

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Descrição matemática da síntese eletroquímica dos filmes de compostos oxi-hidroxi de cobalto (III) e durante a síntese dos compósitos deles com os polímeros condutores
Volodymyr V. Tkach^a, Vasyl V. Nechyporuk^b

Abstract

The oxy-hydroxy compounds of cobalt apply themselves as the anticorrosive coatings and films with optical applications (cause they have black color). In this work the electrochemical behavior of the system with potentiostatic electrotransformation of the salts of cobalt (II) to the oxy-hydroxy compounds of cobalt (III) in the presence of the ions of fluor (which promotes the dissolution of oxy-hydroxy compounds of cobalt (III)) over platinum, which acts as an oscillator. The corresponding mathematical model was analyzed by the linear stability theory and bifurcational analysis. It was presented, that the oscillations in this system succeed because of the interaction between particles of the film. The experimental results of this reaction, previously obtained by other researchers, were explained using the created mathematical model. For the case of electrosynthesis of polymer composites, formed in the absence of the ions of fluor, the parameter, that has more influence to the oscillatory behavior is polymerization factor

Keywords: cobalt, passive films, protecting coatings, polymer composites, electrochemical oscillations

Resumo

Os compostos de oxi-hidroxi de cobalto têm sua aplicação como os revestimentos anticorrosivos e filmes com aplicações óticas (já que têm a cor preta). Neste trabalho foi descrito matematicamente o comportamento eletroquímico do sistema de eletrotransformação potenciostática de sais de cobalto (II) para os oxi-hidroxi de cobalto (III) na presença de íons de fluor (que promove a dissolução do oxi-hidroxicompostos de cobalto (III)) sobre platina, que age como oscilador. O modelo matemático correspondente foi analisado através da teoria da estabilidade linear e a análise de bifurcações. É apresentado que as oscilações neste sistema ocorrem por causa da interação entre as partículas do filme. Os resultados experimentais desta reação, obtidos previamente por outros pesquisadores foram explicados usando o modelo matemático criado. Para o caso de eletrosíntese de compósitos poliméricos formados por compostos de cobalto com os polímeros condutores na ausência dos íons de fluor o parâmetro de maior influência no comportamento oscilatório é o fator da polimerização.

Palavras-chave: Cobalto, filmes passivos, revestimentos protetores, compósitos poliméricos, oscilações eletroquímicas

^a Mestre, Estudante de doutorado - ChNU

^b Professor, PHD - ChNU

Introdução

Cobalto é um dos metais mais usados. Os seus compostos têm muitas aplicações. O uso dos filmes dos compostos oxigênicos do cobalto como revestimento de corrosão é uma das aplicações potenciáveis dos compostos dele. Os oxi-hidroxi compostos de cobalto podem-se usar também nas investigações óticas já que eles têm a cor intensamente preta.

Os autores dos trabalhos [1] e [2] conseguiram sintetizar eletroquimicamente no modo potencioestático os oxi-hidroxi compostos do cobalto no modo potencioestático sobre platina através da oxidação dos sais do cobalto bivalente a partir das soluções que continham fluoreto. Durante o processo da síntese do composto do cobalto (III), observaram-se as oscilações em corrente. O experimento foi reproduzido 3 vezes com as concentrações diferentes do fluoreto de amônio. A frequência, a amplitude e o periodo das oscilações dependia da concentração do fluoreto, como se pode mostrar na **Fig. 1**

