

FILMES DE ÓXIDOS ANÓDICOS DE NIÓBIO: EFEITO ELETROCRÔMICO E CINÉTICA DA REAÇÃO DE ELETRO-INTERCALAÇÃO

Silvanna L. de Albuquerque Maranhão e Roberto M. Torresi
 Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 19/5/97; aceito em 10/9/97

ANODIC NIOBIUM OXIDE FILMS: ELECTROCHROMIC EFFECT AND ELECTROINTERCALATION REACTION KINETICS. The aim of this work is to study the electrochromism and the reaction kinetics of lithium electrointercalation in anodic niobium oxide films. The oxide grown in an acid environment by application of an alternating potential shows interference colour (iridescence) and when reduced in lithium perchlorate/PC solution, the intercalation of Li⁺ ions and electrons causes a reversible colour change (electrochromism), characterized here by electrochemical and optical measurements. A model where the reaction kinetics is dominated by diffusion of ionic pairs (Li⁺, e⁻) in the oxide film permitted the reproduction of current and absorbance temporal dependence, confirming the relationship between the electrochromic and electrochemical reactions. From the results obtained, a relation was established where the colour change is associated to the reduction of Nb⁺⁵ to Nb⁺⁴ ions with simultaneous cations injection.

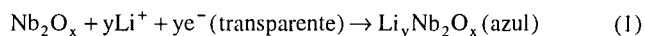
Keywords: electrochromism; niobium oxide; intercalation.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de aplicação de filmes finos de óxidos de metais de transição em visores eletroópticos e janelas inteligentes, tem sido um dos fundamentos da crescente investigação na área dos materiais electrocrômicos.

Pesquisas relacionadas ao electrocromismo, fenômeno que se revela em alguns materiais pela mudança nas suas propriedades ópticas e na sua coloração quando da aplicação de um campo elétrico, se concentraram inicialmente em filmes de WO₃¹. Esses filmes continuam sendo os mais estudados e usados em dispositivos electrocrômicos, mas atualmente sabe-se que muitos dos óxidos de metais de transição apresentam este efeito. Além deles, materiais orgânicos, como polímeros dopados², também têm sido alvo de pesquisas.

A mudança de cor associada ao electrocromismo está relacionada a uma reação electroquímica de eletro-intercalação, na qual o processo global envolve a incorporação de íons móveis, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material³⁻⁵. Há, então, uma mudança na sua condutividade, causando a sua transição do estado isolante ao estado condutor. Neste trabalho o comportamento electrocrômico de óxidos de nióbio amorfos crescidos por aplicação de potencial alternado, sobre o nióbio metálico, é estudado com ênfase para a cinética da reação electrocrômica e a avaliação dos processos de inserção/extração de íons Li⁺. Para o estudo do processo de eletro-intercalação, assumiu-se um modelo tendo como etapa determinante de velocidade, a difusão do par iônico (Li⁺, e⁻) nos filmes de óxidos. Nesse modelo, o mecanismo de mudança de cor está associado à redução de íons Nb⁺⁵ a Nb⁺⁴ e a injeção simultânea de cátions garante a eletroneutralidade no interior do filme. Dessa maneira a reação electrocrômica global apresentada pelo óxido de nióbio pode ser expressa da seguinte forma:



onde tem-se que $3 \leq x \leq 5$.

Utilizando-se as Leis de Fick, foram obtidas equações que permitiram realizar um ajuste nos dados experimentais das

medidas de cronoamperometria e de absorvância, fornecendo um coeficiente médio de difusão e a constante de tempo de reação para cada óxido.

Medidas ópticas e electroquímicas foram realizadas para caracterizar a mudança reversível de cor gerada na intercalação e a cor iridescente apresentada por cada filme de óxido de nióbio, como resultado do cruzamento de ondas eletromagnéticas.

