

Noêmia Watanabe

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
AGREGADOS METÁLICOS (Cu, Co) EM MATRIZES DE POLÍMEROS
CONDUTORES OBTIDOS POR ELETROQUÍMICA.

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do
título de Doutor em Química (Área de Concentração:
Química Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, I.Q./UNICAMP

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria do C. M. Alves, LNLS

Campinas, SP

Abril / 2002

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
W29e
V EX
TOMBO BC/ 50599
PROC 16-837102
C DT
PREÇO R\$ 11,00
DATA 28/08/02
Nº CPD _____

CM00172555-4

BIBID 253729

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

W29e

Watanabe, Noêmia

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de agregados metálicos (Cu, Co) em matrizes de polímeros condutores obtidos por eletroquímica / Noêmia Watanabe. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Oswaldo L. Alves.

Co-orientador: Maria do C. M. Alves.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polímeros condutores. 2. Eletroquímica.
3. XAS. I. Alves, Oswaldo L. II. Alves, Maria do C. M. III. Universidade Estadual de Campinas.
IV. Título.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Maria do Carmo Martins Alves pela orientação, dedicação e amizade por todo o período da tese.
 - Ao Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, pela orientação na tese e assistência nas questões legais envolvidas no processo de colaboração IQ/UNICAMP-LNLS.
 - Ao Dr. Hélio Tolentino pelo convite para realizar este trabalho no LNLS.
 - Ao Prof. Dr. Jonder Moraes, pelo auxílio nas medidas na linha SGM do LNLS e discussão dos resultados.
 - Ao Prof. Dr. Daniel Ugarte por ter concedido tempo de uso nos microscópios eletrônicos de varredura do LME/LNLS e ao Sr. Paulo C. Silva pelo auxílio durante as medidas.
 - Ao Prof. Dr. João Schmidt por ter permitido realizar medidas de magnetização no LAM/IF-UFRGS, e ao Dr. Ângelo Morrone, pelo auxílio durante as medidas.
 - À Profa. Dra. Fernanda C. Stedile, pelas medidas de RBS realizadas no laboratório de implantação iônica, IF-UFRGS.
 - À Dra. Aline Ramos pelas discussões e auxílio na análise dos resultados de XAS.
 - Ao Milton Rocha, pela grande ajuda no projeto de construção da célula eletroquímica, e a todos os membros da oficina mecânica do LNLS que participaram de sua confecção.
 - Aos colegas Simone B.B. Accione, Edilson Tamura e Evandro Blumer pelos diversos auxílios técnicos durante todo o período de tese.
 - Ao Júlio, Cíntia e Wladimir pelas discussões e sugestões e a todos os demais colegas do grupo, Anna Paula, Carlos, Raquel, Narcizo e Flávio pela amizade e apoio.
 - À Carla, Iara, Célia, Ítalo, Pedro, Marcela, Paulo, Alexilda, Ângela, Ralpho e demais integrantes do LQES pela carinhosa acolhida no grupo.
 - À Elaine Martins, Marina Marino, Meire Picoli e José Fernando Lapa pelos inúmeros auxílios administrativos.
 - Aos demais colegas do LNLS e de diversos outros lugares, CAIS, IQ-UNICAMP, IF-UNICAMP e FEM-UNICAMP, pela amizade.
 - Aos meus pais pela dedicação e incentivo.
 - E especialmente ao Geraldo, a quem dedico este trabalho, pelo carinho e imensa compreensão.

 - Agradeço também, ao **CNPq** pela bolsa de doutorado, à **FAPESP** pelo financiamento deste projeto e ao **LNLS** pelos tempos de feixe concedidos.
-

Resumo: "Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de agregados metálicos (Cu, Co) em matrizes de polímeros condutores obtidos por eletroquímica."

Noêmia Watanabe (Aluna), Prof. Dr. Oswaldo L. Alves (Orientador), Profa. Dra. Maria do Carmo Martins Alves (Co-Orientadora)

Palavras-chave: polímeros condutores, eletroquímica, XAS, agregados metálicos.

Materiais compósitos formados por metal-polímero condutor têm apresentado diferentes aplicações tecnológicas como catalisadores, sensores ou dispositivos magnéticos. O desempenho destes materiais depende do tipo de interação existente entre o polímero e o metal assim como da estrutura cristalina dos agregados. Diferentes estudos têm sido realizados para entender este tipo de interação, contudo, esse assunto ainda é motivo de grande controvérsia.

Neste trabalho, estudou-se a incorporação eletroquímica de Cu em polipirrol e Co em polipirrol e polianilina. As evoluções estruturais e eletrônicas ocorridas nos metais durante sua incorporação na matriz polimérica foram acompanhadas através de medidas de XAS (Espectroscopia de Absorção de raios-X) *in situ* nas bordas K do Cu e do Co. Para a realização destas medidas, foi necessária a construção de uma célula eletroquímica adequada para este tipo de experimento. A interação existente entre o metal e o polímero foi analisada através de medidas de XAS *ex situ* nas bordas K do N e O. Medidas nas bordas $L_{2,3}$ dos metais foram realizadas para investigar os efeitos da exposição das amostras ao ar e imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) forneceram informações morfológicas dos compósitos formados.

Medidas de magnetização (EC-AGM) em amostras de Co/polipirrol forneceram informações a respeito de suas propriedades magnéticas e medidas de espectrometria RBS (retroespalhamento Rutherford) forneceram informações a respeito da composição do material.

Uma das contribuições deste trabalho foi a demonstração da existência de interação metal-polímero, sendo que o tipo de interação que se forma é altamente dependente da natureza do polímero, do metal e do meio eletrolítico no qual se trabalha.

Abstract: "Structural and electronic properties of metallic aggregates (Cu, Co) inserted into conducting polymers by the electrochemical method."

Noêmia Watanabe (Student), Prof. Dr. Oswaldo L. Alves (Advisor), Prof. Dr. Maria do Carmo Martins Alves (Co-advisor)

Key words: conducting polymers, electrochemistry, XAS, metallic aggregates.

Metal-conducting polymer composites have shown potential technological applications in catalytic, electronic and magnetic devices and its applicability is dependent on the metal crystalline structure as well on the metal-polymer interaction. There are some studies on the nature of the metal-polymer interaction in these composites however there is still a lot of controversy.

In this present work, the electrochemical insertion of Cu into polypyrrole and Co into polypyrrole and polyaniline were investigated. *In situ* X-ray Absorption Spectroscopy (XAS-XANES&EXAFS) at Cu and Co K edge were used to follow the electronic and structural environment of the metal during its reductive process. An electrochemical cell was specially designed for these *in situ* measurements. The metal/polymer interaction was also investigated by *ex situ* XANES measurements at the N and O K edges. Cu and Co L_{2,3} edges were studied in order to verify if there was any sample evolution after air exposure. Morphological information was obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) images.

Magnetic properties of Co/polypyrrole samples were evaluated by using an Electrochemical Alternating Gradient Magnetometry (EC-AGM) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) furnished the composition on the synthesized material.

An important contribution of this work was the confirmation of the metal-polymer interaction that is highly dependent of the polymer nature, the metal and the electrolytic medium.

Currículo

Noêmia Watanabe

FORMAÇÃO ACADÊMICA / TITULAÇÃO

-Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas
Conclusão: Dez/ 1994

-Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais e Proc. de Fabricação

Universidade Estadual de Campinas
Título da tese: Estudo da tensão residual de filmes de diamante em diversos substratos.
Data da defesa: fevereiro de 1998

-Doutorado em Química

Universidade Estadual de Campinas
Título da tese: Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de agregados metálicos (Cu, Co) em matrizes de polímeros condutores obtidos por eletroquímica.
Ingresso no programa: agosto de 1998

PUBLICAÇÃO EM REVISTAS INDEXADAS

1. WATANABE, N., MORAIS, J., ALVES, M.C.M., "Chemical Environment of Copper Aggregates Embedded in Polypyrrole films. The Nature of the Copper-Polypyrrole Interaction", *Journal of Physical Chemistry B*, no prelo.
 2. ALVES, M.C.M., WATANABE, N., RAMOS, A.Y., TOLENTINO, H.C.N., "In situ" XAS characterization of the electrochemical insertion of copper in polypyrrole films, *Journal of Synchrotron Radiation*, **8**, 517-519 (2001).
 3. TOLENTINO, H.C.N., RAMOS, A.Y., ALVES, M.C.M., BARREA, R.A., TAMURA, E., CEZAR, J.C., WATANABE, N., A 2.3 to 25 KeV beamline at LNLS, *Journal of Synchrotron Radiation*, **8**, 1040-1046 (2001).
 4. RAMOS, A.Y., CARDONA, M.G., TOLENTINO, H.C.N., ALVES, M.C.M., WATANABE, N., ALVES, O.L., BARBOSA, L.C. CsCl-modified Ga₂S₃-La₂S₃ glasses: Structural approach by X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Materials Research*, **16**: (5), 1349-1353 (2001).
 5. WATANABE, N., RAMOS, A.Y., ALVES, M.C.M., TOLENTINO, H., ALVES, O.L., BARBOSA, L.C., Titanium environment in TiO₂-BaO-ZnO-B₂O₃ glasses by X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Materials Research*, **15**: (3), 793-797 (2000).
 6. SUZUKI, C.K., SHINOHARA, A.H., GODOY, P.H., WATANABE, N.W., KAMO, M., X-Ray Topographic Characterization of Epitaxially Grown Diamond Film, *Diamond and Related Materials*, **7**, 289-292 (1998).
-

COMUNICAÇÕES EM CONFERÊNCIAS

1. WATANABE, N., MORAIS, J., ALVES, M.C.M., Copper and cobalt aggregates in polypyrrole: the nature of the metal-polymer interaction. XII Workshop de Usuários do LNLS. Campinas, Fevereiro, 2002.
 2. WATANABE, N., ALVES, M.C.M., Propriedades estruturais de partículas de Cu e Co imersas em polipirrol obtidas por síntese eletroquímica. 24º Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Maio, 2001.
 3. WATANABE, N., ALVES, M.C.M., Polypyrrole films inserted with Co particles obtained by electrochemical method: Structural changes according to synthetic conditions, VI ICFPAM-International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Recife, March, 2001.
 4. WATANABE, N., MORAIS, J., ALVES, M.C.M., Correlation between structural and chemical environment of copper clusters in a conducting polymer, XI Workshop de Usuários do LNLS. Campinas, Fevereiro, 2001.
 5. WATANABE, N., ALVES, M.C.M., Structural properties of cobalt particles inserted into polypyrrole matrix obtained by electrochemical synthesis, Inter-American Workshop on Synchrotron Radiation for Research and Symposium on Nanotechnologies, Campinas, February, 2001.
 6. WATANABE, N., RAMOS, A.Y., TOLENTINO, H.C.N., ALVES, M.C.M., Growth of metallic particles inside polypyrrole: an "in situ" XAS study, 51st Annual ISE (International Society of Electrochemistry) Meeting, Warsaw, 3-8 September, 2000.
 7. WATANABE, N., RAMOS, A.Y., TOLENTINO, H.C.N., ALVES, M.C.M., Structural properties of metallic nanoparticles obtained by an electrochemical method, SBCr 2000 - Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, Campinas, Julho, 2000.
 8. WATANABE, N., RAMOS, A.Y., ALVES, M.C.M., TOLENTINO, H.C.N., ALVES, O.L., BARBOSA, L.C., Titanium environment in TiO₂-BaO-ZnO-B₂O₃ optical glasses, X Workshop de Usuários do LNLS. Campinas, Fevereiro, 2000.
 9. WATANABE, N., ALVES, O.L., BARBOSA, L.C., RAMOS, A.Y., TOLENTINO, H.C.N., ALVES, M.C.M., Estudo por absorção de raios-X de vidros com potencialidade para óptica não-linear, IX Workshop de Usuários do LNLS. Campinas, Fevereiro, 1999.
 10. WATANABE, N., ALVES, M.C.M., Desenvolvimento de uma célula eletroquímica para a realização de experiências de espectroscopia de absorção de raios-X "in situ". IX Workshop de Usuários do LNLS. Campinas, Fevereiro, 1999.
 11. SHINOHARA, A.H., WATANABE, N., KAMO, M., SUZUKI, C.K., Residual Stress in Epitaxial Single Crystal Diamond Films by X-Ray Topography, ICNDST-6: Sixth International Conference on New Diamond Science and Technology, Pretoria, South Africa, 1998.
 12. WATANABE, N., SUZUKI, C.K., Efeito da Cristalinidade na tensão Residual em Filmes de Diamante Obtidos por Deposição Oxi-Acetilênica. Estudos por Difração de Raios-X., 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, 3 a 6 de junho, 1998.
 13. WATANABE, N., SHINOHARA, A.H., KAMO, M., SUZUKI, C.K., Estudo da Tensão Residual em Diamante Sintético Epitaxial por Topografia de Raios-X, III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, São Carlos, 1 a 3 de Abril, 1998.
 14. WATANABE, N., GODOY, P.H., SHINOHARA, A.H., KAMO, M., SUZUKI, C.K., Growth and Characterization of Diamond Films Obtained by Plasma Technique, First Workshop on QITS: Materials Life-Cycle and Environmentally Sustainable Development (QITS-Quartz Industrial Trade System), Campinas, March 2-4, 1998.
 15. WATANABE, N., GODOY, P.H., HAGA, M.S., NAGAI, Y.E., SUZUKI, C.K., Difractometria de Raios-X de Filmes de Diamante Obtidos por Deposição Oxi-Acetilênica, 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, 12 a 15 de junho, 1996.
 16. HAGA, M.S., NAGAI, Y.E., WATANABE, N., SUZUKI, C.K., Deposição de Diamante em Chama Oxi-Acetilênica com Cortina de Argônio. II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, São José dos Campos, 26 e 27 de outubro, 1995.
-

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	Xiii
LISTA DE TABELAS	Xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	Xvii
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
1.1 - Os polímeros condutores	1
1.1.1 - Síntese e dopagem de Polipirrol (PPI)	3
1.1.2 - Síntese e dopagem de Polianilina (PANI)	5
1.1.3 - Obtenção eletroquímica e aplicações de compósitos Metal-Polímero condutor.....	7
1.2 - Espectroscopia de Absorção de raios-X	10
1.2.1 - Absorção de raios-X.....	10
1.2.2 - A equação de EXAFS.....	14
1.2.3 - Tratamento de dados.....	18
1.2.4 - Aspectos experimentais	21
CAPÍTULO 2 - Objetivos do trabalho	25
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos experimentais	27
3.1 - Síntese eletroquímica	27
3.2 - A célula eletroquímica para medidas de XAS <i>in situ</i>	28
3.3 - Medidas de XAS	30
3.3.1 - Medidas de XAS <i>in situ</i> - linha XAS-LNLS.....	30
3.3.2 - Medida da XAS <i>ex situ</i> - linha SGM-LNLS.....	32
3.4 - Tratamento de dados de XAS.....	32
3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.6 - Medidas de magnetização	33
3.7 - Medidas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	35
3.8 - Etapas do procedimento experimental	36
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão	37
4.1 - Parte 1: Partículas de cobre em polipirrol	37
4.1.1 - Medidas de XAS <i>in situ</i> na borda K do cobre.	37
4.1.2 - Medidas de XAS <i>ex situ</i> nas bordas K do O e do N.	44
4.1.3 - Medidas de XAS <i>ex situ</i> nas bordas $L_{2,3}$ do Cu	48
4.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura	50
4.1.5 - Conclusões do sistema Cu/PPI.....	52
4.2 - Parte 2: Partículas de cobalto em polipirrol	54
4.2.1 - Medidas de XAS na borda K do cobalto	54
4.2.2 - Medidas de XAS nas bordas K do O e do N.....	58
4.2.3 - Borda $L_{2,3}$ do Co	61
4.2.4 - Estudo da influência do pH.....	64
4.2.5 - Conclusões do sistema Co/PPI.....	66
4.3 - Parte 3: Partículas de cobalto em polianilina	67
4.3.1 - Medidas de XAS na borda K do cobalto	69
4.3.2 - Medidas de XAS nas bordas K do O e N.	74
4.3.3 - Medidas de XAS nas bordas $L_{2,3}$ do Co.....	77
4.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura.	78
4.3.5 - Conclusões do sistema Co/PANI	80
4.4 - Parte 4: Medidas de Magnetização	82
4.4.1 - Conclusões das medidas de magnetização do sistema Co/PPI	93
CAPÍTULO 5 - Conclusão Geral	95

Sugestão de trabalhos futuros	99
ANEXO 1: Desenho mecânico da célula eletroquímica	101
ANEXO 2: Espectro RBS do compósito Co/PPI.	103
BIBLIOGRAFIA	105