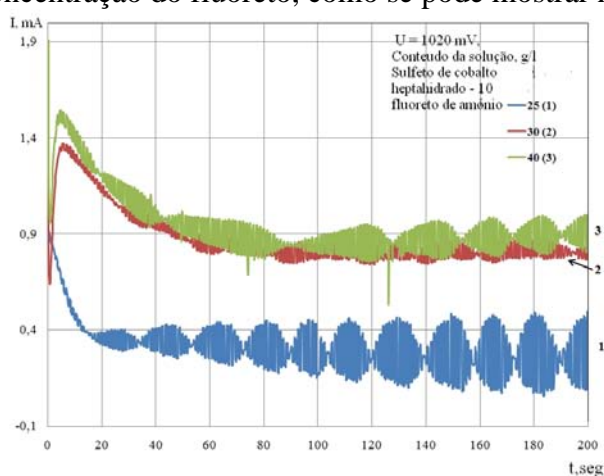


Figura 1 – As oscilações de corrente, observadas durante a oxidação eletroquímica dos sais de cobalto bivalente (para este caso do sulfato de cobalto heptahidratado) e a dependência da imagem delas da concentração do fluoreto na solução.

Os valores da corrente e da frequência das oscilações cresceram com o aumento da concentração do fluoreto, já que a velocidade da dissolução do filme cresceu.

Quando o experimento foi repetido sob os potenciais mais altos, a quantidade das oscilações se diminuiu, já que a aumenção do potencial promoveu a formação do filme e a razão entre as velocidades da formação e da dissolução do filme se diminuiu (**Fig. 2**).

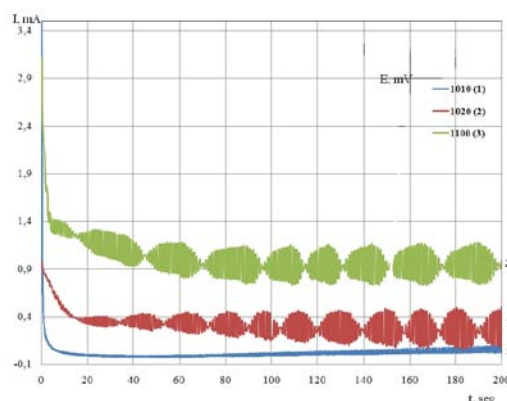


Figura 2 – As oscilações de corrente, observadas durante a oxidação eletroquímica dos sais de cobalto bivalente no modo potencioestático sob potenciais diferentes e a dependência da imagem delas do potencial.

O comportamento oscilatório não ocorreu quando o potencial do anodo foi mantido maior que 1100 mV, o estado estacionário, no qual sistema existiu, foi estável e a eletrólise conformou às equações de Tafel [2], já que a velocidade da formação e dissolução do filme foi igual (a razão entre eles foi igual a um).

Para aprofundar o nosso conhecimento do processo oscilatório neste sistema, nós temos que descrever o comportamento eletroquímico neste sistema matematicamente e analisar o modelo matemático dele usando a teoria da instabilidade linear e a análise de bifurcações. Isso dar-nos-á a possibilidade de conhecer com mais certeza o mecanismo da aparecida delas. O modelo matemático deste processo será descrito na seção primeira deste artigo.

A seção segunda deste artigo contém a descrição matemática da síntese eletroquímica do composto dos oxi-hidroxi compostos de cobalto (III) com os polímeros condutores, cujos compostos com outros compostos oxidados dos metais já se usam [3] a partir das soluções que não contêm fluoreto (caso contrário, o rendimento do composto será diminuído tanto por causa da dissolução do oxi-hidroxicomposto, quanto por causa da morfologia não satisfatória do PC dopado com fluoreto [4]). O composto CP – CoO(OH) pode potencialmente ser usado nos aparelhos óticos e também como o revestimento de corrosão.

A descrição matemática da síntese eletroquímica dos oxi-hidroxicompostos de cobalto (III) nas soluções que contêm fluoreto

Para descrever matematicamente o comportamento eletroquímico deste sistema, nós introduzimos três variáveis

- C – a concentração dos íons de cobalto bivalente na camada pre-superficial
- Θ – o grau do recobrimento da superfície do eletrodo com a filme do oxi-hidroxicomposto de cobalto,
- f – a concentração dos íons do fluoreto na camada pre-superficial.