PARTE EXPERIMENTAL

Na polarização potenciostática AC utilizada para o crescimento dos filmes⁶, a anodização se dava pelo uso de um transformador de tensão elétrica ao qual se conectava um eletrodo de platina, como catodo e o eletrodo de nióbio, como anodo. Ambos eram imersos em solução aquosa 0,5M de H₂SO₄, contida em uma célula electroquímica. A aplicação de uma potencial (E_p) aos eletrodos, por aproximadamente 30s, possibilitava a obtenção imediata de filmes de óxido de nióbio com larga diversificação de cores iridescentes. Esses filmes se mostraram uniformes em toda a sua superfície, com destaque para a homogeneidade das cores neles presentes. A espessura L de cada filme, dependente da voltagem no seu crescimento, foi calculada tendo como base resultados frequentemente citados na literatura⁷⁻⁹, onde a razão de crescimento é igual a 2,3nm V⁻¹.

As medidas voltamétricas, potenciostáticas e cronoamperométricas foram realizadas em um sistema EG&G PAR 270 conectado a um computador 386 e fazendo-se uso do software M270. Os espectros e as medidas de refletância, R, em comprimento de onda constante, foram obtidas introduzindo-se a célula electroquímica em um sistema de espelhos no caminho do feixe de luz de um espectrofotômetro de feixe duplo (U-3210 HITACHI). Os espectros normalizados (ΔR) foram gerados a partir de espectros medidos de Nb/óxido/eletrolito (R) e do referencial Nb/eletrolito (R₀) e de acordo com a seguinte relação:

$$\Delta R = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (2)$$

Os valores de absorvância foram calculados através da relação $A = -\log(\Delta R)$.

O eletrodo de trabalho foi construído a partir de um cilindro de nióbio metálico da Johnson Matthey Co., com 99,99% de pureza e área geométrica de 0,2 cm². Embutiu-se o nióbio em um tubo de Teflon para evitar a distribuição não homogênea de corrente e o contato elétrico foi feito por meio de uma haste de latão. Antes da anodização, o nióbio era polido com lixa granulada 600, 1000 1500 e 2000, até a obtenção de uma superfície especular e em seguida lavado com água Milli-Q. Como eletrodo de quase-referência utilizou-se um fio de prata imerso na solução eletrolítica. O eletrólito utilizado foi uma solução 0,5 M de de perclorato de lítio dissolvido em carbonato de propileno e como eletrodo auxiliar, uma placa de platina. Todos os potenciais estão referidos ao eletrodo de quase-referência utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os filmes com diferente cor iridescente resultante da anodização do nióbio, selecionou-se para este trabalho o de cor marron com L=23nm, crescido a 10V, o de cor azul com L=57,5nm, crescido a 25V e o de cor rosa com L=115nm, crescido a 50V.

Refletância espectral

Nos experimentos de refletância espectral analisa-se as modificações ocorridas nos filmes coloridos de óxido de Nb₂O₅ submetidos à aplicação de potenciais nos quais reações de intercalação geram diferentes estados de coloração.

Os espectros foram obtidos mediante a aplicação de potenciais no intervalo de coloração dos óxidos, de -0,6V a -3,0V, e também no processo inverso, de -3,0V a -0,6V, onde ocorria a deintercalação causando o seu retorno à cor iridescente. Cada medição era feita apenas após o estado estacionário ter sido alcançado, ou seja, quando a refletância se mantinha constante, em função do tempo, no comprimento de onda de $\lambda = 500\text{nm}$. Obtinha-se, então, a carga total envolvida no processo.

Medidas de refletância espectral estão mostradas na figura 1 para o filme de óxido crescido a 50V. No espectro inicial obtido sem aplicação de potencial, com o circuito aberto, a causa da variação observada na refletância com o comprimento de onda se deve basicamente à absorção característica da cor original apresentada por cada filme de óxido. Dessa maneira, a medição feita com o circuito aberto, c.a., possibilitou a caracterização da cor aparente dos óxidos, que é o complemento da cor no espectro óptico correspondente ao comprimento de onda onde a absorção é mais intensa¹⁰. Na figura 1 os espectros mostram que para o óxido crescido a 50V maior absorção ocorre em aproximadamente 490nm, região do azul turquesa (487-493nm), resultando na cor rosa apresentada pelo óxido. Como espectros similares foram obtidos nos processos de coloração/descoloração para todos os óxidos em estudos, esse experimento revela também a reversibilidade da reação de eletrointercalação.

