroquímicos podem fornecer valores elevados de energia por unidade de massa ou volume [1-5].

A indústria associada à produção de baterias de lítio sofreu uma rápida expansão na última década, tornando-se a maior do segmento de baterias portáteis e de fontes de energia para dispositivos eletrônicos, como computadores, telefones celulares, câmeras digitais e tocadores MP3 e MP4. Estas baterias também podem ser utilizadas em outras aplicações que exigem maior potência, como, por exemplo, veículos elétricos híbridos e ferramentas elétricas. As microbaterias de lítio, constituídas de filmes finos, podem também ser usadas em diversas áreas tecnológicas [6]. Estes dispositivos vêm sendo utilizados como fontes de energia em “chip”, “non-volatile memory backup”, “smart card”, sensores, relógios ultra-finos, sistemas micro-eletromecânicos como as microválvulas e microbombas, etiquetas de identificação com rádio frequência, dispositivos miniaturizados, entre outros. Na área médica, estas microfontes de energia são utilizadas em defibriladores, estimuladores neurais, marca-passos, sistemas de “drug deliveries”, cápsulas endoscópicas com transmissores de rádio frequência, entre outras [7].

Características Básicas e Princípio de Funcionamento

Uma bateria converte energia química em energia elétrica durante a etapa de descarga. No caso das baterias secundárias, energia elétrica pode também ser convertida em energia química durante o processo de carregamento. O ânodo nas baterias de lítio, normalmente LiC_6 , funciona como uma fonte de íons lítio. Durante a etapa de descarga, os íons lítio saem do ânodo, migram e difundem por uma solução eletrolítica, e intercalam no cátodo, usualmente constituído de óxidos de metal de transição. Por sua vez, os elétrons gerados da oxidação no ânodo circulam pelo circuito externo para realizar trabalho, e são injetados na banda de condução do cátodo, o qual deve apresentar um potencial elétrico bem maior que o do ânodo. No processo de carregamento da bateria, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos com uma fonte externa, de tal forma a inverter todo o processo [5,7].

A diferença de potencial da célula está associada à diferença de potencial químico (energia livre parcial molar) do lítio no ânodo e no cátodo, conforme a equação:

$$\Delta G = -F\Delta E$$

onde ΔG é a diferença de energia livre, F é a constante de Faraday e ΔE é a diferença de potencial entre os eletrodos. Quanto maior a diferença de potencial químico e quanto menor a massa ou volume, maior será a densidade de energia fornecida. No entanto, para aplicações que requerem alta potência, como no caso dos veículos elétricos, as baterias necessitam fornecer altas densidades de corrente. Assim, os eletrodos de inserção devem apresentar uma alta condutividade iônica e eletrônica para minimizar a queda ôhmica e, consequentemente, aumentar a densidade de energia. Como os portadores de carga (elétrons e íons lítio) não apresentam alta mobilidade no interior dos cátodos, um condutor eletrônico (como o negro de fumo) e um condutor iônico podem ser adicionados, aumentando a complexidade destas matrizes de inserção.

Abaixo são mostradas as características básicas para que um material seja considerado adequado para uso em baterias secundárias de lítio:

- a) O material deve ser constituído de um íon que seja facilmente reduzido e oxidado, como os metais de transição;
- b) O ciclo de carga e descarga deve ser química e termodinamicamente reversível;
- c) Mínima alteração na estrutura do material depois do ciclo de carga e descarga;
- d) O cátodo deve apresentar alto potencial em relação ao ânodo, mas não deve comprometer a estabilidade da solução eletrolítica;
- e) O eletrodo deve possuir alta capacidade de armazenamento de íons lítio, preferivelmente um íon lítio por metal de transição, no mínimo;
- f) O material deve apresentar boa condutividade iônica e eletrônica, diminuindo a quantidade de condutores eletroquimicamente inativos e, conseqüentemente, a massa da bateria;
- g) Baixo custo;
- h) Baixa toxicidade.

Materiais

As primeiras baterias de lítio foram desenvolvidas em 1971 pela Matsushita Electric Industrial Co. [8], conhecida mundialmente pela marca Panasonic. Nestes dispositivos, lítio é intercalado em matrizes de fluoreto de carbono, formando fluoreto de lítio. Estudos sobre estes sistemas eletroquímicos se tornaram bastante esporádicos, devido à sua baixa reversibilidade, mesmo na presença de pequenas quantidades de fluoreto. Baterias de lítio primárias, como Li/SOCl₂, também foram testadas na década de 70 por pesquisadores da GTE Laboratories e Army Electronics Command [9]. Outra empresa japonesa, a Sanyo, também desenvolveu uma das primeiras baterias de lítio em 1976. Estas baterias eram formadas por

cátodos de MnO_2 e ânodos de lítio metálico ou ligas de lítio e alumínio [10]. A sua aplicabilidade logo se ampliou nos anos seguintes, como, por exemplo, no campo médico. Nos últimos vinte anos, baterias de lítio constituídas de eletrodos de $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ foram desenvolvidas e utilizadas em desfibriladores cardíacos.

A partir da descoberta de matrizes inorgânicas que permitiram a intercalação/desintercalação de íons lítio na sua estrutura de forma quimicamente reversível, foram desenvolvidas as baterias secundárias de lítio, expandindo a sua faixa de aplicação. Neste sentido, uma das primeiras baterias foi constituída de ânodos de Li e cátodos de TiS_2 , na qual foi observado um rendimento satisfatório, com perda na capacidade de armazenamento energético de aproximadamente 0,05% para cada ciclo de carga/descarga. Em seguida, a Exxon desenvolveu baterias similares, utilizando ânodos de LiAl e solução eletrolítica de $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ em dioxolano. Estas células eletroquímicas foram exibidas em 1977, no *Electric Vehicle Show*, em Chicago [7].

Avanços na química de compostos de inserção foram bastante significativos no desenvolvimento de baterias recarregáveis de lítio, propiciando a produção de materiais catódicos de alta capacidade específica e densidade de energia [11]. Depois dos calcogenetos lamelares, os óxidos de metais de transição, como o V_2O_5 e MoO_3 , foram investigados como eletrodos de inserção para armazenamento de íons lítio [12,13]. Eletrodos de V_2O_5 cristalino apresentam alta diferença de potencial ($\approx 4\text{V}$) em relação ao eletrodo de lítio metálico. Durante a intercalação de íons lítio, acompanhada da redução de V^{5+} para V^{4+} e de grandes modificações estruturais, esta diferença de potencial diminui continuamente de 4 V para 2 V, tornando o eletrodo ineficiente para utilização em baterias de alta densidade de energia. No caso do MoO_3 , a baixa velocidade da reação de intercalação o tornou desinteressante seu uso como cátodo. No entanto, quando preparados pelo método sol-gel, observam-se propriedades eletroquímicas de interesse para estas aplicações [14-17].

As baterias de íon lítio foram primeiramente comercializadas em 1991 pela Sony. Nestas baterias, íons lítio são armazenados em ânodos de grafite (Li_xC_6) e são intercalados em eletrodos de LiCoO_2 durante a sua descarga [18,19], com densidades de energia na ordem de 180 W.h.kg^{-1} sob potenciais de descarga próximos de 3,8 V. O uso de grafite diminui os riscos de explosão devido à formação de dendritos que causam curto-circuito. Elevadas densidades de corrente (10 mA.cm^{-2}) podem ser fornecidas devido à alta difusividade de íons lítio em eletrodos de LiCoO_2 (valores do coeficiente de difusão são próximo a $5.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) [20]. Apesar do aumento significativo da densidade de energia por unidade de volume ($\approx 400 \text{ W.h.l}^{-1}$) e de massa ($\approx 170 \text{ mA.h.g}^{-1}$) desde a sua inserção no mercado, novos materiais são investigados devido à escassez, custo e toxicidade do cobalto.

Eletrocromismo

O eletrocromismo é definido como uma mudança óptica reversível induzida por um potencial externo. Inicialmente sua utilização era uma opção para substituir visores de dispositivos de tubos de raios catódicos (CRT), cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LED), já que apresenta vantagens, como possibilidade de combinação de cores, baixos valores de potencial de trabalho, e dispositivos relativamente simples de serem montados. Atualmente a pesquisa de materiais eletrocromicos também envolve outras aplicações, principalmente na arquitetura (janelas inteligentes) e na indústria automotiva (espelhos retrovisores e tetos solares) [21,22].

Os elementos principais da montagem de um dispositivo eletrocromico são semelhantes aos de uma bateria de íons lítio: um filme eletrocromico e um filme com propriedades de armazenamento iônico, separados por uma camada de eletrólito sólido ou líquido, os quais podem ser preparados por diversos métodos, como evaporação térmica [23], deposição química por vapor (CVD), “*sputtering*” [24], dentre outros. No entanto, o método

sol-gel tem sido extensamente utilizado devido ao baixo custo de produção e grande variedade de precursores.

As propriedades mais importantes para a caracterização de um material eletrocromico são: variação da absorbância, eficiência eletrocromica (variação da absorbância por unidade de carga inserida/extraída do material), tempo de resposta, estabilidade e memória óptica (capacidade do material permanecer colorido após o campo elétrico externo ser removido) [25].