Para simplificar o modelo matemático deste processo suponhamos que o líquido se está mexendo intensamente (pra menosprezar a influência do fluxo da convecção), o eletrólito de

suporte está em excesso, pois podemos menosprezar a influência do fluxo da migração. A distribuição concentracional na camada da difusão é suposta a ser lineal e a espessura da camada constante e igual a δ .

Os cátions de cobalto entram na camada pre-superficial através da difusão e desaparecem oxidando-se. A equação de balanço então será descrita como

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c - C) - v_{ox} \right) \equiv F_1 \quad (1)$$

Sendo c a concentração dos íons de cobalto no interior da solução, v_{ox} a velocidade da oxidação eletroquímica dos íons de cobalto que leva à formação do filme. Ela pode-se calcular como

$$v_{ox} = k_{ox} C (1 - \Theta) \exp(\alpha_1 \Theta) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \quad (2)$$

Sendo k_{ox} a constante da oxidação, α_1 o coeficiente que descreve a interação entre as moléculas do filme, z a quantidade de elétrons transferidos, F a constante de Faraday, R a constante universal de gases, T a temperatura absoluta, ϕ_0 o salto do potencial na camada dobra relativamente ao potencial da carga zero.

O filme na superfície. O filme se está formando a partir dos íons de cobalto através da oxidação anódica deles. O filme desaparece da superfície dissolvendo-se reagindo com os ligandes – ânions de fluoreto. A equação de balanço então se poderá descrever como

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{1}{G_{max,f}} (v_{ox} - v_d) \equiv F_2 \quad (3)$$

Sendo G_{max} a concentração superficial máxima do composto na superfície, v_d a velocidade da dissolução do filme, calculada como

$$v_d = k_d F \Theta \exp(-\alpha_2 \Theta) \quad (4)$$

Sendo k_d a constante da dissolução, α_2 a constante que descreve a interação entre as moléculas do filme.

Os ânions de fluoreto. Chegam para a camada pre-superficial através da difusão e desaparecem reagindo com o filme dissolvendo-o. A equação de balanço deles então será descrita como

$$\frac{dF}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (\phi - F) - v_d \right) \equiv F_3 \quad (5)$$

Sendo Δ o coeficiente da difusão dos íons do fluoreto, ϕ a concentração deles no interior da solução.

A carga do eletrodo pode-se calcular como

$$Q = K_1 (\phi_0 - \phi_1) \Theta + K_0 \phi_0 (1 - \Theta) \quad (6)$$

Sendo K_0 e K_1 as capacidades das partes da camada dobra que correspondem à parte livre e ocupada da superfície, ϕ_1 é o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero que se refere à parte da camada dobra que corresponde à parte ocupada da superfície do eletrodo. Então, o salto do potencial depende do grau do cobrimento da superfície e o derivativo da função que descreve essa dependência pode ser descrito como

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \Theta} = \frac{\phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0 (1 - \Theta)} \quad (7)$$

Resultados e discussão (seção I)

Para investigar o comportamento deste sistema, nós precisamos de analisar o sistema de equações (1), (3) e (5) através da teoria da estabilidade linear. Os elementos da matriz funcional de Jacobi para este sistema podem-se descrever como

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - \frac{v_{ox}}{C} \right); \quad a_{12} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{v_{ox}}{1-\Theta} - \alpha_1 v_{ox} + \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0(1-\Theta)} \right); \quad a_{13} = 0; \quad (8)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G_{\max}} \frac{v_{ox}}{C}; \quad a_{22} = \frac{1}{G_{\max}} \left(\alpha_1 v_{ox} - \frac{v_{ox}}{1-\Theta} - \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0(1-\Theta)} + \alpha_2 v_d - \frac{v_d}{\Theta} \right);$$

$$a_{23} = -\frac{v_d}{F}; \quad a_{31} = 0; \quad a_{32} = \alpha_2 v_d - \frac{v_d}{\Theta}; \quad a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - \frac{v_d}{F} \right)$$