O emprego da Lei de Beer a dados experimentais gerados em medidas de refletância espectral, possibilita a determinação do coeficiente de absorção molar, ϵ , e da eficiência eletrocromica, η , parâmetros importantes utilizados na comparação de distintos materiais eletrocromicos. Em sua formulação matemática expressa em (3),

$$A = \epsilon LC \quad (3)$$

o coeficiente de absorção molar é dado em cm²mol⁻¹, L corresponde ao comprimento do percurso óptico em cm, ou seja, à espessura dos filmes e C é a concentração da espécie absorvente em molcm⁻³.

Sabendo-se que a carga total q envolvida no processo eletrocromico pode ser dada por:

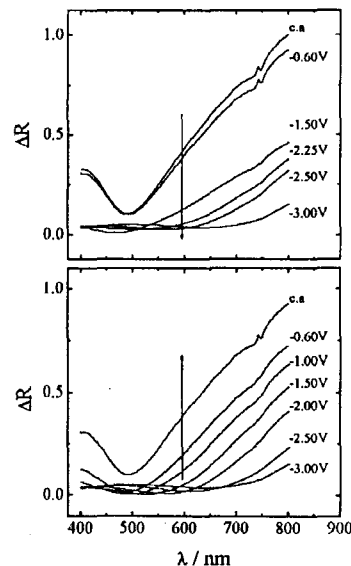


Figura 1. Espectros de refletância em diferentes potenciais aplicados ao filme crescido em 50 V.

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

onde n é o número de mols, z é o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica, $F=96\ 500\ \text{Cmol}^{-1}$ é a constante de Faraday e q é a densidade de carga, o termo $q(zF)^{-1}$ equivalente a LC, ambos em molcm⁻², é introduzido na equação de Beer (3), resultando na seguinte equação:

$$A = \epsilon(q/zF) \quad \text{ou} \quad A = (\epsilon/zF)q \quad (5)$$

onde o $\epsilon(zF)^{-1}$ é a denominada eficiência eletrocromica, η .

Nas medidas de refletância espectral, visando-se obter valores do coeficiente de absorção molar, ϵ , para os vários óxidos, fixou-se o comprimento de onda em $\lambda=780\text{nm}$ e $\lambda=500\text{nm}$. Com os valores correspondentes da carga no intervalo de potencial aplicado foram construídos gráficos de A vs q e através do coeficiente angular das retas representativas do processo de oxidação e redução de cada filme, determinou-se o ϵ . Foi observado um desvio da linearidade presente nos processos catódicos, devido à ocorrência da reação de decomposição do carbonato de propileno. Por esse motivo, nos gráficos presentes na figura 2 só estão representados os processos anódicos, considerando-se $\lambda = 780\ \text{nm}$. Como o fenômeno da iridescência confere a cada óxido uma cor original, ao considerar-se dados de absorbância diretamente de dados de refletância, apenas são obtidos valores de ϵ aparentes. No entanto, embora não sejam coeficientes reais de absorção molar, é correto o uso dessa aproximação na análise da cinética do processo de eletrointercalação, como será visto mais adiante.

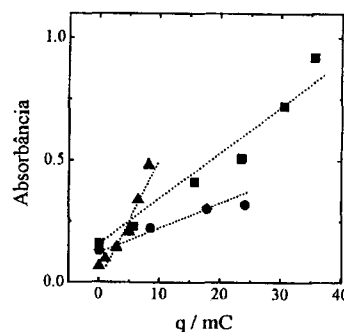


Figura 2. Absorbância em função da carga em $\lambda = 780\ \text{nm}$. (▲) $L = 23\ \text{nm}$, $E_f = 10\text{V}$; (●) $L = 57,5\ \text{nm}$, $E_f = 25\text{V}$ e (■) $L = 115\ \text{nm}$, $E_f = 50\text{V}$.