A preparação de WO_3 , um dos materiais mais utilizados nestes dispositivos, pode ser facilmente realizada a partir do método sol-gel, a partir da passagem de soluções aquosas de tungstato de sódio em resinas de troca iônica [26]. Os filmes de WO_3 possuem a cor azul quando elétrons são injetados na banda de condução e, quando estão na forma oxidada, os filmes são incolores. Sabe-se que elétrons injetados na banda de condução do óxido aumentam sua condutividade [27, 28], e que isto pode ser atribuído à formação de estados de energia intermediários na região da banda proibida entre a banda de valência e a banda de condução. No caso do filme de WO_3 , este aumento de condutividade melhora o seu desempenho quando utilizado em dispositivos eletrocromicos. No entanto, os valores de condutividade dependem do método de preparação do filme [29].

Nb_2O_5 [30], V_2O_5 [31], Fe_2O_3 [32] e Co_3O_4 [33] são outros exemplos de materiais obtidos por método sol-gel que produzem filmes com propriedades eletrocromicas adequadas para uso em dispositivos, além de absorverem em outros comprimentos de onda da região visível do espectro eletromagnético.

Nanomateriais

O desenvolvimento de eletrodos constituídos de nanopartículas, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos garantiu um melhor desempenho das baterias de íons lítio e dispositivos eletrocrômicos, apresentando maior densidade de corrente e de energia, tempo de resposta, eficiência eletrocrômica, absorção em diferentes comprimentos de onda na região visível do espectro eletromagnético, baixo custo, entre outros.

O acesso de íons lítio em sítios da matriz hospedeira nanoestruturada pode ser facilitado [34], ampliando o número de materiais com alta capacidade de carga. Além disto, quanto menor é o caminho livre difusional, mais rapidamente os íons podem intercalar/desintercalar da estrutura. Considerando que o tempo para intercalação iônica é proporcional ao quadrado do tamanho da partícula, a densidade de corrente pode aumentar significativamente, assim como o tempo de resposta, com o uso de eletrodos nanoparticulados [35]. Grãos de óxidos metálicos podem ser recobertos com finas camadas de carbono para aumentar a conectividade eletrônica e iônica entre eles [3]. A área superficial dos nanomateriais pode ser bastante elevada, aumentando o fluxo iônico na interface eletrodo/solução eletrolítica. Outro aspecto importante se deve à variação dos potenciais químicos dos elétrons e íons em materiais nanoparticulados, possibilitando maior potencial da bateria [36]. Nanopartículas de óxidos dispersas em matrizes poliméricas podem aumentar a condutividade iônica. A organização de polímeros em “*templates*” nanoestruturados pode aumentar a condutividade eletrônica e melhorar as propriedades mecânicas do material.

Polímeros ou moléculas orgânicas podem ser intercalados em matrizes inorgânicas, de maneira que a distância entre os componentes seja de ordem nanométrica, oferecendo um caminho condutor alternativo para facilitar o acesso aos sítios eletroativos, aumentando a densidade de corrente e de energia da bateria, além de aumentar a velocidade de variação de

cor em dispositivos eletrocromicos. Variações de volume durante a carga/descarga dos eletrodos, que geralmente causam rupturas da estrutura, podem ser minimizadas nestes nanocompósitos, aumentando a sua ciclabilidade. A presença destes componentes orgânicos podem também alterar a morfologia e a porosidade, além de promover uma blindagem eletrostática entre os íons Li^+ e os átomos de oxigênio da matriz hospedeira, maximizando a mobilidade iônica e, conseqüentemente, otimizando o desempenho do dispositivo eletroquímico [37- 42].

Limitações e Desafios

Apesar da grande aplicabilidade destas fontes de energia, vários itens ainda podem ser revistos ou aprimorados propiciando seu uso em novos dispositivos, permitindo que esta tecnologia seja sustentável no futuro. O fornecimento e armazenamento de energia com baixo custo e sustentabilidade são essenciais para o crescimento da indústria e para a preservação ambiental. Esforços são necessários para que baterias constituídas de componentes tóxicos, como as baterias de chumbo-ácido e níquel-cádmio, sejam substituídas.

Recentes estimativas indicam que aproximadamente 72 kg.kW.h^{-1} de CO_2 são produzidos na preparação dos materiais, na produção das baterias e depois no processo de reciclagem [43]. Considerando uma eficiência de 35 % nas usinas termoelétricas e 20 % de um motor à combustão, são ainda necessários 120 ciclos de carga e descarga para que o processo de fabricação e reciclagem das baterias seja benéfico quanto à emissão de CO_2 para atmosfera. Apesar da abundância de lítio, existente em grande quantidade nos oceanos, alguns óxidos metálicos normalmente utilizados em baterias secundárias, como LiCoO_2 , são escassos e não renováveis. Assim, a escassez de cobalto na crosta terrestre (20 partes por milhão) não torna sustentável a produção anual destas baterias, que é da ordem de bilhões.

Dióxido de titânio (TiO_2)

Entre os materiais semicondutores, TiO_2 tem sido extensivamente pesquisado devido à sua estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo. Estes filmes têm sido investigados para diferentes aplicações, como células solares fotoeletroquímicas, dispositivos fotocatalíticos, baterias de lítio, janelas eletrocromáticas e fotoeletrocromáticas [44-48].

Suas diferentes fases cristalinas apresentam distintas propriedades condutoras, eletrocromáticas, catalíticas, eletroquímicas, entre outras, e suas fases mais estudadas são anatase e rutila [49]. No entanto, os filmes amorfo (sem tratamento térmico) de TiO_2 possuem a mesma eficiência de absorção que os filmes cristalinos em processos de intercalação/desintercalação de íons lítio. Isto pode ser explicado pelo fato das partículas cristalinas serem muito pequenas, a ponto de contribuírem da mesma forma que um sistema amorfo [50].

Filmes de TiO_2 anatase e rutila podem ser preparados a partir de diferentes técnicas, como anodização, eletrodeposição, deposição química a vapor, deposição eletrostática de “*spray*”, “*RF sputtering*”, “*dip-coating*”, camada-por-camada (LbL), entre outras [51-56].

Estudos fundamentais vêm sendo desenvolvidos para melhor compreensão dos efeitos gerados pelo tamanho de partícula e arranjos estruturais de longo e curto alcance [57-60]. Eletrodos constituídos de nanopartículas, nanofios e nanotubos apresentam uma área superficial externa e interna maior do que os eletrodos semicondutores convencionais, promovendo grande impacto nas propriedades eletroquímicas do TiO_2 , uma vez que a reação pode ocorrer em todo o seu volume [61,62]. Estas nanopartículas também possibilitam uma quantidade maior de moléculas adsorvidas, além de propiciar maior contato entre os componentes em nanocompósitos e diminuir o caminho livre difusional.

Eletrodos de TiO_2 nanoparticulado apresentam características que permitem seu uso em baterias de lítio recarregáveis de 2 V, com aplicações em microeletrônica e dispositivos com recarregamento fotovoltaico [63]. Estudos sobre TiO_2 demonstraram alta capacidade de carga, reversibilidade química e termodinâmica quanto à intercalação/desintercalação de íons lítio [64-66], as quais são altamente dependentes do tamanho das nanopartículas do óxido metálico [67] e das temperaturas de uso e síntese do filme [68]. A estabilidade de soluções eletrolíticas é garantida com a presença de TiO_2 anatase como eletrodos em baterias de íons lítio, diminuindo a perda de energia durante os primeiros ciclos. Além disto, há uma diminuição do risco de explosão em comparação com Li^0 e LiC_6 . Filmes de TiO_2 anatase com 160 nm, preparados a partir da técnica de evaporação por feixe de elétrons, apresentaram capacidade de carga de $9,7 \text{ A.h.cm}^{-2}$, correspondendo à estequiometria $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ e capacidade específica de 168 A.h.kg^{-1} [69]. No entanto, dependendo da espessura, pode-se obter uma capacidade específica de 302 A.h.kg^{-1} associada à intercalação/desintercalação de íons lítio quimicamente reversível [70]. O TiO_2 foi também utilizado na produção de nanocompósitos com cápsulas ou nanotubos de carbono, que podem ser utilizados como ânodos em baterias de lítio, proporcionando aumento na velocidade de intercalação/desintercalação de íons lítio, oferecendo baterias com alta estabilidade e capacidade reversível elevada [71, 72]. A produção de nanocompósitos de TiO_2 já vem sendo estudada com diversos polímeros condutores, como, por exemplo, a polianilina (PANI). Este nanohíbrido pode ser utilizado como material catódico em baterias recarregáveis com bom desempenho eletroquímico [73].

Nanocompósitos de TiO_2

Neste trabalho, foram preparados filmes à base de dióxido de titânio (TiO_2), oxo-hidroxo de tungstênio (WO_xH_y) e ácido poli(vinil sulfônico) (PVS), a fim de se investigar a eletro-inserção de íons lítio nestas matrizes. Materiais à base de tungstênio são conhecidos

eletroquimicamente pela capacidade de mudança em suas propriedades ópticas nos processos de intercalação/desintercalação de íons lítio, sendo considerado um dos melhores materiais para dispositivos eletrocromicos.