Para determinar *as condições do estado estacionário estável*, vamos usar o critério de Rauss e Gurwitz. A equação caraterística do sistema de equações (1-3) pode ser descrita como

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0 \quad (9)$$

Sendo que

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$\Gamma = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

O critério de Rauss e Gurwitz requer que para um estado estacionário estável os minores dos membros da diagonal principal da matriz de Gurwitz

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix}$$

sejam positivos. Os menores dos membros da diagonal principal da matriz:

$$\Delta_1 = A \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix} \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix}$$

Visto que $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$, podemos formar a condição do estado estacionário estável como $\Gamma > 0$. Vamos achar as condições do estado estacionário estável. Vamos apresentar as novas variáveis.

$$\frac{v_{ox}}{C} = s; \quad \frac{v_{ox}}{1-\Theta} - \alpha_1 v_{ox} = u; \quad \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0(1-\Theta)} = W_1 \phi_0 + W_2; \quad \frac{v_d}{F} = X;$$

O jacobiano então será apresentado como

$$DetJ = \frac{2D}{\delta^2 G_{\max}} \begin{vmatrix} -s - \frac{D}{\delta} & u + W_1\phi_0 + W_2 & 0 \\ s & -u - W_1\phi_0 - W_2 + \alpha_2 XF - \frac{XF}{\Theta} & -X \\ 0 & \alpha_2 XF - \frac{XF}{\Theta} & -X - \frac{\Delta}{\delta} \end{vmatrix} \quad (10)$$

Os cálculos dar-nos-ão a expressão do Jacobiano, apresentada na forma simplificada. Usando a condição $Det J > 0$ e resolvendo a inequação relativamente a ϕ_0 , poderemos obter o valor crítico do salto do potencial e desde então a condição do estado estacionário estável poderá se descrever.

$$\phi_0 < \frac{D(X-1)(u+W_2) - SXF(a_2+1) + XFD(a_2-1)}{W_1(DX - \Delta D)} \quad (11)$$

Os autores disseram que o sistema estava no estado estacionário estável, em que o controle da oxidação foi melhor e a eletrólise conformava à equação de Tafel após aplicar ao anodo o potencial maior que 1100 mV. Segundo este modelo, a explicação é assim. Quando ao anodo foi aplicado o potencial superior ao valor mencionado o salto do potencial na camada dobrada começou a conformar à condição (11). Quando os potenciais inferiores foram aplicados ao anodo, o estado estacionário não foi estável e o sistema agia como oscilador. O valor crítico do salto do potencial depende mais da concentração dos íons de fluoro (F), difusão dos íons de cobalto (D) e fluoro (Δ) e os efeitos da oxidação anódica à camada dobrada (W_1 e W_2). Também pode-se mostrar que se a interação entre as moléculas do filme (u e α_2) for repelente (eles tiverem valor negativo), o estado estacionário também será estável).

A instabilidade oscilatória. Ocorrem nas condições da bifurcação de Hopf. Para saber as condições certas da ocorrência dela, é preciso de resolver a equação.

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0 \quad (12)$$

Com a condição adicional de $B > 0$. Para que ela se realize, é preciso (mas não é bastante) que a diagonal principal da matriz de Jacobi contenha as parcelas positivas (que descrevem a positiva conexão da volta).

O membro a_{22} contém os elementos positivos $\alpha_1 v_{ox} + \alpha_2 FX$ que definem a causa do comportamento oscilatório na interação atrativa entre as partículas do filme. O primeiro elemento positivo define a interação durante a formação do filme e o segundo – durante a dissolução dela. Quanto mais a concentração dos íons de fluoreto (F), tanto o valor do segundo elemento (já que $X > 0$). Isto explica a dependência da frequência, amplitude e período das oscilações observadas da concentração do fluoreto.