Considerando-se $z=1$, foram obtidos, em $\lambda=780\text{nm}$, os seguintes valores de η e ϵ : para $L=23\text{nm}$: $\eta=50\text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ e $\epsilon_{\text{AP}}=4,8 \times 10^6\text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$; para $L=57,5\text{nm}$: $\eta=18\text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ e $\epsilon_{\text{AP}}=1,7 \times 10^6\text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$ e, finalmente, para $L=115\text{nm}$: $\eta=25\text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ e $\epsilon_{\text{AP}}=2,4 \times 10^6\text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$. As diferenças observadas nos valores obtidos mostram que óxidos de nióbio preparados eletroquimicamente crescem com distinta cor iridescente, fato que lhes concede características físico-químicas e consequentemente η e ϵ próprios. Em geral os valores mostraram-se superiores aos apresentados por filmes de óxidos de nióbio crescidos pela técnica de sputtering¹¹, similares aos obtidos para os filmes preparados pelo método sol-gel¹² e inferiores aos filmes crescidos por deposição química à vapor¹³. A diferença observada nos valores de η e ϵ deve-se as estruturas diferentes deles, fato que influe drasticamente no transporte de carga e massa no filme.

Cronoamperometria

Esse experimento realizou-se com o objetivo de investigar a cinética das reações eletroquímicas e de mudança de cor e serviu como base para a elaboração do modelo teórico proposto.

Nas figuras 3, 4 e 5 são mostrados cronoamperogramas com sinais simultâneos de corrente e absorvância em $\lambda=780\text{nm}$, para os filmes de 10V, 25V e 50V respectivamente. Os sinais foram obtidos fixando-se o potencial inicial em $-0,6\text{V}$ e variando-se o potencial final E_a , de $-1,0\text{V}$ a $-3,0\text{V}$, retornando-se em seguida ao valor inicial de $-0,6\text{V}$. Observa-se que imediatamente após a aplicação do potencial mais negativo do que o potencial inicial, a reação de intercalação de Li^+ , simultânea à redução do óxido, gera a sua cor eletrocromica causando, desse modo, o aumento no sinal de absorvância. No processo inverso, uma grande corrente anódica decorrente da aplicação do potencial inicial de $-0,6\text{V}$, induz a descoloração do óxido. Caso tivesse sido adotado um maior tempo de reação, o retorno do sinal de absorvância ao seu valor inicial teria sido observado em todos os óxidos.

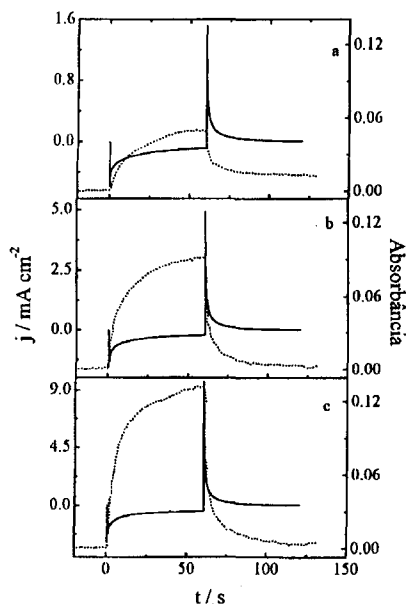


Figura 3. Densidade de corrente (—) e absorvância (.....) em função do tempo para diferentes potenciais aplicados ao filme crescido em 10V. a) $E_a = -1,5\text{V}$; b) $E_a = -2,0\text{V}$; c) $E_a = -2,5\text{V}$.