Nanocompósitos automontados de $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ e TiO_2/PVS apresentam propriedades eletrocromicas interessantes e podem ser utilizados em dispositivos de “janelas inteligentes”, que permitem controlar a quantidade de radiação solar em um determinado ambiente. Especificamente, o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ apresenta uma maior estabilidade química em relação aos materiais constituídos de materiais orgânicos, evitando a fotodegradação quando submetidos à exposição intensa de raios solares.

Neste trabalho, serão investigadas as propriedades eletrocromicas e de armazenamento de íons lítio dos filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, assim como a influência do transporte de massa nas propriedades cromogênicas. Foi empregado o método da automontagem camada por camada (LbL), que permite a preparação de nanocompósitos na forma de filmes finos com um alto controle de morfologia, composição e espessura. No método LbL clássico, o substrato é exposto alternadamente em soluções aquosas diluídas de polications e poliânions, permitindo a deposição do complexo polieletrólito [74]. Estes materiais automontados podem ser utilizados como meio de transporte iônico, influenciando diretamente nas propriedades eletroquímicas de microfones de energia e dispositivos eletrocromicos, devido ao contato íntimo entre os seus componentes [75]. Para se entender o comportamento destes filmes durante os processos de inserção/extração de íons lítio, utilizou-se a técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) e um método baseado no modelo proposto abaixo [76].

MODELO DIFUSIONAL

2. MODELO DIFUSIONAL

Métodos espectroeletroquímicos foram aplicados na determinação do coeficiente de difusão “óptico” (D_{op}), uma vez que a frente de onda (na região do visível do espectro eletromagnético) acompanha a difusão durante a intercalação/desintercalação de íons lítio no interior das matrizes hospedeiras [77].

Na interface filme/solução eletrolítica ($x=0$), a concentração de íons lítio (C_{Li}) em função do tempo é obtida a partir da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial[C_{Li}(x,t)]}{\partial t} = D_{op} \frac{\partial^2[C_{Li}(x,t)]}{\partial x^2} \quad (1)$$

Algumas condições de contorno devem ser consideradas na obtenção dos valores de $C_{Li}(x,t)$. A primeira é que C_{Li} seja constante e igual a C_o em toda a extensão do filme antes da inserção de íons lítio, ou seja, $t = 0$ (Equação 2). A segunda condição de contorno é que o gradiente de C_{Li} na interface filme/solução eletrolítica ($x = 0$) siga a primeira lei de Fick para valores de $t \geq 0$, quando os íons lítio forem inseridos no filme (Equação 3). E por fim, a interface entre o filme e o material utilizado como substrato ($x = L$) deve ser impermeável a íons lítio (Equação 4).

$$C_{Li}(x,0) = C_o \quad (0 \leq x \leq L) \quad (2)$$

$$-D_{op} \left(\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{SF} \quad (t \geq 0) \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (t \geq 0) \quad (4)$$

onde L é a espessura do filme, S é a área geométrica, i é a corrente aplicada e F é a constante de Faraday.

Para $t \ll L^2/D_{Li}$ a solução da Equação 1 é

$$C_{Li}(0, t) = C_o + \frac{2i\sqrt{t}}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (5)$$

e rearranjando a equação acima, tem-se

$$\frac{dC_{Li}(0, t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2i}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (6)$$

que pode ser expandida em função de dA , que é igual a $d(\Delta A)$, obtendo-se:

$$\frac{dC_{Li}}{dA} \frac{dA}{d\sqrt{t}} = \frac{2i}{SF\sqrt{D_{op}}\pi} \quad (7)$$

onde A é a absorbância e ΔA é a variação da absorbância e ambas são função da quantidade de íons lítio inserida na matriz hospedeira.

A mudança da concentração de íons lítio pode ser substituída pela carga injetada (q) em cada pulso de corrente [78]:

$$dC_{Li} = \frac{dq}{SFL} \quad (8)$$

A equação que será utilizada na determinação dos valores de coeficiente de difusão óptico dos diferentes filmes automontados foi obtida substituindo-se dC_{Li} da Equação 8 na Equação 7 e $dt^{0.5}$ por dt (Equação 9).

$$D_{op} = \left[\frac{iL}{\sqrt{t\pi}} \frac{\left(\frac{dA}{dq} \right)}{\left(\frac{dA}{dt} \right)} \right]^2 \quad (9)$$

onde o termo dA/dq pode ser determinado a partir do coeficiente angular da curva da variação da absorbância no estado estacionário (equilíbrio) em função da carga, e o termo dA/dt pode ser determinado a partir do coeficiente angular da variação da absorbância em função do tempo durante pulsos de aplicação de corrente.

A utilização da Equação 9 só é válida para situações em que a absortividade molar seja função da concentração de íons lítio na matriz hospedeira, garantindo diferentes variações de absorbância entre os pulsos de corrente e o estado estacionário, e permitindo a investigação espectroeletroquímica do transporte de íons lítio devido ao gradiente de concentração. Trabalhos publicados nesta área já mostraram que ocorre deslocamento dos picos das bandas de absorção com a inserção de íons lítio em matrizes de TiO_2 [79, 80, 81]. De acordo com o modelo apresentado acima, as propriedades ópticas podem ser associadas diretamente à difusão de íons lítio nos percursos eletrocromicos.

Da mesma forma como foi feito anteriormente, a expansão da Equação 6, desta vez em função do potencial, e a substituição de dC_{Li} da Equação 8, resultam em uma equação similar a que foi desenvolvida por Weppner e Huggins [82]:

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi} \left[iL \frac{\left(\frac{dE}{dq} \right)}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (10)$$

Onde o termo dE/dq é o coeficiente angular do potencial no estado estacionário em função da carga injetada e o termo $dE/dt^{0.5}$ é a inclinação do potencial em função da raiz quadrada do

tempo durante a aplicação dos pulsos de corrente. A Equação 10 permite o cálculo do valor do coeficiente de difusão de íons lítio (D_{Li}), independentemente se os íons lítio difundem por percursos que contribuem para a variação de absorbância.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

a) Síntese da dispersão coloidal de dióxido de titânio (TiO_2)

A dispersão coloidal de TiO_2 foi preparada pela hidrólise de titanato de tetra-n-butila da Du-Pont (Tyzor®). Uma mistura de 30 mL do titanato orgânico e 30 mL de 2-propanol foi lentamente adicionada (15 minutos) a 300 mL de água deionizada sob agitação vigorosa. A esta mistura, foram adicionados 2,0 mL de ácido nítrico 70% sob agitação. A solução final foi aquecida a 80°C sob agitação por 4 horas, obtendo-se uma suspensão estável e transparente (levemente turva) de TiO_2 com pH 2,0. O diâmetro efetivo das partículas coloidais de TiO_2 foi 17,3 nm, determinado a partir da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (Brookhaven Instruments Corp.). Antes de ser utilizada, a solução foi filtrada restando-se partículas maiores que 200 nm.

b) Síntese da dispersão coloidal de oxo-hidróxido de tungstênio (WO_xH_y)

Uma solução de WO_xH_y xerogel foi sintetizada adicionando-se 10 mL de uma solução de tungstato de sódio 0,20 mol.L⁻¹ ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec®) em resina de troca iônica. Após a evaporação completa desta solução sob uma temperatura de 50°C, dissolveu-se o precipitado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conforme investigação realizada por difração de raio X) em 50 mL de água Milli-Q® e adicionou-se n-butilamina (para estabilização da solução) em uma razão n-butilamina/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 10% em mol. Hidróxido de amônio diluído (NH_4OH) foi adicionado lentamente sob agitação magnética na solução até pH = 6,5, dissolvendo-se o $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e formando tungstato de amônio. Em seguida, através da adição de ácido clorídrico diluído (HCl), a solução foi condicionada ao pH 2,0, obtendo-se WO_xH_y . A solução resultante foi mantida a uma temperatura de 10 °C durante 3 dias e depois filtrada restando-se partículas maiores que 200 nm antes do seu uso.

c) Preparação de filmes LbL com 15 bicamadas de $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ e TiO_2/PVS

Os filmes automontados LbL foram depositados sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) adquiridos da Flexitec (Curitiba, Brasil). A camada de FTO apresentava uma resistência (R_s) $\leq 20 \Omega$ e uma área geométrica de 1 cm^2 . As bicamadas dos filmes LbL foram obtidas por meio de interação eletrostática de materiais de cargas opostas, alternando-se a imersão do FTO nas respectivas soluções. O substrato foi submetido a imersões de um minuto alternadas entre as soluções de TiO_2 e WO_xH_y ou TiO_2 e PVS ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$, pH 2,0), dependendo do filme desejado. Entre cada camada depositada, o substrato passou pelo processo de lavagem em solução de HCl (pH 2,0) sob agitação magnética durante um minuto e foi submetido à secagem em fluxo de nitrogênio sob temperatura ambiente. Todos os filmes LbL produzidos e apresentados neste trabalho são constituídos de 15 bicamadas e passaram por um tratamento térmico de 12 horas sob uma temperatura de 150°C .