A instabilidade monotônica, cuja condição pode ser descrita como $Det J = 0$, para este sistema é também possível. A condição dela é

$$\phi_0 = \frac{D(X-1)(u+W_2) - SXF(a_2+1) + XFD(a_2-1)}{W_1(DX - \Delta D)} \quad (14)$$

Neste caso no sistema existe a multidão dos estados estacionários entre os quais ele só escolhe um. Ele se destrói após mudança das condições do sistema.

Conclusões (seção I)

1. O sistema da oxidação dos íons de cobalto no eletrólito que contém fluoreto, foi descrito matematicamente. O modelo matemático correspondente foi analisado através da teoria da instabilidade linear e da análise de bifurcações.
2. O valor crítico do salto do potencial na camada dobrada elétrica, que definia a condição do estado estacionário estável foi encontrado usando o critério de Rauss e Gurwitz. A mudança do comportamento, observada experimentalmente foi explicada pela “entrada” do salto do potencial do anodo para os valores subcríticos. Os parâmetros que definiam a estabilidade do estado estacionário estável para este caso também foram achadas.
3. A causa do comportamento oscilatório neste sistema foi a interação atrativa entre as moléculas do filme. A influência da concentração dos íons de fluoreto também foi descrita.

A descrição matemática da síntese eletroquímica dos oxi-hidróxi compostos de cobalto (III) nas soluções sem fluoreto com a eletropolimerização simultânea de um composto heterocíclico

Os polímeros condutores são uns dos compostos mais investigados durante as últimas décadas. Seu espectro de uso é muito vasto, começando nos revestimentos protetores de corrosão [5,6] e findando com os biossensores [7]. Também, como já foi dito, se usam os compósitos dos PC com as substâncias diferentes.

A reação da polimerização eletroquímica dos compostos heterocíclicos com aneis isolados [6, 8, 9, 10] e condensados [11] também foi observada a ser oscilatória. Foram observadas as oscilações em corrente [10, 11] no modo potenciostático e em potencial [6, 8, 9] no modo galvanostático.

O objeto desta seção é o sistema da síntese eletroquímica do compósito do polímero condutor baseado em um composto heterocíclico com oxi-hidroxicomposto de cobalto na ausência dos íons de fluoreto.

Nós já fizemos a tentativa de descrever o sistema da imobilização das substâncias diferentes através da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos [12]. No caso descrito em [12] a substância a se imobilizar entrava na matriz polimérica como dopante. Agora a oxidação dos íons de cobalto e a eletropolimerização oxidativa de um monômero heterocíclico, que possui o sistema conjugado, são duas reações paralelas.

Para este caso nós estamos introduzindo 3 variáveis

- c – a concentração do monômero na camada pre-superficial,
- θ – o grau do recobrimento da superfície do catodo pelo monômero
- σ – a concentração dos cátions de cobalto na camada pre-superficial, supondo o suposto acima.

O monômero na camada pre-superficial. O monômero entra na camada pre-superficial difundindo nela e desorvendo da superfície e sai dela adsorvendo. Então, a equação do balanço pode ser descrita como

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (15)$$

Em que v_{-1} e v_1 são velocidades de adsorção e desorção, D é o coeficiente da difusão do monômero, c_b é a concentração do monômero por “dentro” da solução.

O monômero na superfície. O monômero chega pra superfície adsorvendo nela e sai dela desorvendo. Ele também se gasta polimerizando-se. A equação do balanço do monômero na superfície do catodo descrever-se-á assim

$$\frac{d\Theta}{dt} = \tilde{A}_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (16)$$

Sendo $\tilde{A}_{t,\max}$ a concentração maximal superficial do monômero e v_2 a velocidade da polimerização eletroreduziva dele.