A cor iridescente dos óxidos em estudo é a responsável pelos distintos sinais de absorvância por eles apresentados em decorrência da sua cor original depender da espessura dos filmes. Desse modo, pelo fato de que eles possuem um coeficiente de absorção molar que é aparente devido à influência do fenômeno

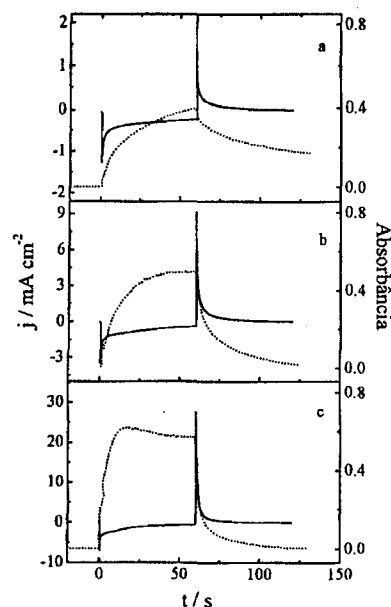


Figura 4. Densidade de corrente (—) e absorvância (.....) em função do tempo para diferentes potenciais aplicados ao filme crescido em 25V. a) $E_a = -1,5\text{V}$; b) $E_a = -2,0\text{V}$; c) $E_a = -2,5\text{V}$.

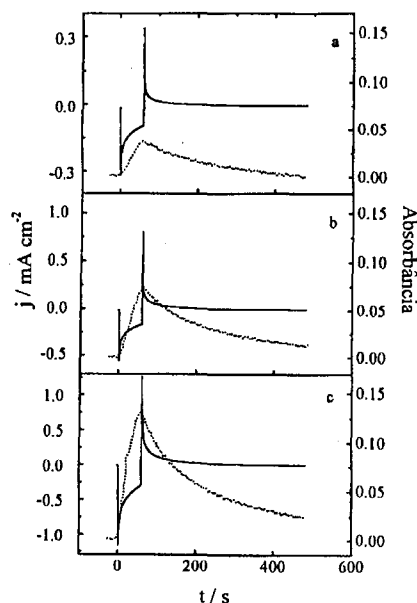


Figura 5. Densidade de corrente (—) e absorvância (.....) em função do tempo para diferentes potenciais aplicados ao filme crescido em 50V. a) $E_a = -1,5\text{V}$; b) $E_a = -2,0\text{V}$; c) $E_a = -2,5\text{V}$.

de interferência, estabelecer um vínculo entre a espessura e o comportamento da absorvância dos óxidos não é possível.

Assim como nas medidas de refletância espectral, as medidas de cronoamperometria mostram que a reação eletrocromica presente nos óxidos é reversível no intervalo de potencial em estudo. Fundamentalmente são as medidas de absorvância que mostram com clareza a reversibilidade do processo, já que é possível recuperar completamente a cor original do filme de óxido depois de um ciclo de oxidação/redução.

Cinética da eletrointercalação

O modelo proposto para o estudo da cinética do processo de eletrointercalação de íons Li^+ nos óxidos de nióbio desenvolveu-se

com base em um sistema constituído por fases distintas: substrato condutor de elétrons, filme de óxido de nióbio condutor misto e eletrólito condutor de íons¹⁴. Desse modo, duas interfaces o compõe: a interface filme/eletrólito impermeável a elétrons e permeável a íons e a interface substrato/filme, impermeável a íons e permeável a elétrons.

Considerando-se que o coeficiente de difusão das espécies Li^+ no eletrólito ($D^{\text{Li}^+}_{\text{sol}} \cong 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)¹⁵ é 5 ordens de grandeza maior do que no interior do filme de óxido ($D^{\text{Li}^+}_{\text{filme}} \cong 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)¹⁶, e portanto pode-se ignorar o transporte de massa no eletrólito. Também supondo-se que a incorporação das espécies Li^+ no filme é rápida devido ao forte campo elétrico presente na interface filme/eletrólito, campo elétrico que decorre do caráter semiconductor apresentado pelos óxidos de nióbio e surge da geração de uma camada de acumulação de elétrons, quando os óxidos são polarizados em potenciais mais negativos do que o seu potencial de banda plana¹⁷. No interior do filme, a difusão e migração dos elétrons até a interface óxido-eletrólito é mais rápida do que a difusão/migração de Li^+ . Portanto, há a formação do par iônico ($\text{Li}^+ \text{e}^-$) na interface óxido-eletrólito, originando um gradiente de concentração que possibilita a sua difusão através do óxido. Baseando-se nas suposições acima, a finalização do processo ocorre quando o par iônico encontra sítios Nb^{+2x} e a reação de redução origina a formação de sítios $\text{Nb}^{+(2x-1)}$ capazes de absorver luz na região visível.