d) Preparação de filmes *dip-coating* com 15 camadas de TiO_2

Os filmes formados com o uso do método *dip-coating* foram depositados com um aparelho MARCONI modelo MA-765/MINI. Os substratos utilizados foram vidros recobertos com FTO com uma área geométrica de 1 cm^2 . O substrato foi mergulhado na solução coloidal de TiO_2 com uma velocidade de 20 milímetros por minuto, e mantido mergulhado na mesma durante um minuto. O filme foi então elevado sob a mesma velocidade de mergulho e mantido suspenso até a sua secagem sob temperatura ambiente. Todos os filmes *dip-coating* produzidos e apresentados neste trabalho são constituídos de 15 camadas e passaram por um tratamento térmico de 12 horas sob uma temperatura de 150°C .

e) Medidas de caracterização

Filmes de TiO_2 foram submetidos a medidas de difração de raio-X em um difratômetro da Siemens/Durker (modelo D5005), usando uma radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$ numa faixa de 2θ de 2° até 70° . Foram observados dois picos em 25° e 48° , os quais são característicos de (101) e (200) de TiO_2 anatase, respectivamente. No entanto, observou-se também a presença de regiões amorfas nestes materiais. A espessura dos filmes foi analisada por reflectância especular utilizando-se o programa Nanocalc 2000 acoplado a um espectrômetro de canal único (2048 pixel CCD) com fonte de lâmpada de halogênio. Os valores de espessura obtidos para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ foram 50 ± 4 nm; 70 ± 4 nm e 70 ± 4 nm, respectivamente. Medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em um microscópio digital Shimadzu (SPM-9600), em modo contato. Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície dos materiais para a obtenção de imagens com uma melhor resolução, conforme observado em testes prévios. Foi utilizado um pulverizador Bal-Tec (SCD 050) que através do método de pulverização catódica, remove os átomos de uma amostra de ouro e deposita na forma de um filme fino. Foi utilizada um vácuo da ordem de 5.10^{-2} mbar e uma corrente de pulverização de 40 mA durante 40 segundos para que se obtivesse uma camada de 10 nm de ouro sobre os filmes automontados, garantindo sua total cobertura e homogeneidade.

Os espectros de absorbância (UV-Vis) foram obtidos de um espectrômetro (Ocean Optics Inc.) com fonte pulsada de luz de xenônio (PX-2). As medidas eletroquímicas foram obtidas com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 e as medidas espectroeletroquímicas foram obtidas simultaneamente utilizando-se uma fonte de luz controlada por microprocessador (WPI, Inc.) que emite radiações nos comprimentos de onda desejados por cabos plásticos de fibra ótica de 1 mm de diâmetro até um fotodiodo

amplificador PDA1 (WPI, Inc.). Os filmes eram posicionados em uma célula de vidro, de maneira que os feixes de luz de comprimentos de onda fixos incidiam perpendicularmente na amostra, e desta forma obtinham-se as informações cromogênicas pela comparação da intensidade da luz emitida com a intensidade da luz captada após a passagem pelo filme.

Os experimentos foram realizados dentro de uma câmara seca (MBraun) sob uma atmosfera inerte de argônio com baixos valores de umidade e oxigênio (≤ 5 ppm). Na montagem da célula, foi utilizada uma solução eletrolítica de perclorato de lítio em carbonato de propileno (LiClO_4/CP) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, um contra-eletródo de platina com área superficial de 10 cm^2 , um fio de prata imerso em uma solução LiClO_4/CP $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletródo de referência, e os filmes preparados sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram utilizados como eletrodos de trabalho.

Para a determinação dos coeficientes de difusão de íons lítio e óptico, usando-se o GITT e o método citado acima, aplica-se um pulso de $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ e abre-se o circuito elétrico por um intervalo de 10000 segundos até atingir o estado estacionário. Este procedimento foi repetido várias vezes. O intervalo de tempo dos pulsos (10 s para o TiO_2 , 15 s para o TiO_2/PVS e 15 s para o $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$) foi determinado a partir da carga máxima obtida na voltametria cíclica sob uma velocidade de 50 mV.s^{-1} dividida pelo total de pulsos aplicados em cada filme. Primeiramente determina-se uma curva do potencial e uma da absorbância em função da carga inserida nos filmes sob uma radiação de 660 nm no estado estacionário precedente de cada pulso. Então, com base nos coeficientes angulares $dE/dt^{0,5}$ e $d(\Delta A)/dt$ dos pulsos e nos valores de dE/dq e dA/dq nos estados estacionários, os valores de D_{Li} e D_{op} podem ser determinados com as Equações 10 e 9, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas com a finalidade de se analisar e comparar a morfologia e a rugosidade estimada das superfícies dos filmes automontados TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. A determinação da área superficial é extremamente importante quando estes filmes são utilizados como eletrodos para armazenamento de íons lítio. Quanto maior a área superficial, maior a velocidade de inserção iônica devido à maior exposição dos sítios eletroativos, contribuindo para o aumento da densidade de energia das baterias de lítio. No entanto, a rugosidade destes materiais contribui para um maior espalhamento de luz, quando estes eletrodos são utilizados em dispositivos eletrocromáticos, diminuindo a razão de contraste desejada para estas aplicações.

As Figuras 1, 2 e 3 mostram as imagens obtidas por AFM com diferentes magnificações para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Visando uma melhor resolução das imagens, foi depositada uma camada de ouro de 10 nm de espessura sobre as superfícies. Nestes casos, não houve alteração na morfologia dos filmes após o depósito de ouro. Partículas coloidais esféricas com baixa polidispersividade são observadas nestes filmes. O diâmetro destes colóides (aproximadamente de 20 nm) é próximo àquele determinado nas dispersões utilizadas na preparação dos filmes, indicando a estabilidade destas nanopartículas. No entanto, percebe-se que há a formação de agregados com diâmetro de aproximadamente 200 nm, associada à evaporação das moléculas de água presentes na dispersão coloidal.

Figura 1 – Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme TiO_2 com deposição de 10 nm de ouro.

Figura 2 - Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme TiO_2/PVS com deposição de 10 nm de ouro.

Figura 3 - Imagens de AFM em ampliações de (a) 10, (b) 5, (c) 3, (d) 1 e (e) 0,5 μm da superfície do filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ com deposição de 10 nm de ouro.

A rugosidade média da superfície (R_a) dos filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ corresponde a 16 nm, 15 nm e 14 nm, respectivamente. Estes valores de R_a indicam que a rugosidade das superfícies são similares e que as interações eletrostáticas entre TiO_2 e PVS e entre TiO_2 e WO_xH_y não contribuem significativamente para a desestabilização das partículas coloidais de TiO_2 , formando aglomerados com aproximadamente o mesmo tamanho e espaçamento entre eles. Os valores determinados da área real também demonstram esta similaridade quanto à morfologia dos materiais. O fator de rugosidade dos filmes, o qual corresponde à razão entre a área real e a área geométrica, é de 1,05; 1,08 e 1,06 para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Baseado nestes dados, as diferenças nas propriedades eletroquímicas e espectroeletroquímicas investigadas neste trabalho não estão relacionadas à área superficial, mas às propriedades associadas ao interior dos filmes, como, por exemplo, a eletro-inserção de íons lítio nestas matrizes hospedeiras, a qual será mostrada abaixo.

b) Espectro de absorção (UV-Vis)

A Figura 4 mostra os espectros de variação de absorbância na região do visível do espectroeletromagnético para os filmes (a) TiO_2 , (b) TiO_2/PVS e (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ a 1,0 V, -1,25 V, -1,5 V, -1,6 V, -1,7 V e -1,8 V. Estes espectros foram obtidos no estado de equilíbrio, ou seja, quando não houve mais passagem de corrente elétrica. Em 1,0 V, não há absorção na região do visível, indicando que os materiais são incolores no estado oxidado. A absorção observada para potenciais mais negativos é atribuída às transições eletrônicas do dubleto 2D entre as bandas $^2T_{2g}$ e 2E_g do TiO_2 octaédrico, associadas à perturbação do campo cristalino [83]. Nestes espectros, nota-se também um deslocamento do máximo da banda de absorção para comprimentos de onda mais baixos, o qual pode estar associado a mudanças no ambiente

químico devido a eletro-inserção de íons lítio, promovendo variações na absortividade, como será discutido abaixo.