Como na seção 1, *os cátions de cobalto* entram na camada pre-superficial através da difusão e desaparecem oxidando-se eletroquimicamente. A equação de balanço então será descrita como

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta_2}{\delta} (\sigma - \Sigma) - v_3 \right) \equiv F_3 \quad (17)$$

Sendo Σ a concentração dos íons de cobalto no interior da solução, Δ_2 o coeficiente da difusão dos cátions de cobalto, v_3 a reação da oxidação.

$$v_1 = k_1 \exp(a_2 \theta_h) c_h (1 - \theta_h) \quad ; \quad v_2 = k_2 \theta^x \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp(-a_2 \theta_h) \theta_h \quad v_3 = k_{ox} \sigma (1 - \Theta_h) \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \phi_0\right);$$

Resultados e discussão (seção II)

Os elementos do jacobiano para o sistema de equações (15-17) para o estado estacionário serão mostrados como

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} \right) \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial \sigma} = 0$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c} \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right) \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial \sigma} = 0$$

Analogicamente,

$$a_{31} = 0; \quad a_{32} = -\frac{v_{ox}}{1 - \Theta} + \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0 (1 - \Theta)} \quad ; \quad a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta_2}{\delta} - \frac{v_{ox}}{C} \right);$$

Se, como acima, introduzir as variáveis

$$\frac{\partial v_1}{\partial c} = \frac{v_1}{c} = w \quad \frac{\partial v_1}{\partial \theta} = V; \quad \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} = W; \quad \frac{\partial v_2}{\partial \theta} = X; \quad \frac{D}{\delta} = \kappa \quad (18)$$

Sabendo que a_{33} é sempre negativo, podemos obter a condição do estado estacionário estável para este caso.

$$X(W + \kappa) > 0 \quad (19)$$

A primeira causa das oscilações neste sistema pode ser a interação atrativa entre as partículas adsorvas. Isso depende das oscilações se as constantes α_1 e α_2 . Neste caso as oscilações serão causadas pelo câmbio cíclico da resistência da superfície do anodo

A segunda causa das oscilações neste sistema são os câmbios da capacidade da camada dupla, causados pela redução catódica dos oxidantes fortes a se formar durante a eletropolimerização. Isso depende o comportamento oscilatório

no caso de $\frac{d\phi_0}{d\theta} > 0$. Isso vai ocorrer se ϕ_0 for negativo. A instabilidade monotônica (ou, seja a instabilidade da sela e nó) é também possível neste sistema sendo a condição dela

$$X(W+\kappa)=0 \quad (20)$$

Então, pode-se concluir, que a oxidação dos sais de cobalto não é a causa das oscilações eletroquímicas. Elas sobrevivem por causa do afeto da eletropolimerização.

Conclusões

1. O sistema da oxidação dos sais de cobalto (II) com a simultânea eletropolimerização de um composto heterocíclico na ausência de ânion fluoreto foi descrita matematicamente. O modelo correspondente foi analisado através da teoria de instabilidade linear e análise de bifurcações.
2. É mostrado que a oxidação do cátion de cobalto não é responsável pelas oscilações ocorrentes neste sistema. O responsável por elas é o fator da eletropolimerização.

Referências bibliográficas

1. Stadnik O. Diss. Kand. Chim. N. – Kiev. – 2011
2. O. Stadnik *et. al.* – Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240. – 2010
3. M. Ogüz Güler *et. al.* – 7th Turkish Nanoscience and Nanotechnology Conference. – P. 24. – 2011
4. Roncali J.; Chem. Rev., 92(1992), 711
5. K.R. Lemos Castagno, Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2007
6. M.S. Ba-Shmmakh. – Th. Deg. M.Sc. – King Saud Univ. Saudi Arabia. – 2003.
7. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS., Porto Alegre, 2006 e as referencias por dentro
8. I. Das, *et. al* // J. Phys. Chem. – 2009. –113. – P. 5296 – 5301
9. I.Das, *et. al* // Indian Journal of Chemistry.– 2008.- V 47A.- pp.1798-1803
10. K.Aoki *et. al* // Russian Journal of Electrochemistry. – 2004. – 3. –P. 319 – 324
11. Sazou D.// Synthetic metals. – 2002. – V.130(1). – pp.45-54
12. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk// 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics. – Thessaloniki. – 2011. – P. 146