O processo de eletrointercalação pôde, então, ser descrito pelas leis de Fick:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = -J \quad \text{e} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

onde D é o coeficiente de difusão (em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a concentração de intercalante (em molcm^{-3}), J é o fluxo (em $\text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$) e x é a posição (em cm).

Supondo que na interface filme/eletrólito a concentração da espécie intercalante C , é igual à concentração máxima de $\text{Nb}^{(2x-1)}$ e também que o gradiente de concentração na interface substrato/filme é zero, as condições de contorno foram expressas da seguinte maneira:

$$C = C_0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (7)$$

Pelo princípio da eletroneutralidade, a relação estabelecida entre fluxo e densidade de corrente resulta em:

$$j = zFJ = zFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (8)$$

Dadas as condições de contorno acima, a solução para as equações de Fick, aplicadas em um meio plano e finito¹⁸, é dada por:

$$C = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \quad (9)$$

Com o intuito de mostrar os perfis de concentração do par iônico no filme (equação 9), considerando-se o óxido crescido em 10V, com $L=23\text{nm}$, e supondo-se um coeficiente de difusão $D=10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, para distintos tempos de polarização t , a equação (9) fornece as curvas representadas na figura 6. Estas curvas mostram que para tempos curtos não ocorre difusão do Li^+ em grande extensão do óxido. Tempos longos possibilitam uma maior penetração dos íons Li^+ , tornando a concentração C_0 uniforme em toda a sua espessura.

Derivando-se a equação (9) em relação a x e substituindo-a na equação (8), obtém-se:

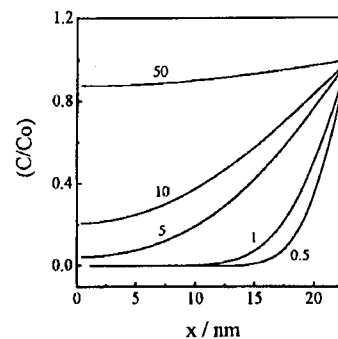


Figura 6. Concentração de Li^+ em função da espessura do filme crescido em 10V. Os tempos de polarização, em segundos, se encontram sobre as curvas. $D = 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $L = 23 \text{nm}$.

$$j = zFD \frac{2C_0}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\} \quad (10)$$

Integrando a expressão acima em função do tempo, a seguinte expressão de densidade de carga é obtida:

$$q = \frac{8zFC_0L}{\pi^2} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} - \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\} \right\} \quad (11)$$

Substituindo-se (11) na equação (5) tem-se a expressão para a absorvância:

$$A = \frac{8C_0L\epsilon}{\pi^2} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} - \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\} \right\} \quad (12)$$

Aplicando-se as equações (10) e (12) no ajuste dos dados experimentais, as curvas de absorvância versus tempo e corrente versus tempo foram reproduzidas e estão mostradas para os óxidos em estudo na figura 7. O ajuste melhor no caso das medidas de absorvância que no caso da corrente é devido fundamentalmente ao fato da absorvância estar exclusivamente relacionada ao fenômeno electrocromico. A corrente, fundamentalmente a tempos maiores onde ela é bastante pequena, também está relacionada com reações paralelas. Por este fato é que os valores experimentais são maiores que o melhor ajuste obtido. Dos seguintes parâmetros ajustados: ($zDF2C_0/L^2$); ($8C_0L\epsilon/\pi^2$) e (D/L^2), utilizou-se apenas o último na determinação dos coeficientes de difusão D . Os distintos potenciais e espessuras geraram um coeficiente de difusão médio, $D=(7\pm 4)\times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, que está de acordo com o esperado para difusão em óxidos. O tempo característico de reação, necessário para a total mudança de cor resultante da reação electrocromica nos óxidos L^2/D , demonstra proporcionalidade direta com a espessura dos óxidos: 8s ($L=23\text{nm}$); 35s ($L=57,5\text{nm}$) e 190s ($L=115\text{nm}$).