Figura 4 – Espectro eletrônico de absorção para os filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $E = 1,0 \text{ V}$, $-1,25 \text{ V}$, $-1,5 \text{ V}$, $-1,6 \text{ V}$, $-1,7 \text{ V}$ e $-1,8 \text{ V}$. A seta indica a variação de potenciais mais positivos para potenciais negativos.

c) Voltametrias cíclicas

As Figuras 5, 6 e 7 mostram os perfis potenciodinâmicos da (a) densidade de corrente e (b) variação de absorbância para diferentes comprimentos de onda, e (c) a variação de absorbância em função da carga para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Foi utilizada uma velocidade de varredura de potencial (v) de 50 mV.s^{-1} na janela de potencial entre 1,0 V e -1,8 V. Estes voltamogramas cíclicos descrevem o processo de intercalação de íons lítios durante a varredura negativa de potencial e o processo de desintercalação durante a varredura positiva. Como há uma grande distribuição de energia nestas estruturas sólidas semicristalinas, alguns sítios são reduzidos (oxidados) sob valores de potencial bastante negativos (positivos).

Observa-se nas Figuras 5-7 um pico de oxidação e redução (ombro) em -0,8 V e em -1,6 V (vs. Ag/Ag^+), respectivamente. Apesar dos potenciais de pico de corrente serem próximos, há uma diferença nos valores de densidade de corrente e de carga inserida. Apesar da espessura do filme TiO_2 (50 nm) ser menor do que os filmes automontados TiO_2/PVS (70 nm) e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ (70 nm), o que diminuiria a sua limitação quanto ao processo difusional, a densidade de corrente de pico normalizada pela espessura e a capacidade específica do TiO_2 ainda é menor do que àquela para os filmes TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, como será mostrado e discutido abaixo. Além disto, o PVS não participa do processo faradaico e WO_xH_y apresenta uma baixa eletroatividade no nanocompósito, sugerindo que as diferenças observadas estejam associadas à difusão dos íons lítio e/ou quantidade de sítios eletroativos expostos no interior das matrizes.

Os valores de variação de absorbância para diferentes comprimentos de onda (470 nm, 525 nm, 590 nm, 623 nm e 660 nm) foram obtidos simultaneamente à aquisição dos voltamogramas (Figuras 5-7). Estas variações de absorbância para diferentes comprimentos de

onda estão associadas à transição d-d do Ti^{3+} . Observa-se também, nestes resultados espectroeletroquímicos, que a variação de absorbância é nula no final do ciclo voltamétrico, indicando que a eletro-inserção de íons lítio nos materiais investigados é quimicamente reversível.

Os valores de ΔA em função da carga são também apresentados nas Figuras 5-7. Nota-se que a eficiência eletrocromica ($\eta = \Delta A/q$) é maior em 660 nm para todos os filmes. No entanto, observa-se que a eficiência eletrocromica nos outros comprimentos de onda é próxima àquela correspondente a 660 nm para o nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, diferentemente do caso dos filmes TiO_2 e TiO_2/PVS . Isto indica que a presença de WO_xH_y no nanocompósito altera a distribuição eletrônica nos estados de energia do TiO_2 , como observado para outros sistemas particulados à base de TiO_2 e óxidos de tungstênio [84, 85].

Figura 5 - Densidade de corrente (a), variação de absorvância (b) e variação da absorvância em função da carga (c) para o filme TiO_2 sob os comprimentos de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 6 - Densidade de corrente (a), variação de absorvância (b) e variação da absorvância em função da carga (c) para o filme TiO_2/PVS sob os comprimentos de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 7 – Densidade de corrente (a), variação de absorvância (b) e variação da absorvância em função da carga (c) para o filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ sob os comprimentos de onda de 470 nm (azul), 525 nm (verde), 590 nm (amarelo), 623 nm (alaranjado) e 660 nm (vermelho). $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nas Figuras 8, 9 e 10 são mostrados (a) os voltamogramas cíclicos e (b) a variação de absorbância para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente, para diferentes velocidades de varredura (5 mV.s^{-1} , 10 mV.s^{-1} , 20 mV.s^{-1} , 40 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} , 60 mV.s^{-1} , 80 mV.s^{-1} e 100 mV.s^{-1}). Foi incidida uma radiação de 660 nm, uma vez que os materiais apresentam uma maior eficiência eletrocromica neste comprimento de onda, aumentando a razão sinal/ruído necessária para a determinação dos parâmetros físico-químicos através destes experimentos e de outros que serão mostrados abaixo.

Durante a varredura de potencial negativo, os sítios Ti^{+4} de menor energia (potencial mais positivo) começam a ser reduzidos, diminuindo a quantidade de sítios eletroativos disponíveis e aumentando a quantidade de sítios reduzidos (Ti^{+3}) próximos à interface filme/eletrólito. Assim, há um acúmulo de íons lítio para compensar a carga eletrônica injetada próximo à superfície, uma vez que a mobilidade iônica é menor do que a eletrônica no interior da estrutura. Este acúmulo gera um gradiente de concentração ao longo do filme e torna a velocidade da reação limitada pela etapa difusional destas espécies. Para velocidades de varredura mais altas, este gradiente de concentração aumenta devido a um maior acúmulo de íons lítio na superfície, proporcionando uma maior densidade de corrente. No entanto, o intervalo de tempo necessário para a difusão dos íons lítio, em direção ao interior da estrutura, diminui em função da velocidade de varredura para uma mesma janela de potencial. Isto explica porque a carga inserida e a variação da absorbância diminuem em função do aumento da velocidade de varredura.

O lento transporte de massa dos íons lítio também é responsável pelo deslocamento nos potenciais dos picos de corrente e do máximo da variação de absorbância em função da velocidade de varredura. Apesar do pequeno comprimento do caminho difusional, uma vez que os filmes investigados estão na ordem de 50 nm a 70 nm, os processos faradaicos não são

observados nos potenciais termodinâmicos necessários para a redução ou oxidação dos sítios para altas velocidades de varredura, devido à baixa mobilidade iônica nestas matrizes.

Figura 8 - Densidade de corrente (a) e variação de absorvância (b) para o filme TiO_2 para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e 100 mV.s^{-1} , onde a seta indica o aumento na velocidade.

Figura 9 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) para o filme TiO_2/PVS para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, onde a seta indica o aumento na velocidade.

Figura 10 - Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) para o filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ para $\lambda = 660 \text{ nm}$ e $v = 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, onde a seta indica o aumento na velocidade.

Os valores da variação máxima de absorvância e da carga volumétrica (capacidade de carga reversível) de oxidação dos três filmes sob as velocidades de varredura de 10 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹ e 100 mV.s⁻¹ constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de carga extraída (normalizada pelo volume dos filmes) e de variação de absorvância durante o processo de oxidação para diferentes velocidades de varredura (10 mV.s⁻¹, 50 mV.s⁻¹ e 100 mV.s⁻¹) nos filmes TiO₂, TiO₂/PVS e TiO₂/WO_xH_y

Filme	q ₁₀ (C.cm ⁻³)	q ₅₀ (C.cm ⁻³)	q ₁₀₀ (C.cm ⁻³)	ΔA ₁₀ (10 ⁻³)	ΔA ₅₀ (10 ⁻³)	ΔA ₁₀₀ (10 ⁻³)
TiO ₂	370	254	204	56,6	34,8	28,4
TiO ₂ /PVS	416	260	220	69,0	40,7	33,0
TiO ₂ /WO _x H _y	484	296	239	73,4	42,6	34,2

A Figura 11 mostra como q/q_{v=10 mV.s⁻¹} (carga para diferentes velocidades de varredura normalizadas pela carga em 10 mV.s⁻¹) e ΔA/ΔA_{v=10 mV.s⁻¹} (variação de absorvância para diferentes velocidades de varredura normalizadas pela variação de absorvância em 10 mV.s⁻¹) variam para diferentes velocidades de varredura (v). Com base nestas curvas, foram obtidas funções empíricas de decaimento exponencial de q/q_{v=10}:

0,45355 + 0,53922.exp(-v/59,54895) + 0,84333.exp(-v/4,48227) para TiO₂,

0,48392 + 0,44265.exp(-v/42,39786) + 0,50591.exp(-v/8,99630) para TiO₂/PVS e

0,40671 + 0,46831.exp(-v/58,66685) + 0,51732.exp(-v/10,41437) para TiO₂/WO_xH_y.

Extrapolando a curva para uma velocidade de varredura infinita, pôde-se determinar a razão q_∞/q_{v=10 mV.s⁻¹} (carga para velocidades de varredura tendendo ao infinito normalizadas pela carga em 10 mV.s⁻¹). Os valores de q_∞/q_{v=10 mV.s⁻¹} são 0,4536; 0,4839 e 0,4067 para os filmes TiO₂, TiO₂/PVS e TiO₂/WO_xH_y, respectivamente. Com estes dados, as cargas associadas com os sítios mais externos (q_∞) foram determinadas ao multiplicar os valores desta razão pela carga obtida a 10 mV.s⁻¹: 0,84 mC.cm⁻²; 1,41 mC.cm⁻² e 1,38 mC.cm⁻² para TiO₂, TiO₂/PVS e TiO₂/WO_xH_y, respectivamente.

Figura 11 - Valores de (■) $q/q_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$ e (○) $\Delta A/\Delta A_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$, ambos normalizados pela velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} , em função de v para os filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $\lambda = 660\text{nm}$.