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1.1 – PPI no estado reduzido.	5
Fig. 1.1.2 – Polaron.	5
Fig. 1.1.3 – Bipolaron.	5
Fig. 1.1.4 – Leucoesmeraldina	6
Fig. 1.1.5 – Pernigranilina.	6
Fig. 1.1.6 – Esmeraldina.	6
Fig. 1.1.7 – Formação do sal esmeraldina.	7
Fig. 1.2.1 – Seção de choque relativa aos diferentes fenômenos de interação fóton-matéria.	10
Fig. 1.2.2 – Processos de excitação (a) e relaxação (b-d) na interação fóton-matéria.	11
Fig. 1.2.3 – Espectros EXAFS (espalhamento simples) e XANES (espalhamento múltiplo) com os espectivos esquemas de espalhamento simples e múltiplo (preto = átomo absorvedor e cinza = átomo espalhador)	12
Fig. 1.2.4 – Curva universal do livre caminho médio (λ).	13
Fig. 1.2.5 – Espectro de XAS do gás Kr [49].	15
Fig. 1.2.6 – Representação esquemática do processo de retroespalhamento.	15
Fig. 1.2.7 – Espectro XAS de Kr adsorvido em grafite[49].	16
Fig. 1.2.8 – Extração das oscilações EXAFS em $\chi(k)$	18
Fig. 1.2.9 – Ilustração do processo de análise. A) Espectro bruto B) Sinal EXAFS $\chi(k)$ C) Transformada de Fourier D) Ajuste da primeira camada de átomos [52].	19
Fig. 1.2.10 – Utilização da função Bessel como janela de apodização.	21
Fig. 1.2.11 – Modos de detecção em medidas de XAS.	23
Fig. 3.1 – Célula eletroquímica construída para as medidas de XAS <i>in situ</i> . O desenho mecânico completo da célula, está apresentado em anexo (ANEXO 1).	29
Fig. 3.2 – Medidas de XAS <i>in situ</i> na linha de XAS do LNLS.	31
Fig. 3.3 – Célula eletroquímica durante medidas de XAS.	31
Fig. 3.4 – Vista lateral da linha SGM do LNLS.	32
Fig. 3.5 – Ilustração esquemática do EC-AGFM.	34
Fig. 4.1.1 – Resposta voltamétrica do PPI na presença e na ausência de CuSO ₄	38
Fig. 4.1.2 – Espectros de XANES <i>in situ</i> na borda K do Cu.	38
Fig. 4.1.3 – Espectros de XANES na borda K do Cu em -0,05 V e do padrão CuSO ₄	40
Fig. 4.1.4 – Combinação linear dos espectros de CuSO ₄ e Cu Metal.	40
Fig. 4.1.5 – Sinal de EXAFS.	41
Fig. 4.1.6 – TF do sinal EXAFS.	41
Fig. 4.1.7 – Ajuste feito para a primeira camada de vizinhos em -0,10 V.	43
Fig. 4.1.8 – XANES da borda K do N.	45
Fig. 4.1.9 – XANES da borda K do O.	46
Fig. 4.1.10 – Proposta do arranjo ao redor do Cu no estágio inicial da incorporação de Cu em PPI.	47
Fig. 4.1.11 – XANES das bordas L _{2,3} do Cu.	49
Fig. 4.1.12 – Contribuições Cu-O e Cu-Cu na amostra obtida a -0,20 V.	49
Fig. 4.1.13 – MEV de amostra obtida a -0,10 V (a) baixo vácuo (b) emissão de campo	51
Fig. 4.1.14 – MEV de amostra obtida a -0,20 V (a) baixo vácuo (b) emissão de campo.	51
Fig. 4.1.15 – MEV de amostra obtida em -0,15 V.	52
Fig. 4.2.1 – Resposta voltamétrica do PPI na ausência e na presença de CoSO ₄	54
Fig. 4.2.2 – Espectros de XANES <i>in situ</i> da borda K do Co.	55
Fig. 4.2.3 – Borda K do Co do padrão de CoSO ₄ e obtido em -0,60 V.	56
Fig. 4.2.4 – Sinal EXAFS da borda K do Co.	57

Fig. 4.2.5 – TF do sinal de EXAFS da borda K do Co.....	57
Fig. 4.2.6 – Espectro de XANES na borda K do N.....	59
Fig. 4.2.7 – Espectro de XANES na borda K do O.....	60
Fig. 4.2.8 – Proposta do arranjo ao redor do Co no estágio inicial da incorporação de Co em PPI.	61
Fig. 4.2.9 – Espectros de XANES das bordas $L_{2,3}$ do Co.	62
Fig. 4.2.10 – Agregado de Co obtido a $-1,2$ V (JSM-5900LV).	63
Fig. 4.2.11 – Agregado de Co obtido a $-1,2$ V (JSM-6330F).	63
Fig. 4.2.12 – Sinal de EXAFS de compósitos Co/PPI reduzidos em diferentes pHs.	64
Fig. 4.2.13 – TF da borda K do Co.	65
Fig. 4.3.1 – Resposta voltamétrica da PANI na presença e na ausência de CoSO_4	68
Fig. 4.3.2 – Espectros de XANES da borda K do Co.....	69
Fig. 4.3.3 – Detalhamento dos espectros de XANES de CoSO_4 , $-0,70$ V e $-1,10$ V.....	70
Fig. 4.3.4 – Evolução dos espectros de XANES (borda K do Co) polarizado em $-1,2$ V.	71
Fig. 4.3.5 – Espectros de XANES <i>ex situ</i> da borda K do Co, obtido sem controle de potencial, após redução por 200 segundos em $-1,20$ V.	71
Fig. 4.3.6 – Evolução estrutural da borda K do Co em função do tempo, durante o processo de oxidação em $-0,70$ V.....	72
Fig. 4.3.7 – (a) Sinal EXAFS e (b) TF do sinal EXAFS.	73
Fig. 4.3.8 – TF do sinal de EXAFS.	73
Fig. 4.3.9 – Espectro de XANES na borda K do N.....	75
Fig. 4.3.10 – Espectros de XANES da borda K do O.	76
Fig. 4.3.11 – Espectros de XANES das bordas $L_{2,3}$ do Co.....	77
Fig. 4.3.12 – Imagem global dos agregados de Co imersos em matrizes de PANI.	78
Fig. 4.3.13 – Imagens por MEV dos agregados de Co imersos em matrizes de PANI (a-b) 5 kV e (c) 20 kV.....	80
Fig. 4.4.1 – Curvas de histerese (a) na presença e (b) na ausência de SDS.	83
Fig. 4.4.2 – Curva de histerese, onde M_s = magnetização de saturação, M_R = magnetização de remanência e H_c = campo coercivo.....	84
Fig. 4.4.3 – Ajuste realizado para a amostra reduzida (a) por 10 segundos na ausência de SDS e (b) por 200 segundos na presença de SDS.	86
Fig. 4.4.4 – Curva original e após alisamento. Amostra reduzida por 7 segundos na ausência de SDS.	87
Fig. 4.4.5 – Variação da magnetização de saturação total.	88
Fig. 4.4.6 – Variação do campo coercivo.	89
Fig. 4.4.7 – Variação de M_R/M_s	89
Fig. 4.4.8 – Variação da contribuição superparamagnética.....	89
Fig. 4.4.9 – Variação de H_c em função do tamanho de partícula. D_c = diâmetro crítico [106].....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.....	44
Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.	58
Tabela 4.3.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.	74
Tabela 4.4.1 – Parâmetros ajustados:.....	87
Tabela 4.4.2 - Parâmetros calculados:	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PAC	Poliacetileno
PPI	Polipirrol
PANI	Polianilina
SDS	Dodecil sulfato de sódio
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
E _g	Gap de energia entre BV e BC
eV	Elétron-Volt
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
E ₀	Energia de ligação de um elétron de nível profundo
E	Energia do fóton incidente
λ	Livre caminho médio
μ	Coefficiente de absorção
k	Módulo do vetor de onda do fotoelétron
\vec{E}	Vetor de polarização do campo elétrico
\vec{r}	Coordenada do elétron
δ'	Potencial de interação coulômbica
$\chi(E)$	Sinal de EXAFS no espaço E
$\chi(k)$	Sinal de EXAFS no espaço k
N _i	Número de átomos do tipo i
R _i	Distância entre o átomo i e o átomo absorvedor
σ^2	Fator de Debye-Waller
f _i (π, k)	Amplitude do retro-espalhamento
$\Psi(k)$	Defasagem total produzida no processo de retro-espalhamento
δ	Defasagem devida ao átomo absorvedor
Φ	Defasagem devida ao átomo vizinho
TF	Transformada de Fourier
I	Intensidade do feixe incidente
I ₀	Intensidade do feixe transmitido

CAPÍTULO 1 - Introdução

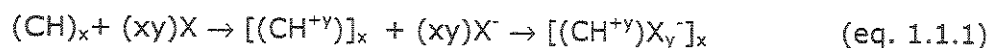
1.1 - Os polímeros condutores

A intensa pesquisa acerca de polímeros condutores iniciou-se com a descoberta de que certas classes de polímeros podem chegar a apresentar alta condutividade eletrônica, sendo em alguns casos até mesmo comparável à condutividade em metais. Este fato desencadeou o desenvolvimento de muitos trabalhos em diversas áreas de pesquisa relacionadas tanto à síntese e caracterização como ao uso dos mesmos em dispositivos eletrônicos [1-13]. Outra característica dos polímeros condutores é a reversibilidade de suas reações eletroquímicas, tornando possível o desenvolvimento de baterias [14]. Uma outra possível aplicação compreende a utilização da sua resposta eletrocromica em dispositivos ópticos [15,16].

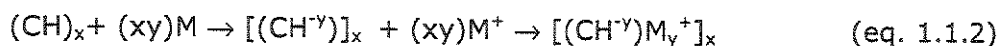
Atualmente um dos grandes interesses no estudo de polímeros condutores é o desenvolvimento de materiais compósitos que aliem a condutividade eletrônica a outras propriedades, tais como alta resistência mecânica, atividade catalítica ou propriedades magnéticas [17].

A descoberta de que um polímero poderia ter sua condutividade drasticamente aumentada ocorreu no final da década de setenta, quando Shirakawa e cols. observaram que o poliacetileno (PAC) passava a apresentar uma condutividade da ordem de 500 S.cm^{-1} quando colocado na presença de um agente oxidante ou um agente redutor [18]. Originalmente, o PAC apresenta tipicamente uma condutividade de cerca de 10^{-5} a $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ [19]. O PAC sofre reações de oxi-redução e isto leva à formação de poliânions ou policátions cujo balanço de cargas é feito pela entrada de contra-íons na matriz do polímero. Em analogia às terminologias utilizadas para os semicondutores inorgânicos, esses processos que induzem a um aumento na condutividade dos polímeros foram chamados de dopagem.

Assim, colocando-se por exemplo, o poliacetileno na presença de um agente oxidante ($X = \text{Br}, \text{I} \dots$), ocorre a formação de um complexo polimérico positivamente carregado [14], acompanhado pela redução de X . Isso leva à reação descrita na equação 1.1.1 que apresenta a inserção do contra-íon (X^-) na matriz polimérica para o balanço de cargas. Nesse caso, o contra-íon inserido é chamado de contra-ânion dopante.



No caso de se colocar o PAC em presença de um agente redutor ($M = \text{Na}, \text{Li} \dots$), há a formação de um complexo polimérico negativamente carregado, acompanhado pela oxidação de M , o que leva à inserção do contra-íon (M^+) na matriz polimérica, que no caso é chamado de contra-cátion dopante. A reação global é apresentada na equação 1.1.2:

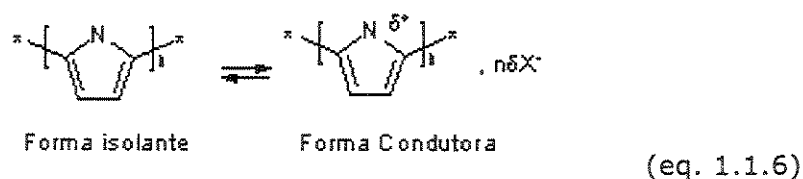
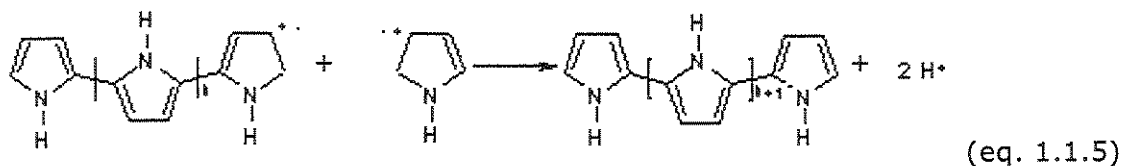
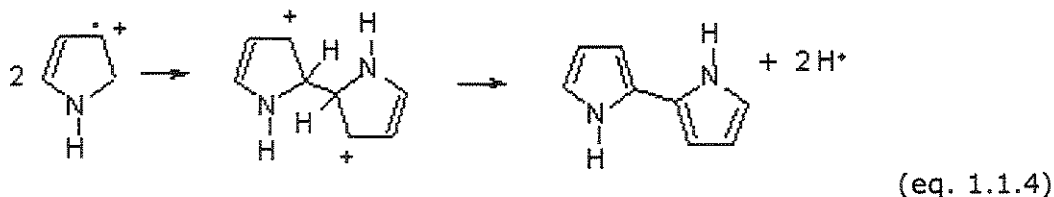
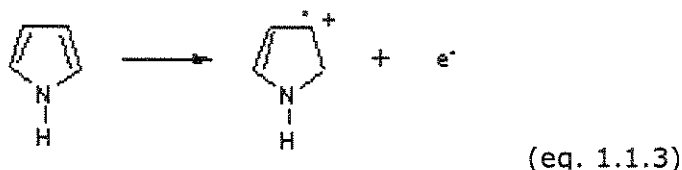


A descoberta de que polímeros condutores poderiam também ser dopados através de processo eletroquímico ocorreu logo após a descoberta de Chiang e cols., e esta propriedade foi observada em diferentes polímeros como no PAC, poliparafenileno (PPF) [20] e polipirrol (PPI) [21]. Estes estudos desencadearam outras investigações e atualmente diversos outros polímeros condutores, tais como polianilina, poli-3-metil-tiofeno, poli-4-vinil-piridina têm sido estudados. O processo de dopagem eletroquímica envolve a oxi-redução do sistema de elétrons π da cadeia polimérica, passando-se de um estado isolante para um estado condutor. No caso deste processo ser reversível, o ciclo eletroquímico (condutor-isolante) pode ser seguidamente repetido. Essa reversibilidade é a chave da potencial aplicabilidade dos polímeros condutores em muitas inovações tecnológicas e os processos de transporte que ocorrem durante estes processos ainda são motivo de muitas investigações, uma vez que até hoje ainda não são perfeitamente estabelecidos [21-24]. O que se pode afirmar com relação a essa classe de polímeros, sejam sistemas conjugados como o PAC ou heterocíclicos como o PPI, é que trata-se de materiais insaturados com sistemas de duplas ligações ($-\text{C}=\text{C}-$) cujos elétrons π podem ser facilmente removidos ou inseridos.

Uma particularidade do processo eletroquímico na síntese destes materiais é que tanto a polimerização como a dopagem podem ser realizadas em uma única etapa.

1.1.1 - Síntese e dopagem de Polipirrol (PPI)

A polimerização do PPI se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol (eq. 1.1.3). Na sequência há o acoplamento de dois cátion-radicais, e através de uma transferência de carga, ocorre a eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro (eq. 1.1.4). O dímero se oxida mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátion-radical. Dessa forma, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol que apresenta principalmente acoplamentos nas posições 2,5 (eq. 1.1.5), havendo contudo, a possibilidade da formação de defeitos, com ligações nas posições 1,5. O processo de dopagem ocorre com a oxidação da cadeia polimérica, o que leva à formação de um policátion carregado que é balanceado pela entrada de um contra ânion dopante (X^-), $\delta = 0,25$ a $0,3$ (eq. 1.1.6). No caso do PPI, a forma oxidada é condutora, enquanto a forma reduzida é isolante [17].



Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. O modelo clássico de bandas empregado para explicar a condução nos semicondutores também é utilizada para descrever a condução nos polímeros, contudo, a perturbação estrutural que ocorre no processo de dopagem em cada caso é completamente diferente. Nos semicondutores inorgânicos, a dopagem envolve a inserção de impurezas na rede cristalina, o que introduz níveis eletrônicos permitidos no gap de energia existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), sendo que tais níveis eletrônicos podem apresentar-se ou próximos à BV ou próximos à BC, dependendo da natureza da impureza ser respectivamente, receptora ou doadora de elétrons.

No caso dos polímeros, os dopantes não passam a fazer parte da estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico; e este é o motivo da dopagem em polímeros poder ser um processo reversível. Um mecanismo geral que descreva a dopagem em polímeros ainda não foi estabelecida pois um mecanismo descrito para um tipo de polímero não funciona para os demais [14].