CONCLUSÕES

A utilização da polarização potenciostática possibilitou a obtenção de filmes de óxido de nióbio com cor iridescente homogênea e espessura característica do potencial aplicado no seu crescimento. Esta cor foi confirmada no espectro óptico obtido nas medidas de refletância espectral. A transformação da cor iridescente à cor electrocromica, resultante do processo de intercalação do Li^+ , e a sua descoloração na deintercalação pôde ser observada em todas as medidas electroquímicas realizadas neste trabalho e mostra a reversibilidade do processo.

Em geral, o modelo proposto fornece uma descrição razoável

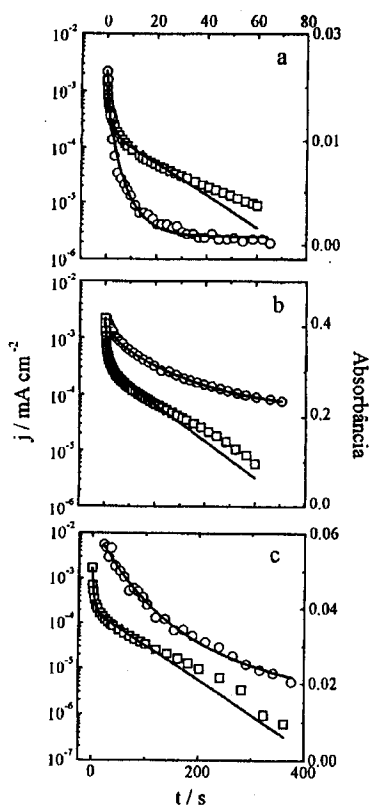


Figura 7. Curvas experimentais de absorbância (○) e densidade de corrente (□) em função do tempo em $E_a = -1,5V$, para os filmes crescidos em a) 10V. b) 25V e c) 50V. Curvas teóricas (—).

e coerente com os resultados experimentais. Dessa maneira pode-se afirmar que os resultados obtidos mostram um mecanismo de mudança de cor associado à redução de íons Nb^{+5} a Nb^{+4} com simultânea injeção de cátions, tendo por finalidade compensar a carga no interior do filme, como suposto inicialmente.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Deb, S. K.; *Philosophical Magazine* **1973**, *27*, 801.
2. Hyodo, K.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 265.
3. Reichman, B.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 241.
4. Lamper, C. M.; *Sol. Ener. Mater.* **1984**, *11*, 1.
5. Gomes, M. A. B.; Bulhões, L. O. de S.; Castro, C. S.; Damião, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3067.
6. Jerkiewicz, G.; Strzelecki, H.; Wieckowski, A.; *Langmuir* **1996**, *12*, 1005.
7. Piazza, S.; Sunseri, C.; Di quarto, F.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *69*, 29.
8. Vaskevich, A.; Rosenblum, M.; Gileadi, E.; *J. Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 1501.
9. Young, L.; *Anodic Oxide Films*; Academic Press; New York, 1961.
10. Nassau, K.; *The Physics and Chemistry of Color*; John Wiley & Sons; New York, 1983.
11. Maruyama, T.; Arai, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 869.
12. Ohtani, B.; Iwai, K.; Nishimoto, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2439.
13. Maruyama, T.; Kanagawa, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2868.
14. Maranhão, S. L. de A.; Dissertação de Mestrado; Instituto de Química de São Carlos, 1996.
15. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons; New York, 1980.
16. Cantão, M. P.; Cisneros, J. I.; Torresi, R. M.; *Thin Solids Films* **1995**, *259*, 70.
17. Cantão, M. P.; Cisneros, J. I.; Torresi, R. M.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4865.
18. Crank, J.; *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press, New York, 1975.