Utilizando o mesmo procedimento para $\Delta A/\Delta A_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$ em função da velocidade de varredura, obtiveram-se as funções empíricas de decaimento exponencial:

$0,43911 + 0,58113.\exp(-v/41,70783) + 0,97567.\exp(-v/4,46011)$ para TiO_2 ,

$0,36858 + 0,43403.\exp(-v/69,47329) + 0,68578.\exp(-v/10,12977)$ para TiO_2/PVS e

$0,39711 + 0,52133.\exp(-v/48,08787) + 0,60302.\exp(-v/8,24817)$ para $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$.

Os valores de $\Delta A_\infty/\Delta A_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$ (variação de absorbância para velocidade de varredura tendendo ao infinito normalizadas pela variação de absorbância em 10 mV.s^{-1}) foram 0,4391; 0,3686 e 0,3971 para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Multiplicando estas razões pela variação de absorbância a 10 mV.s^{-1} , obtém-se a variação da absorbância para uma velocidade de varredura tendendo ao infinito (ΔA_∞): $24,9.10^{-3}$, $25,4.10^{-3}$ e $29,2.10^{-3}$ para TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Considerando que a mobilidade eletrônica é muito maior do que a de íons lítio, estes valores de ΔA_∞ estão associados ao acesso de íons lítio aos sítios mais externos. Assim, os valores observados indicam uma similaridade no número de sítios eletroativos próximos à superfície dos eletrodos. Esta observação está de acordo com as imagens de AFM, as quais mostraram morfologias similares para os filmes analisados.

Quando se multiplica $\Delta A/\Delta A_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$ por $q_{v=10 \text{ mV.s}^{-1}}$, pode-se estimar a carga faradaica envolvida nos sítios mais externos, cujos valores são 0,81 mC; 1,07 mC e 1,35 mC para o filme TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Com base nestes dados, a carga não-faradaica para os sítios mais externos é 0,03 mC; 0,34 mC e 0,03 mC para o filme TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Apesar dos filmes serem finos, as cargas são quase que totalmente associadas a processos faradaicos envolvendo a redução/oxidação de $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$ e a intercalação/desintercalação de íons lítio no interior da matriz hospedeira. Portanto, praticamente toda a carga está envolvida em processos eletrocômicos,

possibilitando a determinação da eficiência eletrocromica e da absortividade molar ($\epsilon = F\eta$), além dos valores de D_{op} em função da carga injetada (Equação 9), validando o método proposto e utilizado neste trabalho.

Figura 12 mostra a variação de absorbância em função da carga de oxidação, a uma velocidade de 50 mV.s^{-1} , para o TiO_2 e os filmes automontados, permitindo a determinação da eficiência eletrocromica e, conseqüentemente, a determinação da absortividade molar.

Figura 12 – Variação da absorbância (ΔA) em função da carga extraída (q) sob para $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ nos filmes: (○) TiO_2 ; (●) TiO_2/PVS e (▲) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. Os valores de eficiência eletrocromica (η) dos filmes foram obtidos pela inclinação das curvas.

A Tabela 2 mostra os valores de eficiência eletrocromica e absortividade molar para 10 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} e 100 mV.s^{-1} .

Tabela 2 - Valores de eficiência eletrocromica e absortividade molar para diferentes velocidades de varredura (10 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} e 100 mV.s^{-1}) durante desintercalação de íons lítio nos filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$

Filme	η_{10} (cm^2C^{-1})	η_{50} (cm^2C^{-1})	η_{100} (cm^2C^{-1})	ϵ_{10} (10^6) $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	ϵ_{50} (10^6) $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	ϵ_{100} (10^6) $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
TiO_2	33,2	30,9	30,1	3,21	2,99	2,91
TiO_2/PVS	27,9	26,1	24,1	2,70	2,52	2,32
$\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$	26,5	24,9	23,9	2,56	2,41	2,31

d) Espectroscopia de impedância eletroquímica

Figura 13 mostra o diagrama complexo de impedância para os filmes TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ em um potencial dc de -1,7 V. Para frequências mais altas observa-se parte de um semicírculo associado ao acoplamento entre a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica. Extrapolando os semicírculos para o eixo real da capacitância, obtém-se o valor da capacitância da dupla camada ($\approx 10 \mu\text{F.cm}^{-2}$ para ambos os eletrodos).

Figura 13 – Diagrama complexo de capacitância para (a) TiO_2 e (b) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. $E_{dc} = -1,7 \text{ V}$.

Com base nos valores da carga não-faradaica estimada anteriormente, pode-se calcular a capacitância integral ($C = q/\Delta E$). Para a velocidade de 50 mV.s^{-1} , a capacitância é aproximadamente $11 \mu\text{F.cm}^{-2}$ para os filmes TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$. Nota-se que estes valores são próximos aos determinados pelos espectros de capacitância complexa em $-1,7 \text{ V}$, na região de altas frequências, e pelas correntes capacitivas (i_c) voltamométricas observadas para potenciais mais positivos durante a eletro-redução ($i_c = \nu C$). Assim, acredita-se que não houve significativa variação da capacitância da dupla camada, indicando uma pequena variação na área superficial dos materiais. Desta forma, efeitos de espalhamento de luz associados à variação na morfologia dos filmes devem ser mínimos, validando os resultados relacionados com a variação de absorbância.

e) Cronoamperometrias

As medidas de cronoamperometria foram realizadas submetendo-se os filmes a 1000 ciclos de inserção/extração de íons lítio. Em cada ciclo, um pulso de potencial de $-1,7 \text{ V}$ foi aplicado durante 20 segundos para a intercalação e um pulso de potencial de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos para a desintercalação, de acordo com o diagrama esquemático na Figura 14.

Figura 14 – Perfil de um ciclo cronoamperométrico com pulso de redução de $-1,7 \text{ V}$ durante 20 segundos e pulso de oxidação de $0,8 \text{ V}$ durante 60 segundos.

Figuras 15, 16 e 17 mostram os resultados de (a) densidade de corrente e (b) variação de absorbância em 660 nm em função do tempo para TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente. Os materiais mostraram uma boa ciclabilidade, principalmente o filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, o qual apresentou menor variação nos valores de densidade de corrente e variação de absorbância. Além disto, foi observada uma maior densidade de corrente para este eletrodo em relação aos outros filmes analisados, indicando provavelmente uma maior facilidade para a entrada e saída de íons lítio.

Figura 15 – Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme TiO_2 , realizado com pulso de redução de -1,7 V durante 20 segundos e pulso de oxidação de 0,8 V durante 60 segundos.

Figura 16 – Densidade de corrente (a) e variação de absorbância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme TiO_2/PVS , realizado com pulso de redução de -1,7 V durante 20 segundos e pulso de oxidação de 0,8 V durante 60 segundos.

Figura 17 – Densidade de corrente (a) e variação de absorvância (b) dos primeiros e últimos ciclos cronoamperométrico do filme $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, realizado com pulso de redução de -1,7 V durante 20 segundos e pulso de oxidação de 0,8 V durante 60 segundos.

A Figura 18 apresenta (a) a carga, (b) a variação de absorvância em 660 nm e (c) eficiência eletrocromática durante a oxidação dos filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ nos ciclos de número 1, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000. Os materiais apresentaram perfis semelhantes da carga de oxidação (reversível) em função do número de ciclos cronoamperométricos, observando-se um aumento inicial, uma diminuição depois do ciclo de número 350 e, por fim, uma estabilização no valor da carga, mantendo a diferença da carga intercalada e desintercalada praticamente constante até o milésimo ciclo. O filme TiO_2 foi o que apresentou o maior aumento na carga de oxidação ao longo da medida. O valor de q aumentou aproximadamente nove vezes até o 300º ciclo, e após a estabilização do material, observaram-se valores cinco vezes maiores do que o valor do primeiro ciclo. Para o filme

TiO₂/PVS, nota-se um aumento inicial de quase três vezes o valor da carga de oxidação do primeiro ciclo, para depois estabilizar-se com um aumento de 1,6 vezes em relação à carga inicial. O filme automontado de TiO₂/WO_xH_y apresenta uma maior carga de oxidação durante toda a medida cronoamperométrica. Este material apresentou um aumento inicial de 1,6 vezes, e foi o único filme que se estabilizou abaixo da carga inicial, estabilizando-se com 90 % da carga do primeiro ciclo.

Este aumento inicial da carga reversível pode ser explicado pelo aumento da acessibilidade de íons lítio aos sítios nas matrizes hospedeiras, decorrentes das modificações estruturais ocorridas durante os primeiros ciclos cronoamperométricos. Desta forma, os sítios eletroativos nas matrizes automontadas estão inicialmente mais expostos do que na matriz TiO₂, o que ajuda a explicar a diferença nas capacidades de carga. Outro aspecto importante destes resultados é que, após este período de relaxação estrutural, os materiais apresentam estabilidade química suficiente para serem aplicados em dispositivos, como baterias secundárias de lítio.

Analisando o gráfico da variação da absorbância em função do número de ciclos, observa-se que os eletrodos também apresentam perfis cronoamperométricos semelhantes. Os valores de ΔA aumentam gradativamente e permanecem praticamente constantes após o ciclo de número 400. O filme TiO₂/PVS apresenta valores de ΔA maiores do que aqueles para o TiO₂/WO_xH_y, que por sua vez são maiores do que aqueles para o filme TiO₂.