No caso do PPI, o gap de energia (E_g) entre as BV e BC em seu estado reduzido é de 3,2 eV (Fig. 1.1.1), o que faz com que ele apresente uma condutividade eletrônica muito baixa. Com a oxidação da cadeia polimérica, ocorre inicialmente a formação de um cátion radical o que leva à uma distorção na rede polimérica devida à uma relaxação da geometria da rede aromática pela formação de estruturas quinóides que se estendem por quatro anéis pirrólicos (Fig. 1.1.2). Este cátion-radical é chamado de polaron. Os níveis polarônicos gerados encontram-se semi-preenchidos e apresentam-se a cerca de 0,5 eV das bandas de condução e valência. Com a perda de mais elétrons, formam-se dicátions (Fig. 1.1.3), com duas cargas positivas localizadas na mesma região inicialmente distorcida. A formação do bipolaron é energeticamente favorecida pois leva à uma maior relaxação da rede cuja distorção encontra-se agora, altamente localizada sobre os quatro anéis pirrólicos. Os níveis bipolarônicos encontram-se vazios mas em altos níveis de dopagem, estes níveis podem se sobrepor, formando bandas bipolarônicas. Em determinados polímeros, que possuam baixos valores de E_g , como é o caso do politiofeno, as bandas bipolarônicas podem chegar a sobrepor as bandas de condução e valência e nesse caso, temos uma situação semelhante à condução em metais [14].

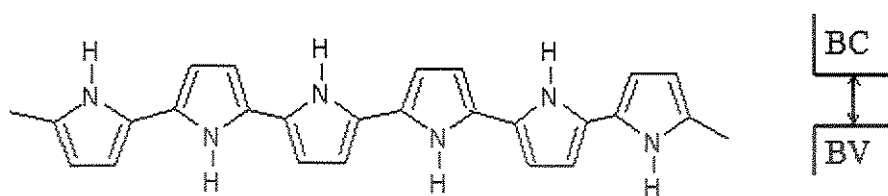


Fig. 1.1.1 – PPI no estado reduzido.

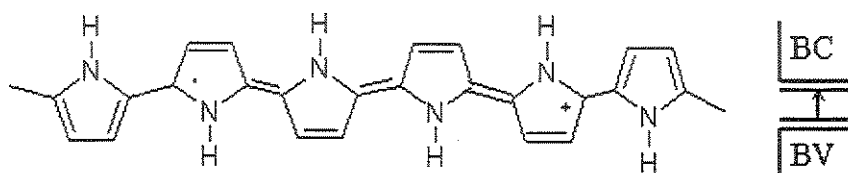


Fig. 1.1.2 – Polaron.

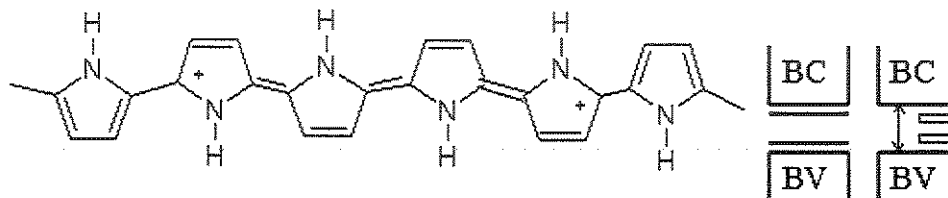


Fig. 1.1.3 – Bipolaron.

Como neste trabalho estão envolvidos estudos com polipirrol e com polianilina, serão apresentadas a seguir, algumas breves informações a respeito da síntese e dopagem em polianilina.

1.1.2 – Síntese e dopagem de Polianilina (PANI)

Assim como o PPI, a PANI também pode ser preparada pela oxidação do monômero (anilina – $C_6H_5NH_2$) em meio ácido. O mecanismo de sua formação né apresentado na figura 1.1.4 [25a]. A PANI pode ser facilmente encontrada em três formas: (i) totalmente reduzida (leucoesmeraldina) (Fig. 1.1.5), (ii) totalmente oxidada (pernigranilina) (Fig. 1.1.6) e (iii) na forma mais estável que apresenta o mesmo número de grupos reduzidos e oxidados (esmeraldina) (Fig. 1.1.7).

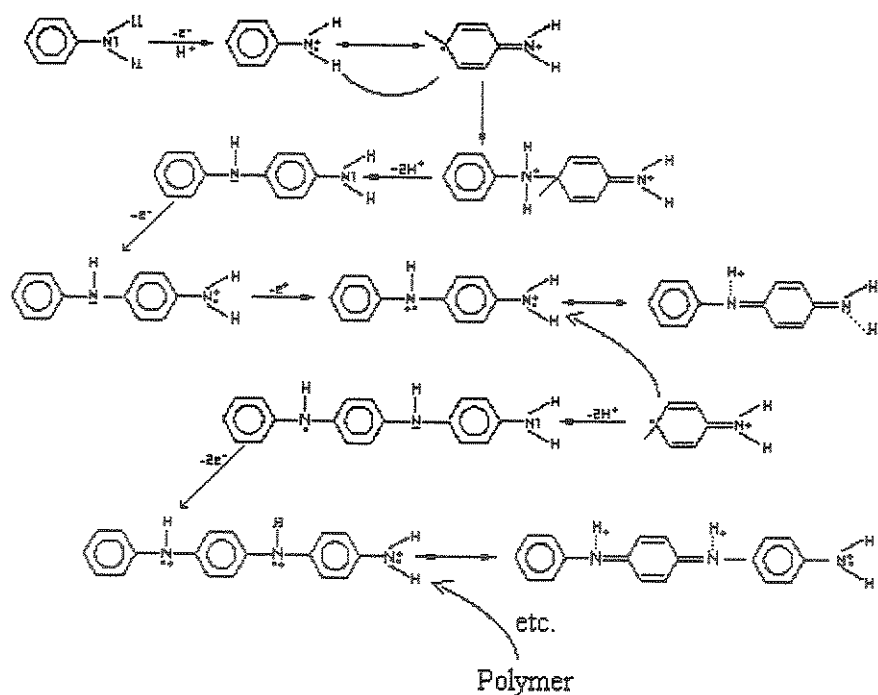


Fig. 1.1.4 - Mecanismo de formação da polianilina condutora.

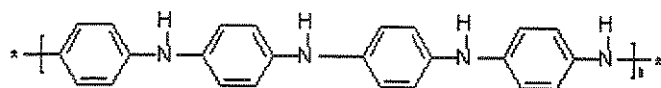


Fig. 1.1.5 - Leucoesmeraldina

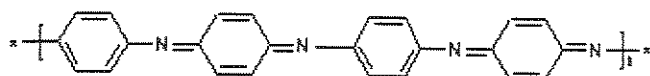


Fig. 1.1.6 - Pernigranilina

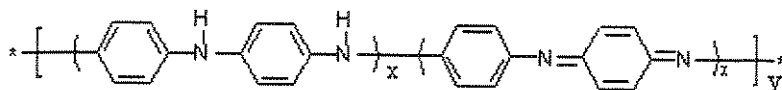


Fig. 1.1.7 - Esmeraldina

Estas três formas são isolantes, contudo, a forma esmeraldina pode reagir em meio ácido (p. ex. HCl) e formar seu sal correspondente (sal esmeraldina) através de uma reação de protonação que ocorre preferencialmente nos átomos -N= (Fig. 1.1.8) e esta reação provoca um aumento na condutividade da polianilina.

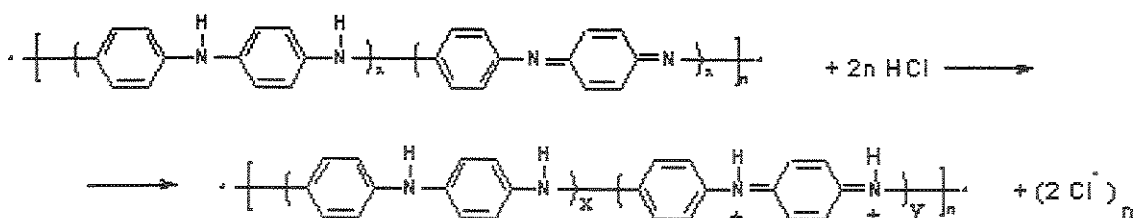


Fig. 1.1.8 - Formação do sal esmeraldina.

Nota-se assim, que um mecanismo de dopagem descrito para um tipo de polímero realmente não serve para todos os demais, e acredita-se que no caso da PANI, o aumento na condutividade seja devido à formação de uma estrutura π -delocalizada altamente simétrica no sal esmeraldina, e que este sistema é energeticamente favorecido quando existe uma distribuição aleatória dos anéis quinóides e benzenóides [25b].

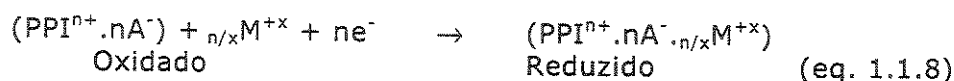
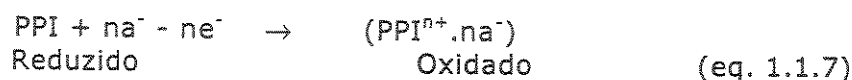
O mecanismo de dopagem em polímeros condutores é ainda intensamente investigado uma vez que muitas das aplicações destes polímeros dependem dos mecanismos de transporte que ocorrem durante os processos redox. Diferentes técnicas são utilizadas para se desvendar tais mecanismos de transporte, como cronoamperometria, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, microbalança de cristal de quartzo e efeito miragem [24,26-28].

1.1.3 - Obtenção eletroquímica e aplicações de compósitos Metal-Polímero condutor

Materiais compósitos, formados por metais e polímeros condutores têm apresentado grande aplicabilidade em diversas áreas de interesse tecnológico e científico, como por exemplo, em catálise heterogênea, meio ambiente, microeletrônica e magnetismo [29-33]. Estes materiais apresentam também um forte apelo na área de nanotecnologia pois através do método eletroquímico de síntese, pode-se obter de forma não muito complicada, nanopartículas metálicas inseridas em filmes finos de polímeros condutores [31].

A inserção eletroquímica de metais em polímeros condutores é diretamente ligada ao tipo de ânion dopante utilizado. Neste sentido, o PPI tem sido um dos polímeros mais investigados e diversos estudos mostram que, dependendo do tipo de íon dopante utilizado, são envolvidos diferentes mecanismos de transporte

iônico [28-29]. Quando a polimerização do PPI é realizada em presença de íons inorgânicos de baixo peso molecular (a^-), como ClO_4^- ou Cl^- , os mecanismos de transporte que ocorrem durante os processos redox envolvem o movimento de ânions para dentro e para fora da cadeia polimérica, a fim de se manter o balanço de cargas (eq. 1.1.7, [29]). Porém, quando a polimerização do PPI é feita em presença de ânions de alta massa molar (A^-), como por exemplo em presença de compostos anfifílicos tais como o dodecilsulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), ou o dodecil benzenosulfonato de sódio ($(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), tais ânions não possuem mobilidade suficiente para entrar e sair da cadeia polimérica, e assim, o balanço de cargas passa a ser feito também pelo movimento de cátions (M^{+x}) para dentro e para fora da cadeia polimérica (eq. 1.1.8, [29]).



Neste último caso, o polímero passa a se comportar como uma membrana trocadora de cátions [34]. Pode-se então produzir matrizes poliméricas com partículas metálicas quimicamente incorporadas polarizando-se negativamente uma membrana trocadora de cátions em presença de íons metálicos. Este método tem sido aplicado para a produção de diversas combinações de compósitos como Cu em politiofeno [35,36], Pt, Cu e Ni em polipirrol (PPI) [34,37], Au em polianilina e polipirrol [30] entre outros [31-33, 39-40].

O desempenho destes materiais como catalisadores, sensores ou dispositivos magnéticos depende fortemente da interação existente entre o polímero e o metal e de sua estrutura cristalina. Desta forma, o controle das propriedades destes materiais necessita da caracterização de suas propriedades eletrônicas e estruturais desde os estágios iniciais do processo até a formação de agregados na matriz.

Existe uma grande controvérsia na literatura quanto ao tipo de interação existente entre o metal e o polímero. Alguns trabalhos identificaram a formação de um complexo Cu(I)-PPI onde uma ligação Cu-N é formada em compósitos a base de cobre e PPI e cobre e PANI [41,42]. Outros estudos afirmam que o cobre não se liga ao PPI [43], e alguns autores sugerem que para haver esta interação, o polímero necessita ser funcionalizado com algum grupo quelante [44].

Estudos realizados sobre a incorporação de Au sugerem a formação de um complexo Au(I)-PPI e Au(III)-PPI [35a]. Os resultados obtidos sobre a incorporação de Au em PANI sugerem que a interação metal-polímero ocorre através de interações com o nitrogênio (Au-N) [35b].

A maioria dos estudos utiliza técnicas eletroquímicas e espectroscópicas como UV-vis, fotoemissão (XPS), micro Raman, RMN- ^{13}C , absorção e difração de raios-X [39, 41, 42]. Existem poucos trabalhos na literatura que utilizam a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) para caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas deste tipo de material. No entanto, esta técnica é de alta seletividade atômica e permite a obtenção de informações a respeito da estrutura eletrônica e cristalográfica de um átomo selecionado em uma matriz [45]. Trata-se assim, de uma ferramenta muito poderosa na caracterização de materiais. No caso específico do estudo destes compósitos, onde deseja-se compreender o mecanismo de incorporação do metal na matriz polimérica, o uso desta técnica é muito adequado pois espera-se que ocorram mudanças na estrutura eletrônica dos elementos químicos que compõem estes materiais, uma vez que os mesmos são resultantes da combinação de elementos de naturezas muito diferentes. Além do mais, a formação de uma ligação química é facilmente detectada por XAS pois esta técnica é sensível à densidade de estados vazios.

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático em compósitos de Cu/PPI, Co/PPI e Co/PANI utilizando técnicas de XAS nas bordas K do Cu e Co para caracterizar os diferentes estágios do processo de inserção dos metais. Estudos feitos nas bordas K do O e N permitiram verificar o tipo de interação formada entre o metal e o polímero e medidas nas bordas $L_{2,3}$ dos metais foram realizadas para investigar os efeitos da exposição das amostras ao ar.

Serão apresentados a seguir os princípios da técnica de XAS, em seguida a parte experimental, e depois a apresentação dos resultados. Foram também realizadas medidas adicionais que representam a primeira avaliação das propriedades magnéticas do sistema Co/PPI e medidas de RBS que forneceram informações sobre a composição do filme.

1.2 – Espectroscopia de Absorção de raios-X

1.2.1 – Absorção de raios-X

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer de diferentes formas, entre elas a absorção fotoelétrica e o espalhamento Thomson e em mais altas energias, o espalhamento Compton, a criação de pares elétron-pósitron e a absorção nuclear. Todos estes processos são fortemente dependentes da energia dos fótons incidentes como pode ser observado na figura 2.1. Na faixa de raios-X, o efeito fotoelétrico é predominante, sendo 3 ordens de grandeza maior que o espalhamento Thomson e Compton. O espalhamento de raios-X pela amostra se torna importante no caso de amostras diluídas (concentração menor que 1 %).

O processo de absorção pode ocorrer de diferentes formas, dependendo da faixa de energia da radiação incidente. Radiações na faixa do infra-vermelho ($\sim 10^{-3}$ - ~ 5 eV) produzem excitações roto-vibracionais, radiações na faixa do ultra-violeta e visível (~ 5 - $\sim 10^2$ eV) produzem excitações na banda de valência e os raios-X ($\sim 10^2$ - $\sim 10^6$ eV) produzem excitações de nível profundo que são predominantemente fenômenos de absorção fotoelétrica.

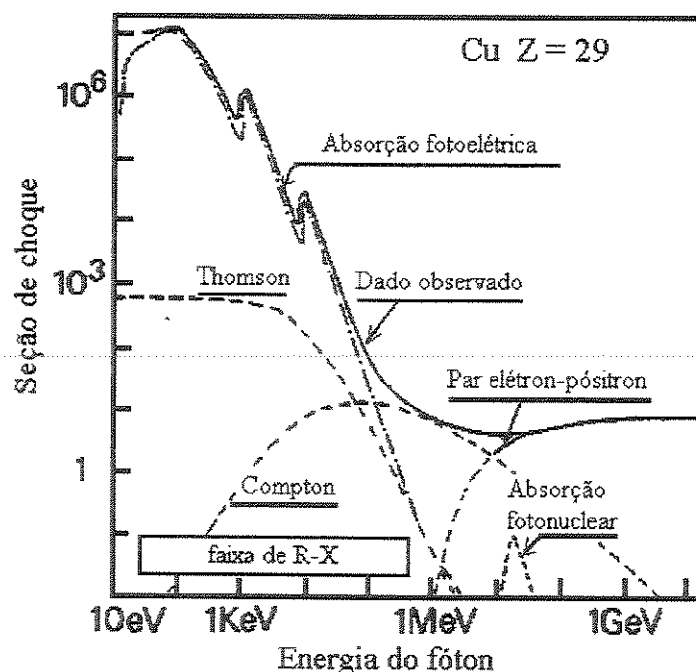


Fig. 1.2.1 – Seção de choque relativa aos diferentes fenômenos de interação fóton-matéria.