Como a variação de absorbância por unidade de carga é um dos parâmetros mais importantes para a aplicação de um determinado material em dispositivos eletrocromicos, o filme de TiO₂/PVS poderia ser considerado como um melhor candidato para uso em dispositivos eletrocromicos em comparação com o filme de TiO₂/WO_xH_y. No entanto, à

exposição intensa de raios solares, o filme de $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ deve-se mostrar mais estável do que o TiO_2/PVS perante à fotodegradação.

Figura 18 – Representação da carga (q), da variação de absorbância (ΔA) e da eficiência eletrocromica (η) durante a oxidação em relação ao número de ciclos cronoamperométricos para os filmes ($\circ$) TiO_2 , ($\bullet$) TiO_2/PVS e ($\blacktriangle$) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$.

f) Titulação galvanostática intermitente (GITT)

Conforme já foi explicado na seção de metodologia experimental, foram realizadas medidas de GITT e proposto um método com a finalidade de se determinar o coeficiente de difusão de íons lítio (D_{Li}) e o coeficiente de difusão óptico (D_{op}).

A Figura 19 apresenta a variação do potencial e da variação de absorbância em função do tempo para o filme TiO_2/PVS , (a) durante a aplicação de um pulso de corrente de $20 \mu A.cm^{-2}$ durante 25 segundos e (b) em potencial de circuito aberto logo após este mesmo pulso. Durante a aplicação do pulso, os íons lítio inseridos se acumulam nos sítios mais superficiais da matriz automontada. Este acúmulo é atribuído à baixa mobilidade iônica quando comparada com a mobilidade eletrônica. Lentamente, os íons lítio tendem a se deslocar para os sítios mais internos do filme, diminuindo o gradiente de concentração formado em seu interior, e este processo é acompanhado de uma variação na absorbância em função do tempo. Isto pode ser atribuído à variação da absortividade associada a mudanças nas transições eletrônicas d-d dos sítios de Ti^{+3} , devido à variação do ambiente químico causada pela diminuição da concentração de íons lítio próxima à interface filme/solução eletrolítica. Se a difusão dos íons lítio fosse suficientemente rápida, não haveria acúmulo excessivo de íons lítio, e a absortividade (como a eficiência eletrocromica) seriam iguais durante o processo transiente e no estado estacionário (equilíbrio). Com base nos resultados mostrados na Figura 19, a variação da absorbância em função do tempo (nos processos transientes e no estado estacionário) pode ser empregada para se determinar o coeficiente de difusão óptico (Equação 9), o qual está relacionado com a velocidade da frente de onda colorida, que acompanha a difusão do íon lítio nos percursos eletrocromicos.

Figura 19 – Perfil da variação do potencial (—) e da absorvância (■) na (a) aplicação de um pulso de corrente 20 μA durante 25 segundos e (b) em potencial de circuito aberto logo após o pulso de corrente para o filme TiO_2/PVS .

A Figura 20 mostra o perfil da variação do potencial em função da raiz quadrada do tempo para vários pulsos de corrente. Nota-se uma tendência linear nas curvas para tempos maiores que 5 segundos, 5 segundos e 8 segundos para os filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, respectivamente, associada apenas à difusão semi-infinita de íons lítio na matriz hospedeira. Esta informação é necessária, uma vez que as Equações 9 e 10 envolvem apenas o processo de difusão iônica e não considera efeitos de carregamento da dupla camada, resistência do eletrólito e do material, e resistência de transferência de carga [86]. Os valores do coeficiente angular das curvas do potencial em função da raiz quadrada do tempo para cada pulso de corrente são utilizados para calcular os valores de D_{Li} .

Figura 20 – Variação do potencial em relação à raiz quadrada do tempo durante os pulsos de corrente aplicados aos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) TiO_2/WO_xH_y .

Para a determinação dos valores de D_{Li} , ainda é necessária a determinação do coeficiente angular do potencial em função da carga no estado estacionário (Figura 21).

Figura 21 – Variação do potencial no estado estacionário em relação à carga inserida nos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$.

A Figura 22 mostra a variação da absorbância em função do tempo para dois pulsos de corrente. O intervalo de tempo utilizado para a determinação do coeficiente angular das retas foi o mesmo utilizado para a determinação do parâmetro $dE/dt^{0.5}$, garantindo que a difusão semi-infinita de lítio esteja envolvida na mudança de absorbância, de acordo com o modelo apresentado.

Figura 22 – Variação da absorbância em relação ao tempo durante o segundo (●) e o sétimo (○) pulso de corrente aplicados aos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) TiO_2/WO_xH_y .

Para a determinação dos valores de D_{op} , também é necessária a determinação do coeficiente angular $d(\Delta A)/dq$. Foram utilizados os dados de variação de absorbância em função da carga durante a voltametria cíclica a 5 mV.s^{-1} (Figura 23), os quais apresentam comportamento similar ao do estado estacionário.

Figura 23 – Variação da absorbância em relação à carga inserida durante a voltametria cíclica a 5 mV.s^{-1} para determinação do coeficiente angular $d\Delta A/dq$ nos filmes: (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PVS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$.

A Figura 24 mostra os valores de (a) D_{Li} e (b) D_{op} em função da carga injetada (normalizada pelo volume do filme) para o TiO_2 , TiO_2/PVS e TiO_2/WO_xH_y .

Figura 24 – (a) Valores dos coeficientes de difusão de íons lítio em função da carga volumétrica (■) TiO_2 ; (●) TiO_2/PVS e (▲) TiO_2/WO_xH_y ; (b) Valores dos coeficientes de difusão óptico em função da carga volumétrica (□) TiO_2 ; (○) TiO_2/PVS e (Δ) TiO_2/WO_xH_y .

Nota-se que o valor de D_{Li} dos filmes tende a diminuir com o aumento da carga inserida em suas matrizes, devido às interações entre os íons lítio. Este comportamento já foi observado para outros eletrodos de inserção iônica [87]. Nota-se também que, para pequenas quantidades de íons lítio inseridos, os valores de D_{Li} são maiores para o filme TiO_2/WO_xH_y , sugerindo que a presença do WO_xH_y favorece ao aumento na mobilidade iônica. Provavelmente, o aumento na velocidade difusional dos íons lítio neste nanocompósito

automontado seja o fator responsável pela maior densidade de corrente e capacidade específica em relação ao TiO_2 . Diferentemente, a presença de PVS proporciona uma diminuição nos valores de D_{Li} , e os valores densidade de corrente e capacidade específica, as quais são também maiores do que os do TiO_2 , são justificados pela maior exposição de sítios eletroativos no interior da matriz.

Os valores de D_{op} apresentam uma variação menos acentuada do que os valores de D_{Li} durante o armazenamento de carga para todos os filmes. Além disto, os valores de D_{op} diferem em relação aos de D_{Li} , indicando que os íons lítio percorrem caminhos formados de sítios com distintas contribuições para a variação de absorbância. No entanto, observa-se que a velocidade de difusão da frente de onda colorida no $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ é ligeiramente maior do que aquela no filme TiO_2 , assim como a velocidade de difusão iônica. Isto era esperado uma vez que os sítios WO_xH_y contribuem para a mobilidade iônica e, ainda, para a variação de absorbância. Porém, os resultados observados para o filme TiO_2/PVS foram bastante surpreendentes, visto que a mobilidade total dos íons lítio é baixa (para grandes quantidades de íons lítio inseridos), e o PVS não apresenta propriedades cromogênicas. Acredita-se que a formação desta matriz automontada tenha aumentado a mobilidade iônica apenas nos caminhos difusionais constituídos de sítios com alta eficiência eletrocromica.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Os filmes automontados obtidos pelos métodos *dip-coating* e LbL foram visualmente homogêneos e apresentaram um alto controle de espessura. Além disto, observou-se que a morfologia, e consequentemente, a área superficial são similares para os materiais investigados, indicando que as diferenças nas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas investigadas neste trabalho estão associadas às propriedades envolvidas no interior das matrizes hospedeiras durante a eletro-inserção de íons lítio.

Os valores da carga de armazenamento de íons lítio dos filmes TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$, normalizados pelo volume e sob as mesmas condições de análise ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$), foram de 370 C.cm^{-3} ; 416 C.cm^{-3} e 484 C.cm^{-3} , respectivamente. Esta variação na capacidade específica é atribuída ao maior número de sítios eletroativos expostos e a maior velocidade difusional no interior das matrizes automontadas, devido ao contato nanométrico de PVS e WO_xH_y com as partículas coloidais de TiO_2 . Estes dados são compatíveis com os valores de variação de absorbância obtidos: $34,8.10^{-3}$; $40,4.10^{-3}$ e $42,6.10^{-3}$, para TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ a 660 nm, respectivamente, indicando que as cargas são quase que totalmente associadas a processos faradaicos envolvendo a redução/oxidação dos sítios eletrocromicos e a intercalação/desintercalação de íons lítio nos materiais. A partir dos pequenos valores de carga estimados para os processos não-faradaicos, determinou-se a capacidade integral da dupla camada, cujo valor é próximo à capacitância diferencial, sugerindo pequenas variações na área e morfologia dos materiais durante a eletro-inserção iônica. A partir destes resultados, acredita-se que são mínimos os efeitos de espalhamento nos valores determinados de variação de absorbância, eficiência eletrocromica e absortividade.