Podem ser observadas sucessivas discontinuidades na curva da absorção fotoelétrica da figura 1.2.1 que são denominadas bordas K, L, M... (da mais alta para mais baixa energia) e correspondem respectivamente a transições de elétrons dos níveis $n = 1, 2, 3 \dots$ [45-47]. O espectro de absorção de raios-X é obtido fazendo-se uma varredura em energia utilizando um feixe monocromático.

Quando a energia do fóton incidente é igual à energia de ligação de um elétron de nível profundo ($E_0 = h\nu_0$), ocorre uma transição deste elétron para os primeiros níveis desocupados. Em energias maiores que a energia de ligação do elétron, o fotoelétron criado é ejetado para níveis do contínuo.

A energia de ligação de um nível profundo é específica para cada elemento, por esta razão, a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), é altamente seletiva ao elemento sondado. A figura 1.2.2 ilustra o processo de absorção (a) e os processos de relaxação (b, c e d) que podem ocorrer ao se incidir fótons de raios-X em uma amostra.

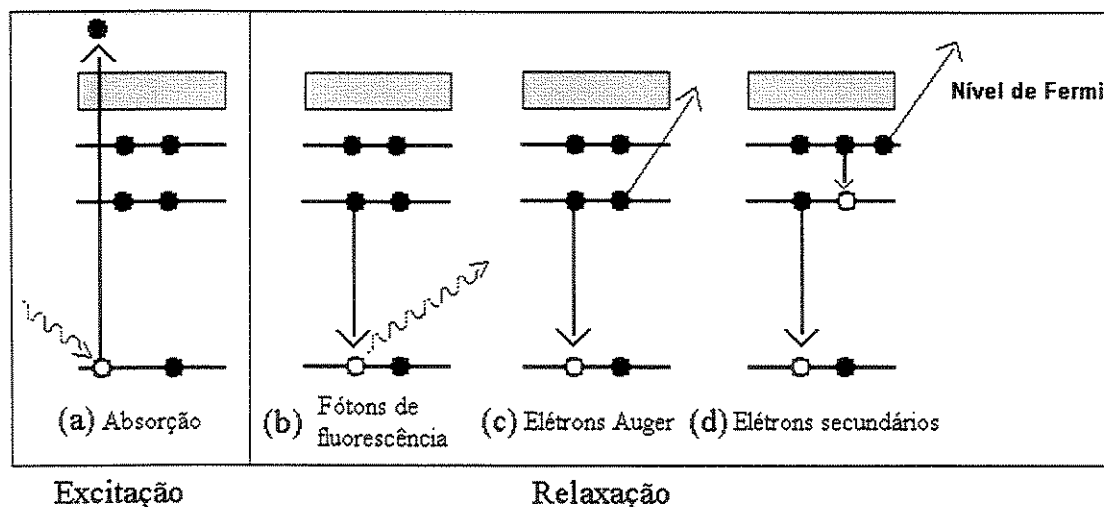


Fig. 1.2.2 – Processos de excitação (a) e relaxação (b-d) na interação fóton-matéria.

Assim, para se obter um espectro de XAS, necessita-se de uma fonte de raios-X sintonizável em energia. Esta técnica não necessita que a amostra apresente uma ordem cristalina de longo alcance, ou seja, ela é aplicável tanto a materiais sólidos cristalinos como a materiais amorfos e líquidos.

Com esta técnica, diferentes informações são obtidas a respeito do átomo selecionado, tais como: (i) o estado de oxidação; (ii) a simetria do arranjo atômico

local; (iii) a densidade parcial de estados vazios; (iv) a natureza dos átomos vizinhos; (v) o número de coordenação; e (vi) a distância entre o átomo absorvedor e os seus vizinhos [46].

O espectro de absorção de raios-X é normalmente dividido em duas regiões principais: (i) a região de XANES do inglês - "X-Ray Absorption Near Edge Structure", na faixa de alguns eletrons-volt (até cerca de 50 eV) acima da borda de absorção; e (ii) a região de EXAFS - "Extended X-Ray Absorption Fine Structure" na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção (Fig. 1.2.3).

O espectro de XANES compreende a região do espectro onde o comprimento de onda do fotoelétron criado no processo de absorção é muito maior que as distâncias interatômicas e o seu livre caminho médio é grande o suficiente para que possam ocorrer múltiplos espalhamentos antes que ele retorne ao átomo.

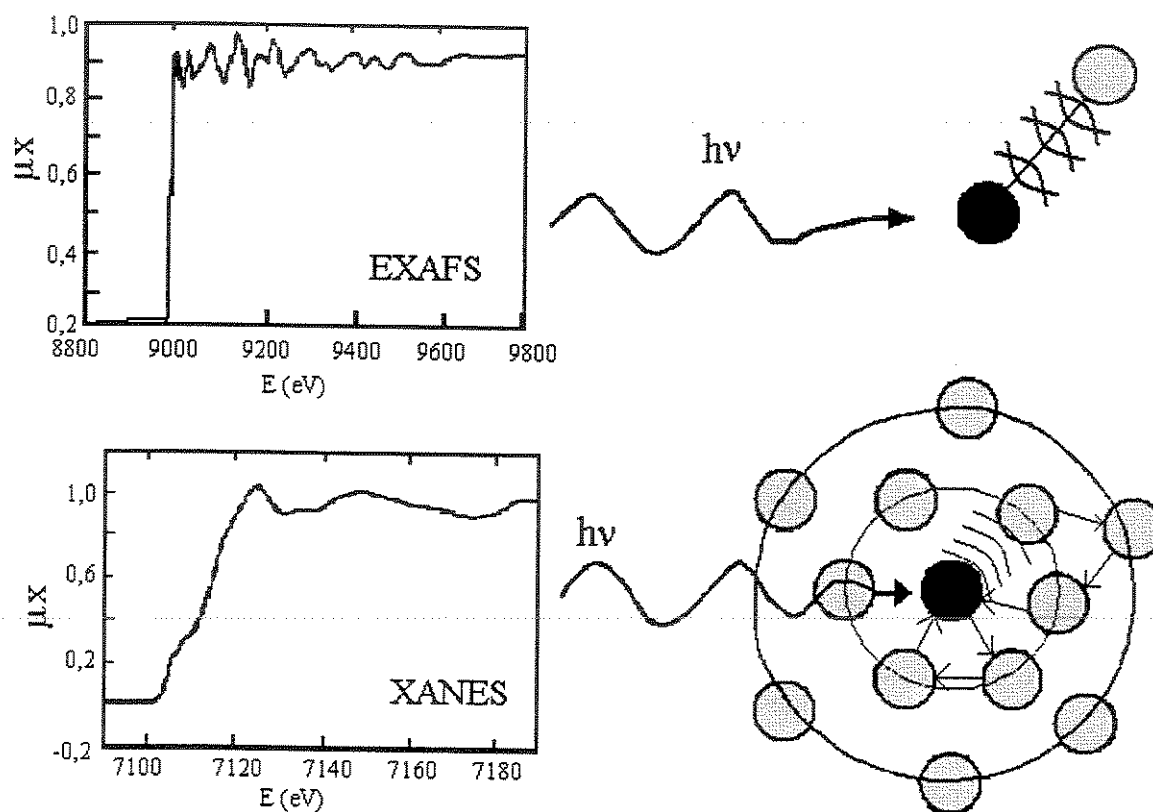


Fig. 1.2.3 – Espectros EXAFS (espalhamento simples) e XANES (espalhamento múltiplo) com os respectivos esquemas de espalhamento simples e múltiplo (preto = átomo absorvedor e cinza = átomo espalhador)

As regiões de XANES e EXAFS podem ser diferenciadas pelo tipo de espalhamento sofrido pelo fotoelétron. A figura 1.2.4 apresenta a curva universal do livre caminho médio (λ) dos elétrons em função de sua energia cinética [48].

O fenômeno de espalhamento múltiplo confere ao XANES, sensibilidade aos detalhes do arranjo espacial dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor, como as orientações relativas de um átomo em relação ao outro ou o ângulo entre eles. Além disso, mudanças na distribuição de cargas ao redor do átomo central em diferentes ambientes químicos podem alterar as energias de ligação nos níveis profundos e assim provocar um deslocamento na posição em energia da borda de absorção. Dessa forma, o espectro de XANES pode fornecer informações eletrônicas, como o estado de oxidação e a densidade dos estados desocupados e também descrever a simetria do sítio cristalino do átomo absorvedor.

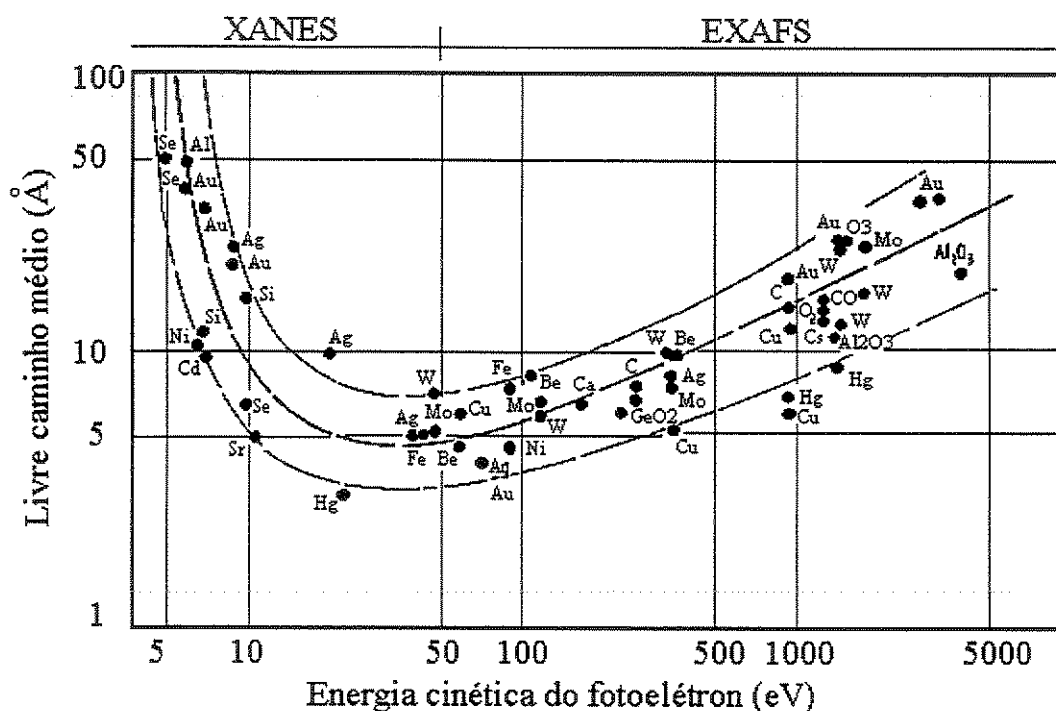


Fig. 1.2.4 – Comportamento universal do livre caminho médio (λ).

Com relação ao espectro de EXAFS, o livre caminho médio dos fotoelétrons nessa região é da ordem das distâncias interatômicas e numa aproximação, considera-se apenas o envolvimento de dois átomos (um absorvedor e outro retroespalhador), num espalhamento simples. Através de um

modelamento matemático que descreve a parte oscilatória do sinal de EXAFS, podem ser obtidas informações quantitativas a respeito do número de coordenação, da distância interatômica e da desordem, para um dado par absorvedor-vizinho.

1.2.2 - A equação de EXAFS

A probabilidade de um fóton de raios-X ser absorvido por um elétron de um nível profundo depende do estado inicial e do estado final do elétron, onde o estado final é o fotoelétron ejetado que pode ser considerado como uma onda esférica com comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$, onde

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (\text{eq. 1.2.1})$$

E = energia do fóton incidente e E_0 = energia da borda de absorção.

O coeficiente de absorção (μ) pode ser descrito pela regra de ouro de Fermi, em uma aproximação dipolar, para a transição de um elétron que sai de estado inicial $|i\rangle$ e chega a um estado final $|f\rangle$ da seguinte forma (eq. 1.2.2):

$$\mu \propto |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (\text{eq. 1.2.2})$$

onde $\hat{\epsilon}$ é o vetor de polarização do campo elétrico e \vec{r} é a coordenada do elétron.

Estas transições ocorrem para os primeiros níveis desocupados acima do nível de Fermi, e as regras de seleção dipolares impõem que Δl seja de ± 1 .

A figura 1.2.5 apresenta um espectro de XAS de um átomo isolado, que é o caso de um gás monoatômico.

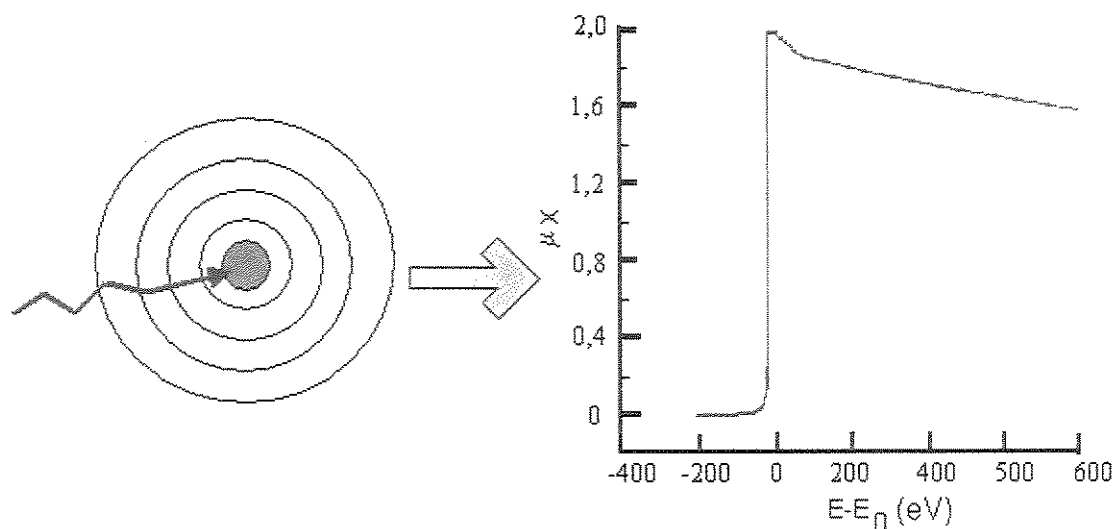


Fig. 1.2.5 – Espectro de XAS do gás Kr [49].

Em meios condensados, onde o átomo absorvedor possui vizinhos, a onda do fotoelétron que sai do absorvedor (o) é retroespalhada pelo vizinho (j) (Fig. 1.2.6), produzindo uma onda esférica que volta para o absorvedor. Considerando-se uma distância \bar{r}_j entre os centros dos átomos, a onda gerada no centro do átomo absorvedor chega ao retroespalhador com um deslocamento de fase $(k\bar{r}_j + \delta')$, onde $k\bar{r}_j$ é devido à distância \bar{r}_j e δ' é devido ao potencial (interação Coulombica) do átomo central e do espalhador.

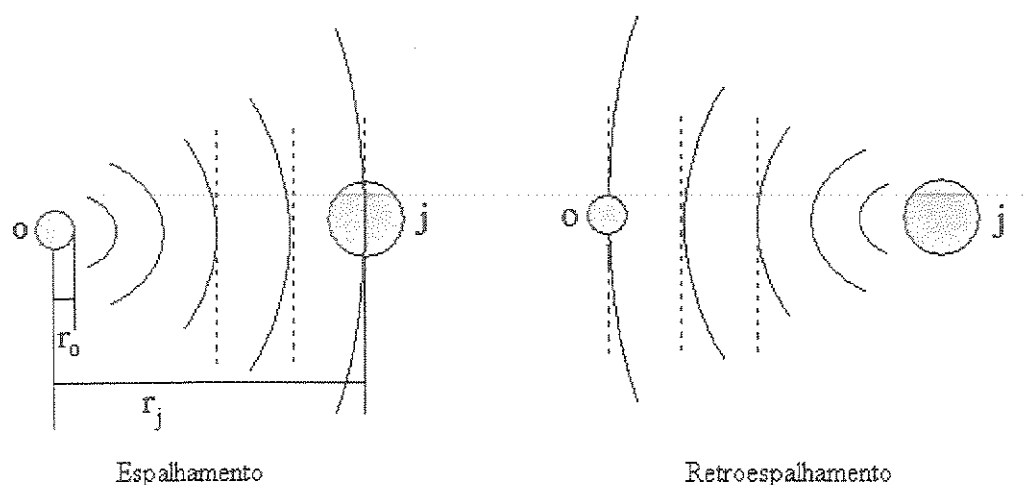


Fig. 1.2.6 – Representação esquemática do processo de retroespalhamento.

Se \vec{r}_j é muito maior que r_0 , pode-se considerar que nas proximidades do átomo retroespalhador (j), haja a propagação de uma onda plana. Esta aproximação é chamada de aproximação da onda plana ou do átomo pequeno.

Além disso, considerando-se que na região de EXAFS os espalhamentos múltiplos não são significativos, uma outra aproximação que se faz é considerar apenas um espalhamento simples onde a onda retroespalhada volta à sua origem do átomo absorvedor. Estas duas considerações, somadas à aproximação dipolar para a transição do elétron, são as hipóteses principais consideradas na descrição da equação de EXAFS que deriva da regra de ouro de Fermi.

No caso então, de átomos em meios condensados, o estado final passa a ser a soma da onda espalhada e de todas as retroespalhadas por cada um dos vizinhos. A interferência gerada pelas ondas espalhada e retroespalhadas originam as modulações no coeficiente de absorção ($\chi(E)$) observados no espectros de EXAFS. A figura 1.2.7 apresenta um espectro de XAS característico para materiais em meios condensados.

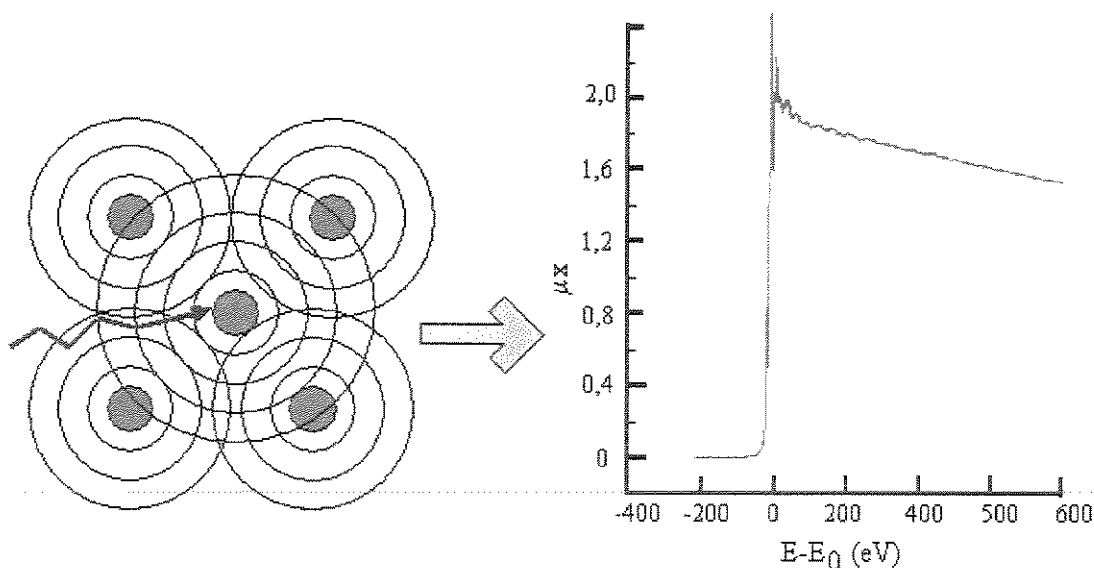


Fig. 1.2.7 – Espectro XAS de Kr adsorvido em grafite[49].

Para relacionar $\chi(E)$ aos parâmetros estruturais, é necessário converter a energia (E) para o número de onda do fotoelétron (k) através da equação 1.2.1. Essa transformação origina a função $\chi(k)$ que é descrita pela equação 1.2.3: [47]

$$x(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_0} = -\sum_i \left(\frac{N_i}{kR_i^2} \right) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} f_i(\pi, k) \sin(2kR_i + \Psi) \quad (\text{eq. 1.2.3})$$

$$\Psi = 2\delta(k) + \Phi$$

onde:

$\chi(k)$ = Sinal de EXAFS, sendo k = módulo do vetor de onda do fotoelétron,

$\Delta\mu/\mu_0$ = Parte oscilatória da absorção normalizada pela linha de base (μ_0)

N_i = Número de átomos do tipo i ,

R_i = Distância entre o átomo i e o átomo absorvedor,

σ = Fator de Debye Waller,

$\lambda(k)$ = Livre caminho médio do fotoelétron,

$f_i(\pi, k)$ = Amplitude do retro-espalhamento,

$\Psi(k)$ = Defasagem total produzida no processo de retro-espalhamento,

δ = Defasagem devida ao átomo absorvedor,

Φ = Defasagem devida ao átomo vizinho.

Nesta equação estão incluídos dois termos de amortecimento:

- Um fator que leva em conta a limitação do livre caminho médio do fotoelétron na

matéria $\left(e^{-\frac{2R}{\lambda}} \right)$.

- um fator de Debye Waller que corresponde à flutuação no valor da distância (R) devida

à desordem estrutural e a agitação térmica $\left(e^{-2\sigma^2 k^2} \right)$.

A equação 1.2.3 descreve a soma da contribuição de todos os vizinhos. Cada onda individual que contribui para o sinal total de EXAFS contém 2 conjuntos de parâmetros: um estrutural (N , R e σ) e outro atômico e eletrônico ($f(\pi, k)$, $\lambda(k)$ e Φ). Vários destes parâmetros são fortemente correlacionados e para se determinar, por exemplo, o valor de N e σ , deve-se conhecer bem a amplitude de retroespalhamento $f(\pi, k)$ do par absorvedor-espalhador, e da mesma forma, para uma determinação confiável do valor de R , deve-se conhecer a defasagem total $\Psi(k)$ produzida no processo de retroespalhamento. Os valores

de $f(\pi, k)$ e $\Psi(k)$ podem ser extraídos de espectros experimentais de compostos modelo, que possuam estruturas conhecidas ou através de cálculos teóricos.

Os parâmetros estruturais podem ser obtidos de duas formas: (i) realizando-se um ajuste diretamente sobre sinal de EXAFS, ou (ii) através da técnica da transformada de Fourier.

O ajuste direto do sinal de EXAFS envolve realizar a soma de várias ondas modelizadas através de equações empíricas baseadas na equação de EXAFS (eq. 2.3), cada qual contendo os parâmetros estruturais adequados para cada tipo de vizinho de forma que a curva resultante da somatória se ajuste ao sinal de EXAFS obtido experimentalmente.

A técnica da transformada de Fourier fornece uma função de distribuição radial onde a posição dos picos está relacionada com a distância entre o absorvedor e seus vizinhos e o tamanho dos picos, com o número e a natureza dos vizinhos. Dessa forma, pode-se realizar o ajuste apenas da camada de vizinhos de interesse.

1.2.3 - Tratamento de dados

Na análise de dados EXAFS, a primeira etapa do processo é isolar o sinal de EXAFS ($\chi(E)$) do espectro bruto. Para tanto, deve-se extrair a linha de base, simular a absorção atômica, e através da equação 1.2.4 obter o sinal de ($\chi(E)$) (Fig. 1.2.8).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_{\alpha}(E)}{\mu_{\alpha}(E) - \mu_0(E)} \quad (\text{eq. 1.2.4})$$

onde $\mu_0(E)$ é uma extrapolação da pré-borda e representa a absorção pelos elétrons do átomo absorvedor em outras camadas somada à absorção dos outros elementos da matriz, e $\mu_{\alpha}(E)$ é a absorção do átomo isolado.

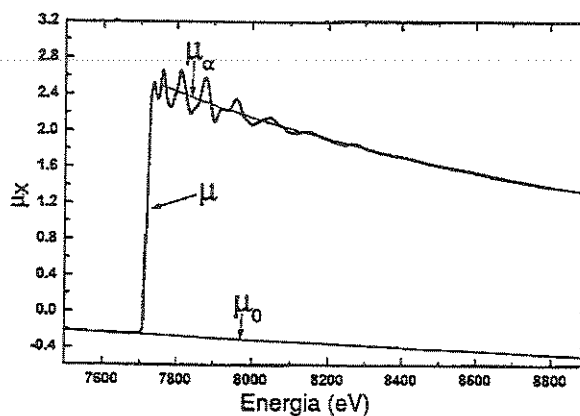


Fig. 1.2.8 - Extração das oscilações EXAFS em $\chi(k)$

A próxima etapa é converter a dependência de χ em função da energia ($\chi(E)$) para o módulo do vetor de onda do fotoelétron ($\chi(k)$) segundo a equação 1.2.5:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar}} \quad (\text{eq. 1.2.5})$$

onde E = energia do fóton incidente e E_0 = energia da borda de absorção (como descrito através da eq. 1.2.1). A obtenção do valor de E_0 é normalmente feito determinando-se o primeiro ponto de inflexão na borda de absorção. Como o valor de E_0 pode ser considerado como um dos parâmetros ajustáveis, seu valor não necessita ser precisamente determinado, porém, é necessário que o critério escolhido para a determinação de E_0 mantenha-se igual para que uma análise em uma série de amostras seja consistente.

Depois de realizada esta etapa, são obtidas as oscilações do sinal de EXAFS em função de k , $\chi(k)$. A figura 1.2.9 apresenta uma ilustração do processo básico de análise utilizando a técnica da transformada de Fourier. O sinal $\chi(k)$ (Fig. 1.2.9(B)), contém a contribuição de todas as camadas de vizinhos no sinal de EXAFS [52].

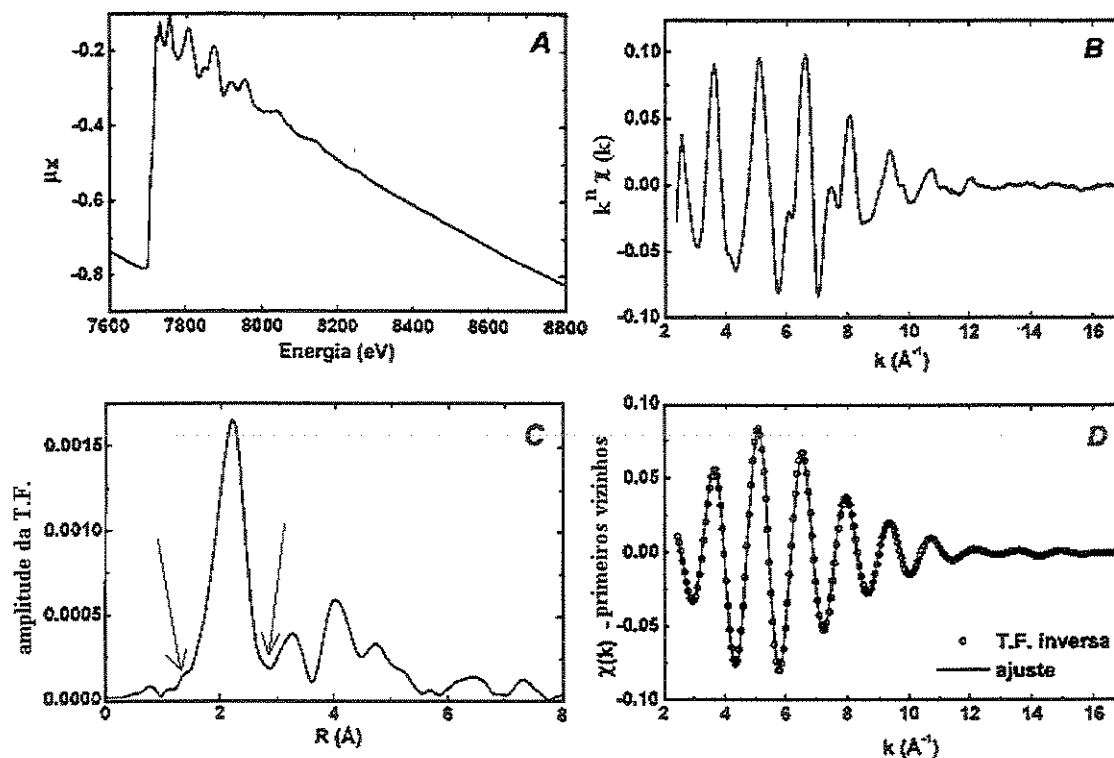


Fig. 1.2.9 - Ilustração do processo de análise. A) Espectro bruto B) Sinal EXAFS $\chi(k)$ C) Transformada de Fourier D) Ajuste da primeira camada de átomos [52].

De forma a compensar a atenuação na amplitude do sinal de EXAFS em altos valores de k , pode-se atribuir, em $\chi(k)$, um peso em k que se traduz em um fator multiplicativo na forma de $k^n\chi(k)$ onde $n = 1, 2$ ou 3 e isso aumenta a amplitude das oscilações que aparecem em altos valores de k . Esse procedimento é importante para se prevenir que oscilações de amplitudes maiores sejam muito predominantes em relação às oscilações menores na determinação das distâncias interatômicas que dependem somente da frequência do sinal e não da amplitude.

Em seguida, aplica-se uma transformada de Fourier (TF) ao sinal $k^n\chi(k)$ e obtém-se uma função de distribuição radial (Fig. 1.2.9(C)) onde pode-se dizer simplificada que os picos correspondem à contribuição de cada uma das diferentes camadas de átomos. A transformada de Fourier aplicada a uma faixa finita em k compreendida entre k_{\min} e k_{\max} fornece uma função de distribuição radial $\rho_n(r')$ no espaço r (eq. 1.2.6).

$$\rho_n(r') = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{\max}}^{k_{\min}} w(k) k^n \chi(k) e^{i2kr'} dk \quad (\text{eq. 1.2.6})$$

onde a função $w(k)$, (eq. 2.7) incluída na transformada de Fourier seleciona a faixa em k onde será aplicada a transformada de Fourier.

$$w(k) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos 2\pi \left(\frac{k - k_{\min}}{k_{\max} - k_{\min}} \right) \right] \quad (\text{eq. 2.7})$$

ou seja, onde $k = k_{\min}$ e k_{\max} , $w(k) = 0$. Isto significa que esta função $w(k)$, denominada janela de apodização atribui valores iguais a zero ($w(k) = 0$) em k_{\min} e k_{\max} . Como a janela causa um alisamento do sinal $k^n\chi(k)$, a utilização de uma janela quadrada minimiza o alisamento excessivo dos dados nas extremidades. Quando se deseja eliminar efeitos de ruído, pode-se utilizar uma janela em forma de sino, como é o caso da gaussiana (Fig. 1.2.10).

Em seguida, escolhe-se na TF (Fig. 1.2.9 (C)) o pico correspondente à camada de átomos que se deseja analisar e aplica-se a este pico, uma nova transformada de Fourier, que fornecerá o sinal EXAFS ($\chi(k)$) referente à camada de vizinhos escolhida (Fig. 1.2.9(D)).

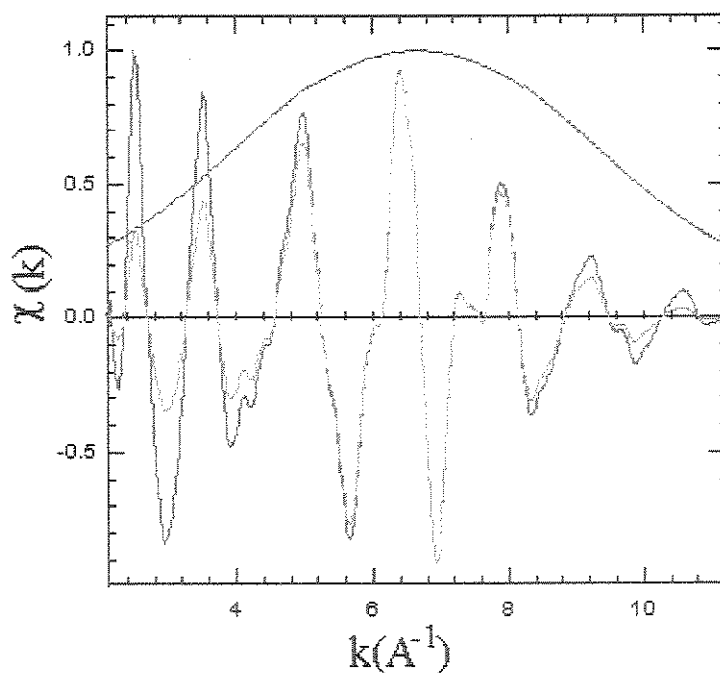


Fig. 1.2.10 – Utilização da função Bessel como janela de apodização.

A obtenção dos parâmetros estruturais (N , R , σ) é feita através do ajuste deste sinal com uma função teórica que utiliza os parâmetros atômicos da equação 1.2.3 (λ , $f(k)$, $\delta(k)$). A precisão dos parâmetros obtida nestes ajustes é de 10% no número de vizinhos, de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ na distância e de 20% no fator de Debye -Waller (σ^2).

1.2.4 - Aspectos experimentais

As medidas de XAS necessitam de uma fonte de raios-X sintonizável em energia. A fonte normalmente utilizada é a da radiação síncrotron, mas em alguns casos existe a possibilidade de se utilizar o espectro contínuo das fontes de raios-X convencionais [45,50].

As linhas de luz em instalações de síncrotron equipadas para medidas de XAS utilizam basicamente como componentes óticos, espelhos, fendas e monocromador. Os espelhos são utilizados para colimação do feixe e assim oferecer melhor resolução sem prejudicar a intensidade, mas é um componente

ótico que nem sempre é utilizado. As fendas também são utilizadas para delimitar o tamanho do feixe, mas nesse caso, há uma diminuição da intensidade. A monocromatização do feixe branco é feita através de monocromadores como o duplo cristal, ou o *channel cut*[45,51]. A energia dos fótons monocromáticos é selecionada em função do ângulo de incidência (θ) do feixe de elétrons sobre a no monocromador:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq. 1.2.8})$$

onde λ = comprimento de onda e d = espaçamento interplanar

Os monocromadores utilizam diferentes planos de reflexão, dependendo da faixa de energia que se deseja, como por exemplo, Si (111) cujo $d = 3,136 \text{ \AA}$ ou Si (220) cujo $d = 1,920 \text{ \AA}$.