Os valores obtidos de eficiência eletrocromica dos eletrodos modificados de TiO_2 , TiO_2/PVS e $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$ foram $27,4 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$; $22,2 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ e $20,6 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, e os valores de absortividade molar foram $2,64.10^6$; $2,14.10^6$ e $1,99.10^6 \text{ cm}^2.\text{mol}^{-1}$, respectivamente, sob a incidência de uma radiação monocromática em 660 nm a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Apesar da maior eficiência eletrocromica para o filme TiO_2 , os filmes automontados apresentaram um maior velocidade da frente de onda colorida, o que propicia um menor tempo de resposta. No entanto, não foi possível observar tais efeitos devido ao curto caminho difusional dos íons lítio, uma vez que os eletrodos de intercalação são nanométricos e nanoparticulados.

Todos os materiais estudados apresentaram boa ciclabilidade e reversibilidade nos processos de intercalação/desintercalação de íons lítio, demonstrando que os materiais possuem estabilidade necessária para a sua utilização em dispositivos de armazenamento de íons lítio.

REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

1. M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, 451, (2008) 653.
2. J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359.
3. P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930.
4. B. Kang, G. Ceder, *Nature*, 458 (2009) 12.
5. F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 667.
6. C. Daniel, *JOM*, 60 (2008) 43.
7. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271.
8. N. Watanabe, M. Fukuba, U.S. Patent 3, 536, 532, 1970.
9. A. L. Robinson, *Science*, 184 (1974) 554.
10. http://www.sanyo.co.jp/energy/english/product/lithium_1.html
11. T. Ohzuku, *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, G. Pistoia (Editor), Vol. 5, 2a Ed, p. 239, Elsevier, Amsterdam (1995).
12. M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 315.
13. F. W. Dampier, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 656.
14. J. Livage, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 578.
15. J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, G. Pistoia, *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, G. Pistoia (Editor), Vol. 5, 2a Ed, p. 281, Elsevier, Amsterdam (1995).
16. A. Manthiram, J. Kim, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2895.

-
17. B. B. Owens, W. H. Smyrl, J. J. Xu, *J. Power Sources*, 81 (1999) 150.
 18. T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, 9 (1990) 209.
 19. K. Ozawa, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 212.
 20. J. B. Goodenough, K. Mizushima, U.S. Patent 4,302,518, 1981.
 21. S. Balaji, A.-S. Albert, Y. Djaoued, R. Brüning, *J. Raman Spectrosc.*, 40 (2009) 92.
 22. T. Kubo, T. Shinada, Y. Kobayashi, H. Imafuku, T. Toya, S. Akita, Y. Nishikitani, H. Watanabe, *Solid State Ionics*, 165 (2003) 209.
 23. G. Wu, K. Du, C. Xia, X. Kun, J. Shen, B. Zhou, J. Wang, *Thin Solid Films*, 485 (2005) 284.
 24. T. Ivanova, K.A. Gesheva, M. Kalitzova, B. Marsen, B. Cole, E.L. Miller, *Materials Science and Engineering B*, 142 (2007) 126.
 25. A. A. Argun, P.-H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4401.
 26. G. Xu, L. Chen, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1726.
 27. C. O. Avellaneda, *Materials Science and Engineering B*, 138 (2007) 123.
 28. H. Kamal, A. A. Akl, K. Abdel-Hady, *Physica B*, 349 (2004) 192.
 29. Y. S. Krasnov, G. Y. Kolbasov, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2425.
 30. M. Macek, B. Orel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54 (1998) 121.
 31. M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E. L. Ameziane, *J. Phys. IV*, 123 (2005) 41.
 32. B. Orel, M. Macek, F. Svegli, K. Kalcher, *Thin Solid Films*, 246 (1994) 13.

-
33. R. Drasovean, R. Monteiro, E. Fortunato, V. Musat, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1479.
 34. F. Jiao, P. G. Bruce, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 657.
 35. A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 366.
 36. P. Balaya, A. J. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, J. Maier, *J. Power Sources*, 159 (2006) 171.
 37. M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4139.
 38. C.-G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mat.*, 8 (1996) 1992.
 39. F. Leroux, B. E. Koene, L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) L181.
 40. M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2029.
 41. H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. A. Brunello, E. M. Guerra, *J. Non-Crystalline Solids*, 273 (2000) 193.
 42. G. J.-F. Demets, H. E. Toma, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 73.
 43. H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J.-M. Tarascon, *ChemSusChem*, 1 (2008) 348.
 44. B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
 45. A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J. M. Macak, A. G. Muñoz, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 528.
 46. A. Georg, A. Georg, U. O. Krasovec, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 246.

-
47. T. Kiyonaga, T. Mitsui, M. Torikoshi, M. Takekawa, T. Soejima, H. Tada, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 10771.
48. B. C. O'Regan, J. R. Durrant, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 8544.
49. M. Okada, P. Jin, Y. Yamada, M. Tazawa, K. Yoshimura, Surface Science, 566–568 (2004) 1030.
50. M.P. Cantão, *Eletro-inserção de Li^+ em filmes de óxido de titânio: Relação entre eletrocromismo e propriedades físico-químicas do material*, UNICAMP, Campinas 1993.
51. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, J. Biomed. Mater. Res., 59 (2002) 18.
52. I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, J. Eur. Ceram. Soc., 16 (1996) 819.
53. K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, Thin Solid Films, 351 (1999) 220.
54. P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, Chem. Mater., 14 (2002) 3284.
55. R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 7151.
56. M. Nomura, B. Meester, J. Schoonman, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Sep. Purif. Technol., 32 (2003) 387.
57. L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, A. Zukal, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 394.
58. Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S.P. Ringer, D. Song, Adv. Funct. Mater., 15 (2005) 1310.
59. N. A. Milne, C. S. Griffith, J. V. Hanna, M. Skyllas-Kazacos, V. Luca, Chem. Mater., 18 (2006) 3192.
60. Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, Adv. Mater., (2006) 1421.

-
61. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canates, P. G. Bruce, *Angew. Chem., Int.Ed.*, 43 (2004) 2286.
 62. S. Yoon, B. H. Ka, C. Lee, M. Park, S. M. Oh, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) A28.
 63. I. Exnar, L. Kavan, S. Y. Huang, M. Gratzel, *J. Power Sources*, 68 (1997) 720.
 64. W. J. Macklin, R. J. Neat, *Solid State Ionics*, 53–56 (1992) 694.
 65. F. Bonino, L. Busani, M. Lazzari, M. Manstretta, B. Rivolta, B. Scrosati, *J. Power Sources*, 6 (1981) 261.
 66. M. J. Lindsay, M. G. Blackford, D. J. Attard, V. Luca, M. Skyllas-Kazacos, C. S. Griffith, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6401.
 67. C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma, H. Zhou, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 239.
 68. V. N. Ageev, S. M. Solovev, *Surface Science*, 480 (2001) 1.
 69. R. van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenlamp, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3150.
 70. P. Krtil, D. Fattakhova, L. Kavan, S. Burnside, M. Gratzel, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 101.
 71. L. J. Fu, H. Liu, H. P. Zhang, C. Li, T. Zhang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 219.
 72. H. Huang, W. K. Zhang, X. P. Gan, C. Wang, L. Zhang, *Materials Letters*, 61 (2007) 296.
 73. K. Gurunathan, D. P. Amalnerkar, D. C. Trivedi, *Materials Letters*, 57 (2003) 1642.
 74. D. M. DeLongchamp, M. Kastantin, P. T. Hammond, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 1575.

-
75. J. L. Lutkenhaus, P. T. Hammond, *Soft Matter*, 3 (2007) 804.
 76. C. O. Avellaneda, L. O. S. Bulhões, *Solid State Ionics*, 165 (2003) 59.
 77. F. van Driel, F. Decker, F. Simone, A. Pennisi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 125.
 78. S. L. A. Maranhão, R. M. Torresi, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 257.
 79. N. N. Dinh, N. T. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, A. H. Goff, *Thin Solid Films*, 423 (2003) 70.
 80. R. van de Krol, A. Goossens, E. A. Meulenkaamp, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 2235.
 81. G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 2228.
 82. W. Weppner, R. A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (1977) 1569.
 83. M. Wagemaker, D. Lützenkirchen-Hecht, A. A. Van Well, R. Frahm, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12456.
 84. Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, B. Zou, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4039.
 85. T. Tatsuma, S. Saitoh, P. Ngaotranwiwat, Y. Ohko, A. Fujishima, *Langmuir*, 18 (2002) 7777.
 86. C. Montella, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518 (2002) 61.
 87. N. A. Galiote, A. J. F. Carvalho, F. Huguenin, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 24612.