Diferentes tipos de detetores podem ser utilizados, dependendo do tipo de medida realizada. A figura 1.2.11 mostra esquemas de medidas em transmissão, fluorescência e detecção de elétrons. Em uma medida por transmissão, quando um feixe atravessa uma amostra de espessura x , a diminuição da intensidade do feixe é dada pela equação 1.2.9:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{eq. 1.2.9})$$

Onde I = Intensidade do feixe transmitido e I_0 = intensidade do feixe incidente. Assim,

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{eq. 1.2.10})$$

As medidas de transmissão são as mais simples, mas exigem que a amostra seja fina e homogênea, para que o sinal do feixe transmitido seja de boa qualidade. Quando as amostras são muito diluídas (da ordem de dezenas de ppm), deve-se utilizar o modo de detecção por fluorescência e no caso de amostras depositadas em substratos que impeçam as medidas por transmissão, deve-se utilizar medidas por detecção de elétrons.

Nas medidas por fluorescência e elétrons, o sinal coletado é referente a fenômenos proporcionais ao da absorção e nesses casos, $\mu x = I/I_0$.

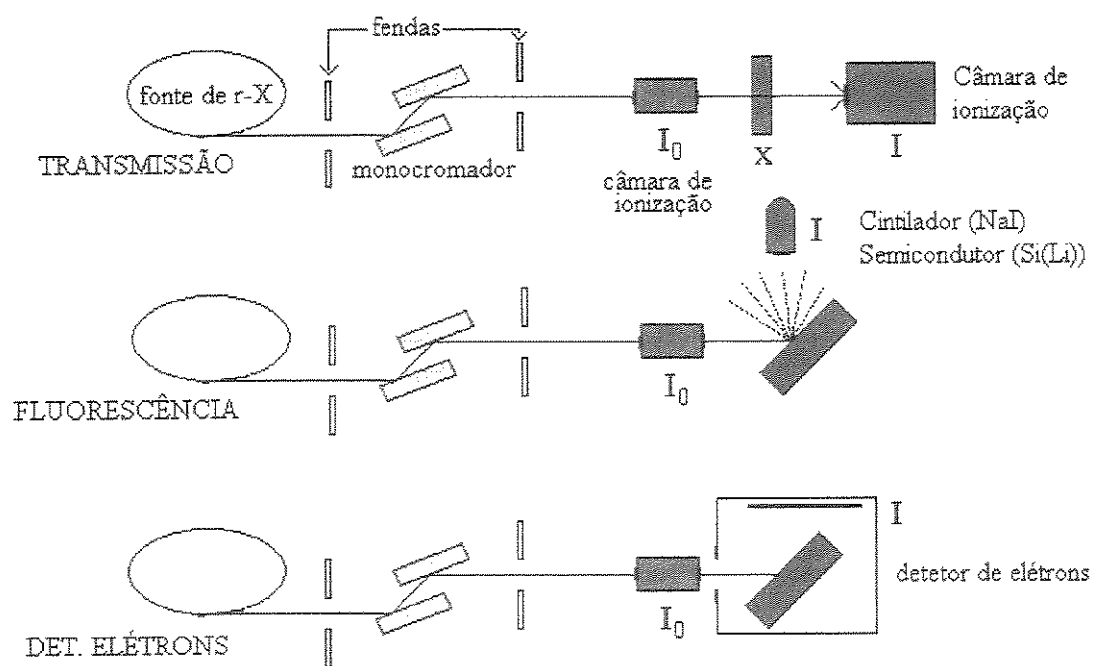


Fig. 1.2.11 – Modos de detecção em medidas de XAS.

CAPÍTULO 2 – Objetivos do trabalho

Atualmente, os compósitos metal-polímero condutor têm despertado muito interesse, direcionado tanto para aspectos tecnológicos quanto para o desvendamento da ciência básica relacionada. Da mesma forma, dentro dos objetivos deste trabalho, encontrava-se tanto a busca de novos materiais com potenciais aplicações práticas, quanto a elucidação dos processos envolvidos na formação destes compósitos e caracterização da interação existente entre o metal e o polímero.

Este estudo iniciou-se com a síntese e a caracterização das propriedades eletrônicas e estruturais de Cu/PPI, e depois, como tínhamos o interesse de obter materiais com propriedades magnéticas, passamos a estudar o sistema Co/PPI. Em função dos resultados obtidos, passamos posteriormente ao estudo de Co em PANI.

O estudo da inserção dos metais no polímero foi realizado através de medidas de espectroscopia de absorção de raios-X (XANES&EXAFS) nas bordas K do Cu e do Co. Para tanto foi necessário desenvolver uma célula eletroquímica que permite sintetizar os materiais compósitos e realizar as medidas de XAS *in situ*. Toda a caracterização eletroquímica das condições de síntese para a obtenção dos compósitos foi também realizada com esta célula.

A caracterização do tipo de interação química formada entre o metal e o polímero condutor foi estudada por medidas de XANES nas bordas K do N e do O. Medidas obtidas nas bordas $L_{2,3}$ do Cu e do Co nos permitiram avaliar o efeito da exposição das amostras à atmosfera ambiente.

A morfologia dos compósitos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura.

A composição dos filmes foi obtida por Retroespalhamento Rutherford (RBS).

A avaliação do comportamento magnético das amostras Co/PPI foi realizada por medidas de magnetização *in-situ* utilizando um magnetômetro de campo alternado.

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos experimentais

3.1 – Síntese eletroquímica

O procedimento eletroquímico de obtenção dos compósitos foi baseado em trabalhos previamente publicados [34-37]. As soluções foram preparadas com água deionizada Milli-Q/Millipore e o pirrol foi destilado imediatamente antes do uso. As soluções utilizadas para a preparação dos diferentes compósitos (Cu/PPI (polipirrol), Co/PPI e Co/PANI (polianilina)) são descritas a seguir:

-Cu/PPI: CuSO_4 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Puratronic 99,999%), SDS- $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na})$ $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Mallinckrodt, 95%), H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Carlo Erba, 96%) e pirrol $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Alfa Aesar, 98%)

-Co/PPI: CoSO_4 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Puratronic, 99,999%), SDS $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Mallinckrodt, 95%), H_3BO_3 $0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Synth, 95%) e pirrol $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Alfa Aesar, 98%)

-Co/PANI: CoSO_4 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Puratronic, 99,999%), SDS $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Mallinckrodt, 95%), H_3BO_3 $0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Synth, 95%) e anilina $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Alfa Aesar, 99%).

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando-se um potenciostato EG&G PAR 273A, interfaceado com um PC. O eletrodo de trabalho (disco de carbono vítreo - Goodfellow, 99,99%, $\phi = 10 \text{ mm}$, espessura = 2 mm), foi polarizado utilizando-se um fio de platina como contra eletrodo e o seu potencial foi medido através de um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

As reações de polimerização foram feitas no modo potenciostático. Na síntese dos filmes de polipirrol, polarizou-se o eletrodo de trabalho em +0,9 V e na síntese dos filmes de polianilina polarizou-se em +1,0 V. Estes potenciais foram escolhidos em função do pico de oxidação dos monômeros, tomando-se o cuidado de não causar uma superoxidação no filme polimérico. Os tempos de oxidação do polímero foram de 200 segundos para a preparação dos compósitos de cobalto e de 600 segundos para a preparação dos compósitos de cobre. A espessura dos filmes poliméricos obtidos em 200 segundos foi de cerca de 0,3 μm e os obtidos em 600 segundos de cerca de 0,4 μm . O cálculo das massas de PPI depositadas foram realizadas através da carga de polimerização obtida através da curva de cronoamperometria ($I \times t$), aplicando-se a equação 3.1 [28(a)]:

$$Q = \frac{7nF}{3} \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde Q = Carga total, n = números de mols, F = Constante de Faraday.

Para o cálculo da espessura, foram considerados os seguintes parâmetros: (i) massa molar do pirrol = 65 g. mol^{-1} e (ii) densidade = 1,5 g. cm^{-1} [28 (b)].

Após a obtenção dos filmes poliméricos, polarizou-se o eletrodo de trabalho em diferentes potenciais de redução do metal, a fim de se produzir os compósitos metal/polímero. Os tempos de redução do metal foram variados, dependendo do tipo de caracterização realizado. Nas caracterizações de medidas *in situ*, a polarização foi mantida durante todo o tempo de medida. Para a preparação de amostras para caracterizações de medidas ex-situ, a redução do metal foi feita por 600 segundos para os compósitos de Cu/PPI e por 200 segundos para os compósitos de Co/PPI e Co/PANI. Os potenciais de redução dos metais foram escolhidos conforme resposta voltamétrica dos metais sobre os filmes poliméricos, conforme será apresentado no capítulo dos resultados e discussões.

3.2 - A célula eletroquímica para medidas de XAS *in situ*

Para a realização das medidas de XAS *in situ* foi necessário desenvolver uma célula eletroquímica projetada de forma que se cumprisse os requisitos necessários tanto da parte eletroquímica como da parte de ótica de raios-X. Alguns aspectos são citados a seguir:

1. A geometria dos eletrodos deve assegurar uma distribuição uniforme da densidade de corrente e do potencial sobre o eletrodo de trabalho; a queda ohmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho deve ser a menor possível;
2. Os eletrodos devem ser removíveis para limpeza;
3. A janela da célula deve ser transparente aos raios-X, impermeável e resistente à corrosão;
4. O caminho ótico percorrido pelo feixe incidente no eletrodo através da célula até sua chegada ao detetor deve ser minimizado para assegurar pequena absorção dos raios-X pelo eletrólito;
5. A célula deve permitir sua instalação sobre um goniômetro de forma a viabilizar o alinhamento do eletrodo para otimização do sinal emitido pela amostra.

A célula eletroquímica, construída em Teflon, é apresentada na figura 3.1.

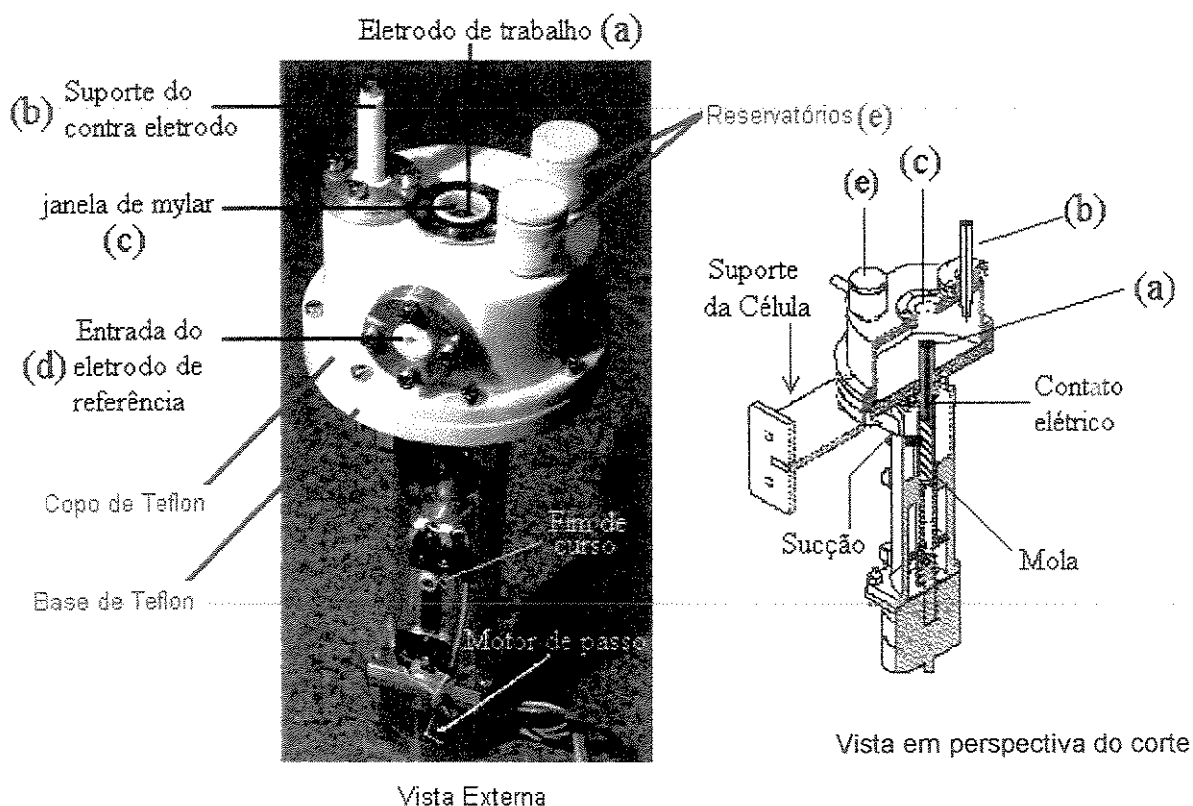


Fig 3.1 – Célula eletroquímica construída para as medidas de XAS in situ. O desenho técnico completo da célula, está apresentado no ANEXO 1.

A célula é constituída por uma base em Teflon e um copo superior que apresenta uma janela de mylar (Fig 3.1 (c) – vista externa e interna). O copo é parafusado à base, onde é preso o eletrodo de trabalho (Fig. 3.1 (a) – vista externa e interna), que foi preso ao suporte por sucção. Através de uma mola de inox tensionada garantiu-se o seu contato elétrico (conforme identificação da vista interna na Fig. 3.1). O motor de passo permitiu o posicionamento do eletrodo de trabalho bem rente à janela de mylar no momento das medidas de XAS e um fim de curso foi utilizado como recurso de segurança para impedir que o eletrodo de trabalho rompesse a janela.

O contra eletrodo e de referência são fixados no copo superior (Fig. 3.1 (b (vista externa e interna) e d (vista externa)) e os reservatórios (Fig. 3.1 e (vista externa e interna) foram utilizados para o preenchimento da solução. A capacidade da célula é de 250 ml, trabalha somente à temperatura ambiente e permite medidas de XAS apenas por fluorescência.

3.3 – Medidas de XAS

3.3.1 – Medidas de XAS *in situ* – linha XAS-LNLS

As medidas de XAS *in situ* nas bordas do Cu e Co foram realizadas na linha de XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [53], utilizando a célula eletroquímica apresentada. Esta linha possui dois monocromadores sulcados ("channel cut") de cristais de Si (111) e (220) operando na faixa de energia de 2,5 a 25 eV. O tamanho do feixe é delimitado por meio de fendas localizada antes e após os monocromadores. Nas medidas obtidas neste trabalho, foram utilizadas fendas verticais de 0,50 mm nos espectros da borda K do Cu que forneceram uma resolução em energia de 2,7 eV e fendas de 0,44 mm que forneceram uma resolução de 2,0 eV na borda K do Co. A figura 3.2 mostra um esquema ilustrativo das medidas de XAS *in situ* na linha de XAS do LNLS.

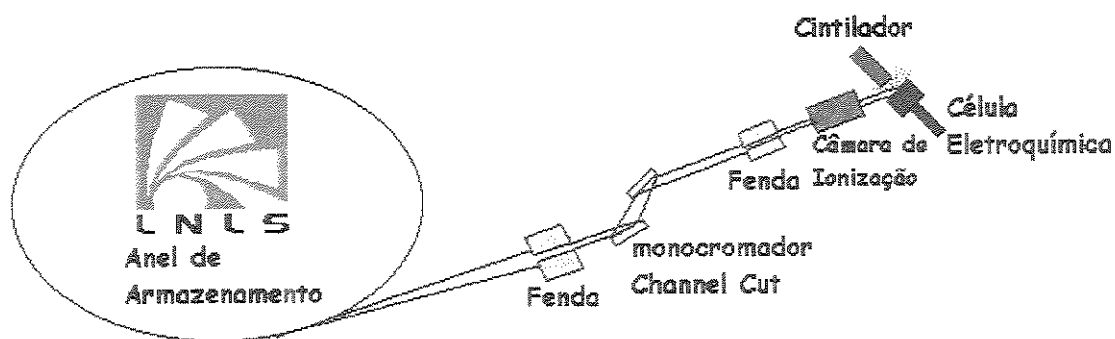


Fig 3.2 –Medidas de XAS *in situ* na linha de XAS do LNLS.

Foram utilizados como detetores uma câmara de ionização para monitoração da intensidade do feixe incidente e um cintilador de NaI que foi posicionado verticalmente sobre o eletrodo de trabalho e detectou os fótons de fluorescência emitidos pela amostra. Um goniômetro e um translador XY permitiram o alinhamento da célula, sendo que superfície do eletrodo de trabalho foi posicionada em um ângulo de incidência de 10° com relação ao feixe incidente. A figura 3.3 mostra a célula eletroquímica posicionada na linha de luz.

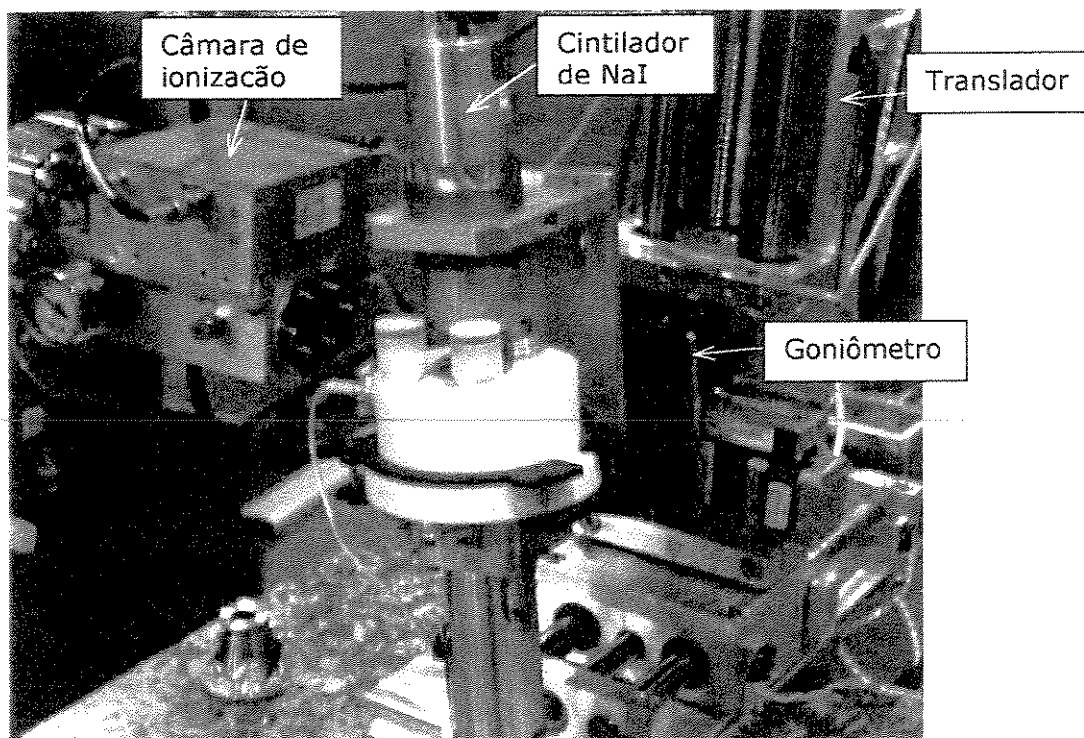


Fig. 3.3 – Célula eletroquímica durante medidas de XAS.

3.3.2 – Medida da XAS *ex situ* – linha SGM-LNLS

As medidas de XANES *ex-situ* nas bordas K do O e N e $L_{2,3}$ do Cu e Co foram realizadas na linha SGM do LNLS. Esta linha possui dois monocromadores de grade esférica, e opera na faixa de energia de 240 a 1.500 eV. A focalização do feixe, tanto na vertical como na horizontal é feita por meio de dois espelhos esféricos. Em seguida o feixe passa por uma fenda e atinge o monocromador. Na saída do monocromador há uma outra fenda que permite selecionar uma banda estreita do espectro que é refocada na amostra através de um espelho toroidal. A figura 3.4 apresenta uma ilustração esquemática dos principais componentes ópticos da linha de SGM.

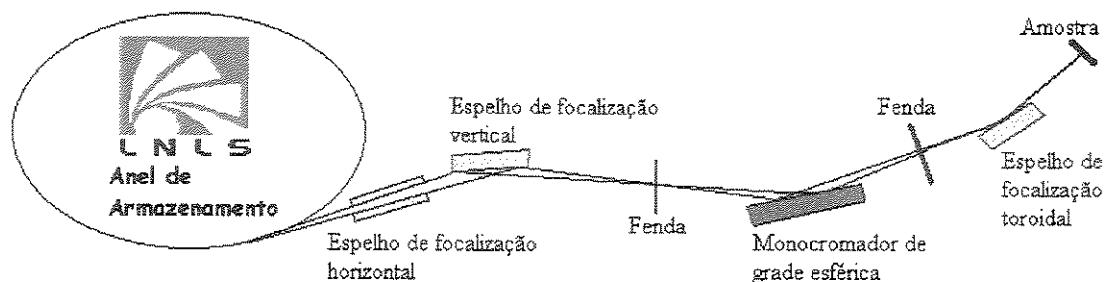


Fig. 3.4 – Vista lateral da linha SGM do LNLS.

A intensidade do feixe incidente (I_0) utilizada para a normalização dos espectros foi medida através de uma grade de ouro de transparência de 95%, posicionada a 15 cm da amostra. Os espectros foram obtidos no modo detecção de elétrons, medindo-se diretamente a corrente na amostra, através de um eletrômetro. As medidas foram feitas com a superfície da amostra em posição normal ao feixe. As dimensões do feixe eram de cerca de 1 x 1 mm na amostra e as medidas são feitas em ultra alto vácuo (10^{-8} – 10^{-9} mbar).

3.4 – Tratamento de dados de XAS

A análise dos dados de EXAFS foi realizada utilizando-se o programa WinXas [54(a)]. A linha de base foi simulada com uma função *Victoreen* e a absorção atômica com um polinômio de grau 5. A transformada de Fourier das oscilações EXAFS foi realizada com uma janela de apodização do tipo Bessel e peso em k^2 para os dados do sistema Cu/PPI e peso em k^3 para os dados dos sistemas Co/PPI e Co/PANI. Os parâmetros estruturais (N = número de vizinhos, R = distância e σ = desordem) foram

obtidos através de ajuste em mínimos quadrados, utilizando-se funções de fase e amplitude obtidos através de padrões experimentais e funções teóricas obtidas com o programa FEFF6 [55].

O cálculo da contribuição das diferentes espécies presentes nos espectros XANES das bordas $L_{2,3}$ do Cu e Co foram realizadas através de ajustes com o programa WINSPEC. A subtração da linha de base foi feita com a função *Shirley Background* e cada espectro foi ajustado com a sobreposição de funções *Losev Singlet* [54(b)].

3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV foram utilizadas para se observar a morfologia da superfície dos compósitos sintetizados. Como os filmes poliméricos e o substrato de carbono vítreo são condutores, não houve a necessidade de se metalizar as amostras. Elas foram fixadas ao porta-amostra utilizando-se fita de carbono. Estas análises foram feitas no LME-LNLS utilizando-se um microscópio de baixo vácuo SEM (JSM-5900LV), operando de 10 a 15 KV e um de emissão de campo SEM (JSM-6330F) operando em 5 KV.

3.6 – Medidas de magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização *in situ* em amostras de Co/PPI, utilizando-se um magnetômetro de força de gradiente alternado eletroquímico (EC-AGFM) do laboratório de magnetismo (LAM) do I.F.da UFRGS. Estas medidas utilizam um gradiente de campo alternado para exercer uma força sobre uma amostra magnetizada. A amostra é fixada em uma das extremidades de uma haste de vidro, e a outra extremidade é presa a um elemento piezoelétrico. A força produzida na amostra pelo gradiente de campo produz um torque no elemento piezoelétrico, que por sua vez gera uma voltagem proporcional à força exercida sobre a amostra. Esse sinal é detectado de forma sincronizada à frequência do campo gradiente e a amplitude desta voltagem é proporcional ao momento magnético da amostra [56].

No EC-AGFM, na extremidade da haste onde se fixa a amostra é colado um substrato para deposição eletroquímica e o contato elétrico é feito por um fio de cobre muito bem esticado que passa por dentro da haste. Neste trabalho, utilizou-se uma lâmina de Si (111) recoberta com uma filme de Au de 800 Å. Este substrato, que

funciona como o eletrodo de trabalho, fica imerso em uma célula eletroquímica de teflon, onde são também inseridos os eletrodos de referência e contra eletrodo [57]. A figura 3.5 apresenta uma ilustração esquemática do EC-AGFM utilizado.

O eletroímã (GMW-3470) é o elemento responsável pela magnetização da amostra e as bobinas pela geração do gradiente de campo alternado. A fonte de alimentação do eletroímã e as bobinas foram fabricadas no Instituto de Física da UFRGS e o amplificador utilizado foi do tipo lock-in (Stanford Research System – SR830 DSP).

As curvas de histerese foram feitas em sistema Co/PPI, utilizando-se o eletrólito descrito na seção 3.1. Inicialmente depositou-se um filme de PPI polarizando-se o eletrodo de trabalho em +0,9 V por 50 segundos, obtendo-se um filme de aproximadamente 0,2 μm de espessura. A redução de Co foi feita a -1,2 V nos tempos de 50 e 200 segundos. Durante as medidas de histerese, foi mantida uma polarização em um potencial de equilíbrio. Para se avaliar a influência do contra-íon nas propriedades magnéticas do composto, foram também obtidas curvas de histerese utilizando-se soluções na ausência de SDS. Os tempos de redução nesse caso foram de 7, 10, 20, 35 e 50 segundos.

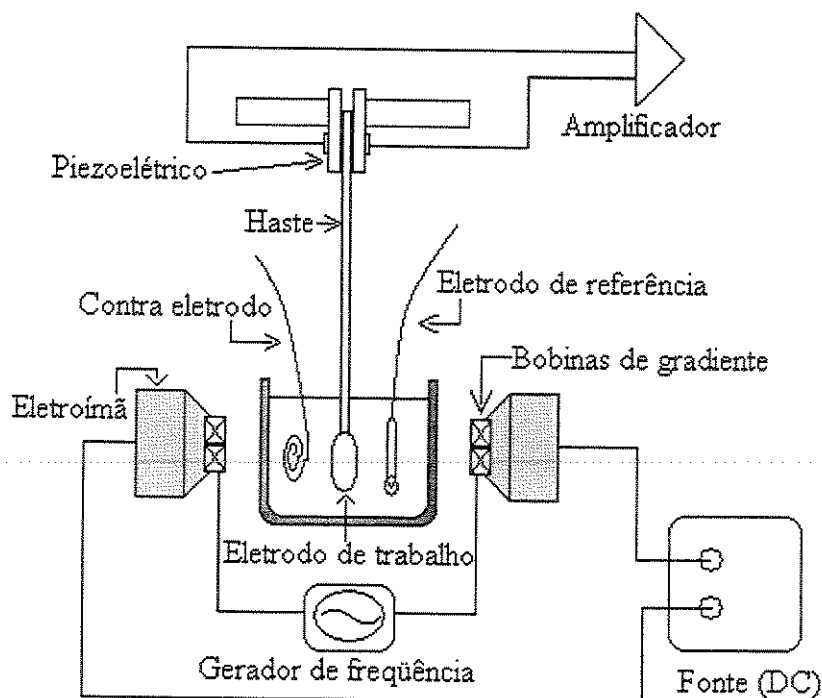


Fig. 3.5 – Ilustração esquemática do EC-AGFM.

As amostras foram magnetizadas com o eletroímã em um campo de 200 Oe e as curvas de histerese foram obtidas utilizando-se as bobinas de geração de gradiente

alternado fazendo-se uma varredura entre -4.300 a $+4.300$ Oe. A resposta magnética foi medida em volts, sendo que a amplitude desta voltagem é proporcional ao momento magnético da amostra.

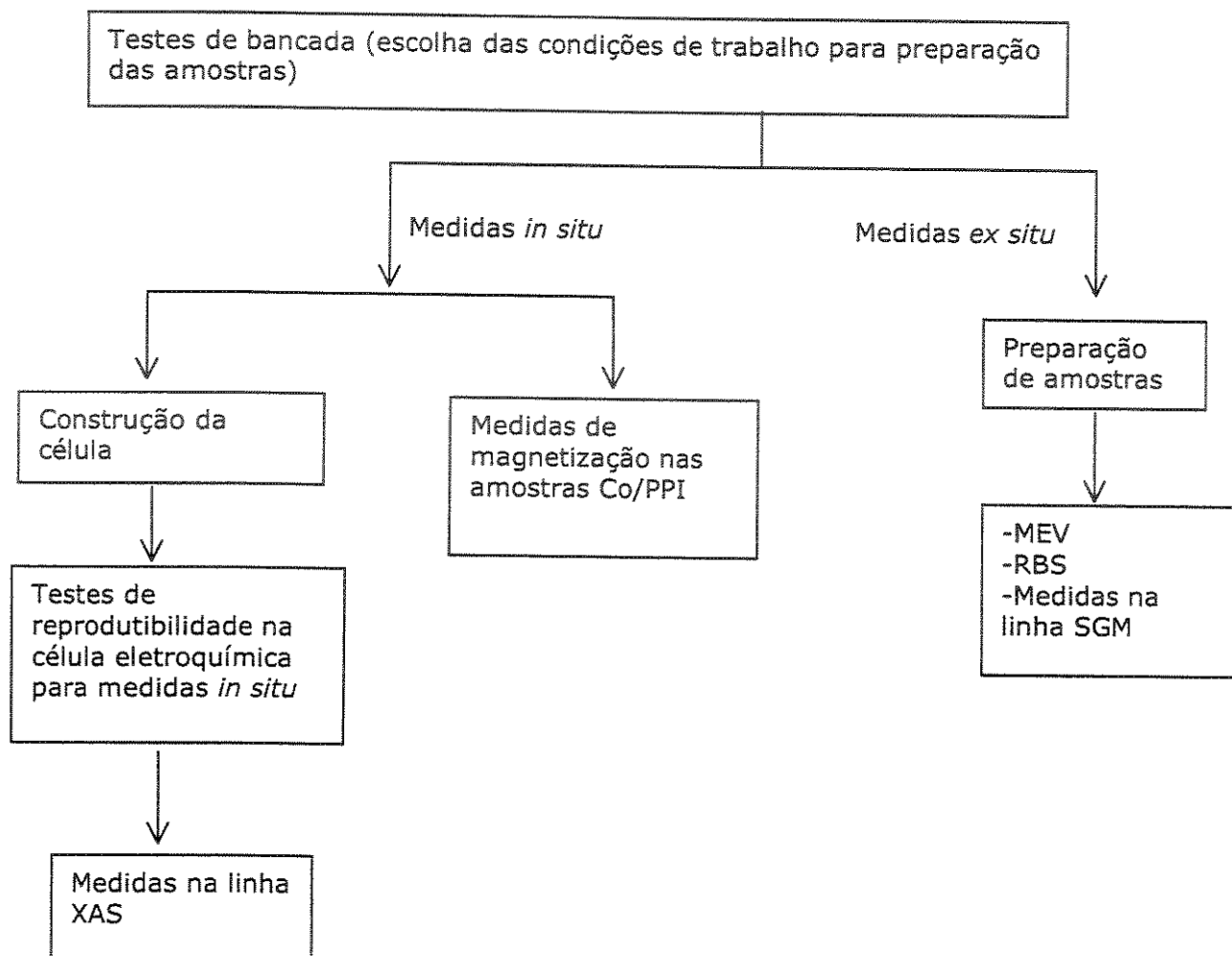
3.7 – Medidas de Espectrom. de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Trata-se de uma técnica de análise com feixe de íons para a caracterização composicional de amostras sendo especialmente adequada para a determinação de metais dispersos em matrizes leves. Nessa técnica, um feixe de íons como H^+ , $^4He^+$, ou outros íons leves são bombardeados contra um alvo (amostra), o que resulta em diferentes formas de interação, como fenômenos de espalhamento ou interações nucleares. Na técnica de RBS, detectores de barreiras de superfície são utilizados para monitorar os íons elasticamente espalhados pelos núcleos atômicos. Nesse processo de detecção, o fenômeno físico analisado é a formação de pares elétron-lacuna que ocorre quando um íon atravessa um semiconductor[50, 58].

No espectro obtido, são relacionadas as energias das partículas retroespalhadas em função do número de íons retroespalhados (contagens/canal) de forma que pode-se realizar tanto análises qualitativas como quantitativas. Essa técnica permite também, realizar medidas de perfilometria, podendo-se avaliar a quantidade do elemento analisado em função da profundidade na amostra.

As medidas de RBS foram feitas em compósitos de Co/PPI, com feixe de $^4He^+$ com energia de 2 MeV, gerados em um acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B.V.) do laboratório de implantação iônica do IF-UFRGS. O feixe de íons foi colocado em incidência normal à amostra e detectou-se a fração retroespalhada a 165° com relação à direção de incidência, utilizando-se 2 detectores de barreira de superfície.

3.8 – Etapas do procedimento experimental



CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão

4.1 – Parte 1: Partículas de cobre em polipirrol

Como descrito na seção 3.1, a obtenção dos compósitos Cu/PPI foi feita em modo potenciostático, sendo que o método de síntese destes compósitos foi baseada em trabalhos previamente publicados [34-37]. Utilizando-se a solução eletrolítica descrita para o sistema Cu/PPI, primeiramente depositou-se um filme de PPI em + 0,90 V (potencial 1 - Fig. 4.1.1) por 600 segundos. Após realizada a polimerização, foram obtidas as respostas voltamétricas do polímero na ausência e na presença de CuSO_4 que estão apresentadas na figura 4.1.1, juntamente com a resposta voltamétrica do pirrol em solução de H_2SO_4 e SDS.

A voltametria do PPI na ausência de CuSO_4 não apresenta processos de oxirredução o que demonstra que os picos catódico (corrente negativa) e anódico (corrente positiva) observados na voltametria do PPI na presença de CuSO_4 representam respectivamente os processos de redução e oxidação do cobre na matriz polimérica. Os pontos indicados pelas setas (-0,05 (A), -0,10 (B) e -0,20 V (C)) indicam os potenciais nos quais os espectros de XAS *in situ* foram obtidos.

4.1.1 – Medidas de XAS *in situ* na borda K do cobre.

A figura 4.1.2 apresenta a evolução dos espectros de XANES da borda K do Cu obtidos durante o processo de incorporação de cobre na rede de PPI. Nesta figura são apresentados também os espectros dos padrões de CuSO_4 e Cu metal.

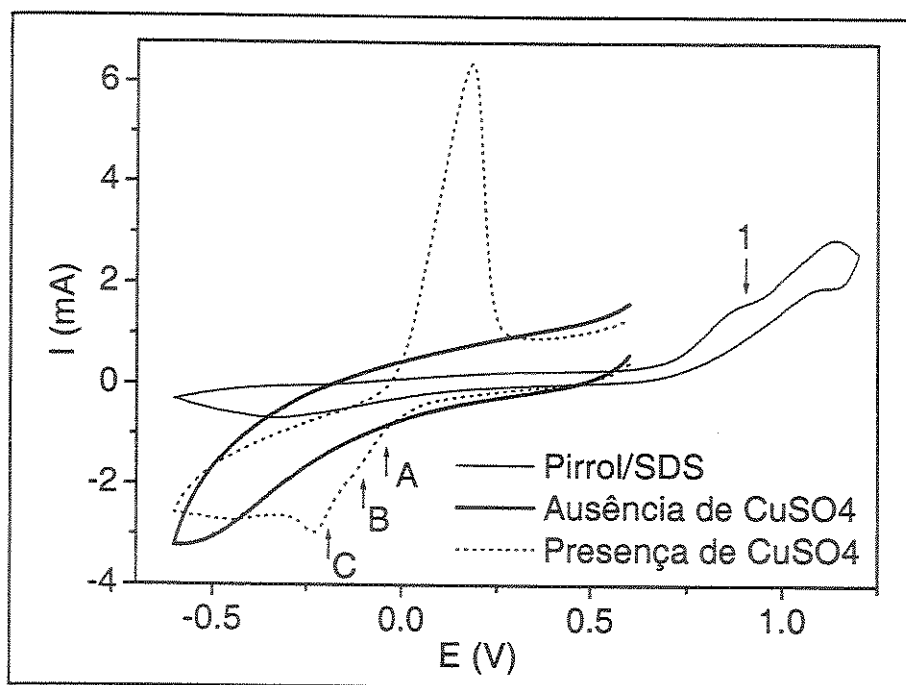


Fig. 4.1.1 – Resposta voltamétrica do pirrol em SDS e H₂SO₄ e do PPI na presença e na ausência de CuSO₄.

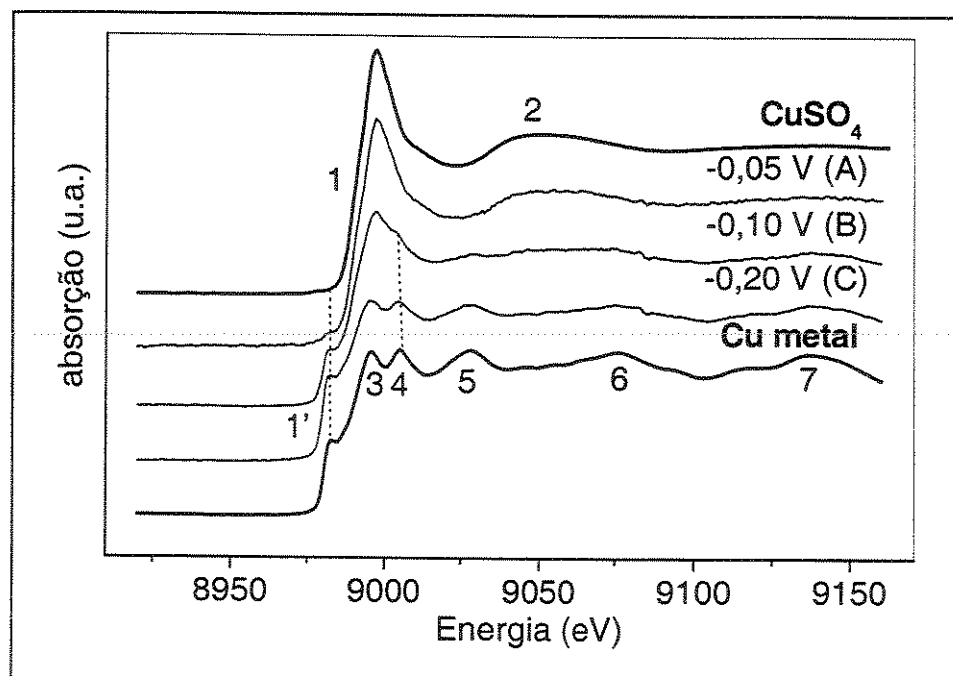


Fig. 4.1.2 – Espectros de XANES *in situ* na borda K do Cu.

O espectro do padrão de CuSO_4 apresenta como características principais uma transição $1s \rightarrow 3d$ pouco intensa ($1'$), e uma transição $1s \rightarrow 4p$ bastante intensa (estrutura 1) e uma primeira oscilação (estrutura 2) relacionada com a vizinhança de oxigênios ao redor do cobre [59]. Estas são estruturas características de cobre no estado de oxidação +2 em uma geometria octaédrica. O CuSO_4 tem geometria octaédrica distorcida, com 4 vizinhos mais próximos (2 a 1,867 Å e 2 a 2,029 Å) e 2 vizinhos mais distantes (a 2,370 Å).

O espectro do cobre metálico se caracteriza por uma borda de absorção que aparece em energia mais baixa (estrutura $1'$) e se refere à ejeção do fotoelétron para um estado hibridizado p-d [60]. As oscilações 3, 4, 5, 6 e 7 são características de um empacotamento cúbico de face centrada (cfc).

O espectro obtido em -0,05 V (estágio A da Fig. 4.1.2), é muito semelhante ao do padrão de CuSO_4 . Contudo, sobrepondo-se os dois espectros (Fig. 4.1.3) nota-se que neste potencial, ocorre um aumento da intensidade da transição $1s \rightarrow 3d$ (estrutura $1'$) e diminuição da intensidade da transição $1s \rightarrow 4p$ (estrutura 1). Embora a transição $1s \rightarrow nd$ seja proibida pelas regras de seleção dipolares em um ambiente centrosimétrico esta transição surge devido a uma projeção quadrupolar [61], ou seja, como resultado de mistura entre os orbitais 3d-4p ou distorção do sítio do átomo sondado. Associamos os efeitos observados a uma distorção do sítio octaédrico ao redor do Cu^{+2} que dá origem à uma mistura de orbitais 3d-4p e este fato é coerente com a gradual diminuição da estrutura 1 (transição $1s \rightarrow 4p$). Esta distorção comprova que neste potencial (-0,05 V), ocorre uma interação entre o íon metálico e o polímero, com a formação um complexo Cu^{+2} -PPI.

Em -0,10 V (Fig. 4.1.2 - B), o aumento da intensidade da estrutura $1'$ acompanhada da diminuição da intensidade da estrutura 1 e ainda, com o surgimento das estruturas 4, 5, 6 e 7, indicam o início do processo de redução de $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$ no filme. Em -0,20 V (estágio C), o espectro é idêntico ao Cu metal. Para se saber qual a contribuição das espécies de Cu^{+2} e Cu^0 no filme que aparecem concomitantemente no potencial de -0,10 V, realizou-se uma combinação linear de espectros de CuSO_4 e Cu Metal e o melhor ajuste é apresentado na figura 4.1.4.

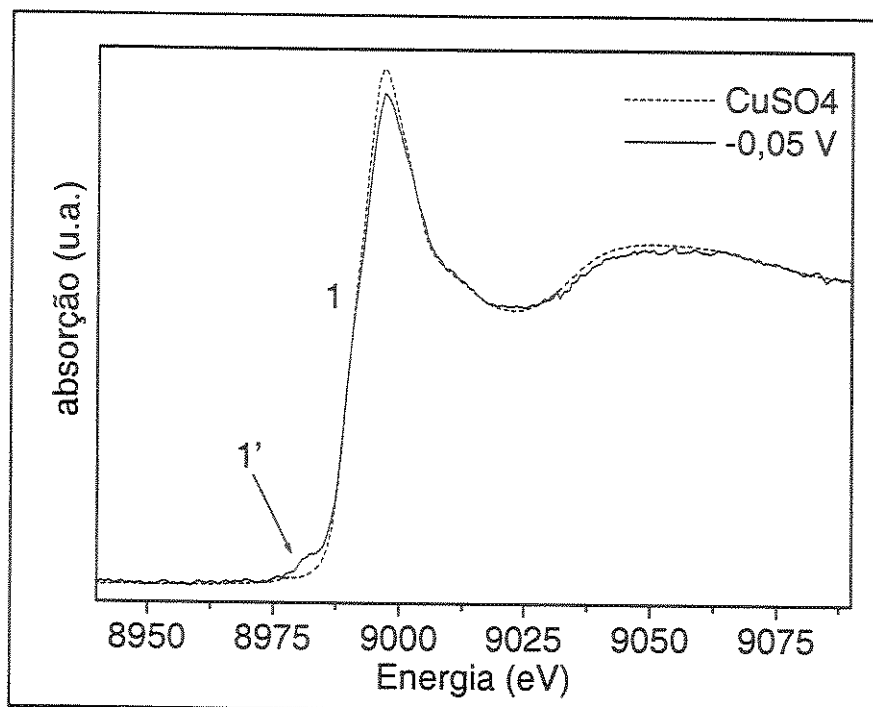


Fig. 4.1.3 – Espectros de XANES na borda K do Cu em $-0,05 \text{ V}$ e do padrão CuSO_4 .

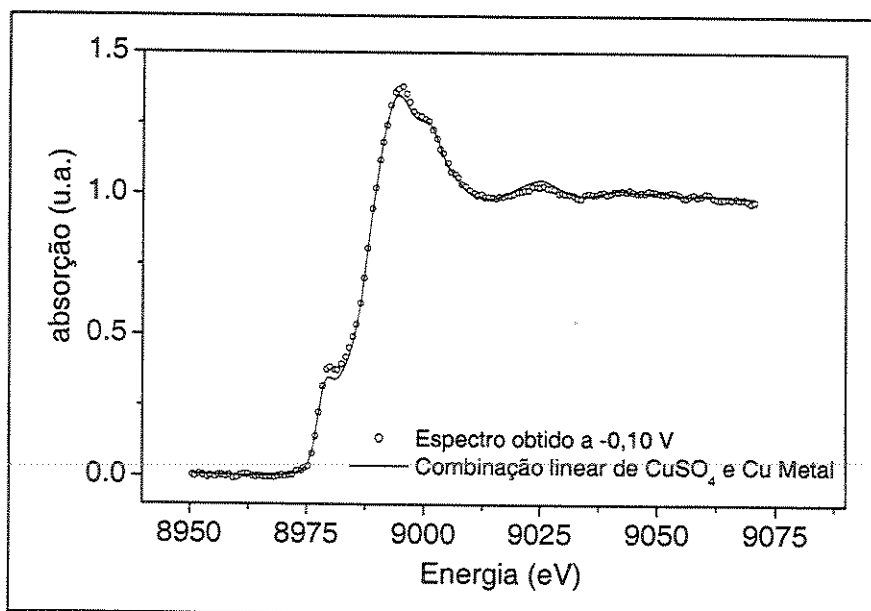


Fig. 4.1.4 – Combinação linear dos espectros de CuSO_4 e Cu Metal.

Esta combinação linear demonstrou que $37 \pm 5 \%$ do sinal é proveniente de Cu^{+2} e $63 \pm 5\%$ de Cu^0 . Uma vez que estes experimentos foram realizados em solução de CuSO_4 , o resultado obtido contém a contribuição de Cu^{+2} da solução, Cu^{+2} inserido

no filme e Cu^0 reduzido no filme. A contribuição de Cu^{+2} proveniente da solução foi quantificada através de medidas de XAS com a célula eletroquímica preenchida e sem deposição alguma sobre o eletrodo de trabalho. Esta avaliação demonstrou que a contribuição de Cu^{+2} proveniente da solução foi de cerca de 15 %, e assim, estimamos que no espectro obtido a $-0,10$ V, a contribuição de íons Cu^{+2} inseridos na matriz de PPI seja de cerca de 22%.

As oscilações EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) são apresentadas nas figuras 4.1.5 e 4.1.6.

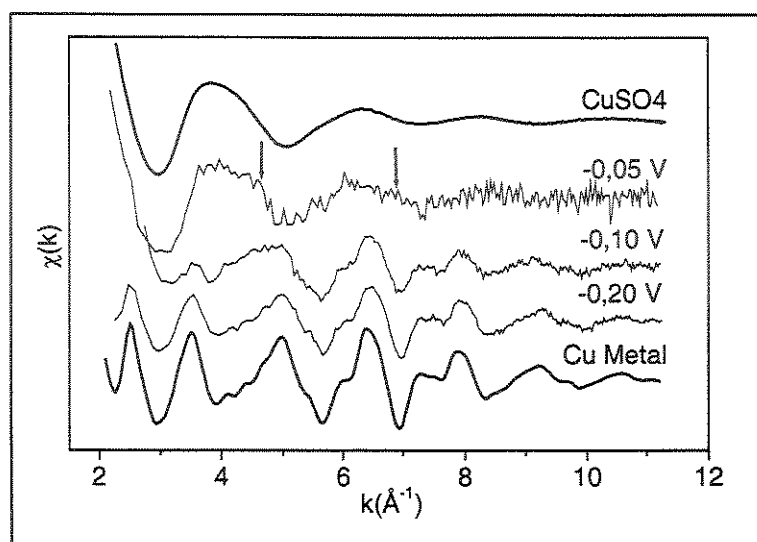


Fig. 4.1.5 – Sinal de EXAFS.

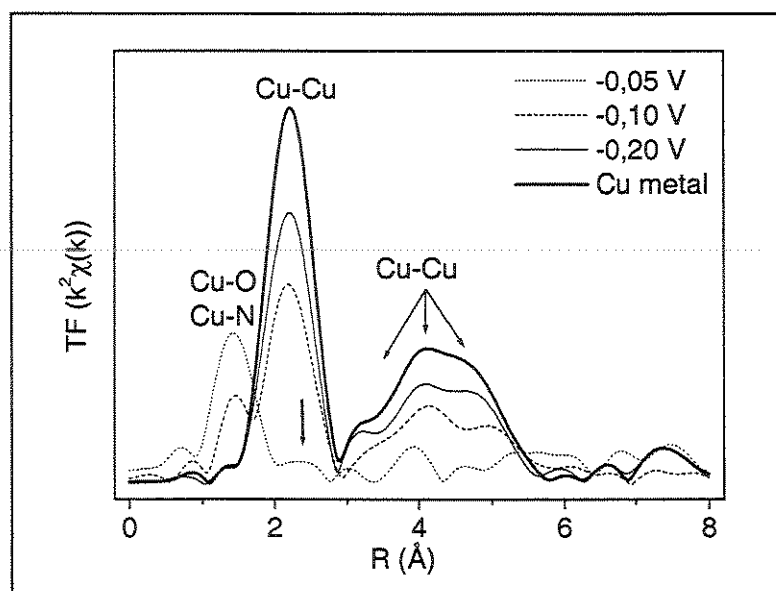


Fig. 4.1.6 - TF do sinal EXAFS.

As mudanças observadas no sinal de EXAFS e na TF confirmam a evolução observada anteriormente nos espectros de XANES onde o Cu^{+2} passa de uma vizinhança de oxigênios para uma estrutura de Cu^0 (metal). Medidas de XAS realizadas no polímero logo após sua oxidação, demonstraram que o espectro era idêntico ao do padrão de CuSO_4 , indicando que nesse estágio, ainda não havia ocorrido a inserção de Cu^{+2} para o interior do polímero.

No sinal de EXAFS, observa-se que em $-0,05$ V, o sinal é muito semelhante ao sinal do padrão de CuSO_4 , contudo, pode ser observado o aparecimento de ombros (indicados pelas flechas) sugerindo um pronunciamento ainda maior da distorção já existente no octaedro ao redor do Cu^{+2} .

Na TF, em $-0,05$ V, o pico em torno de $1,5$ Å corresponde à vizinhança oxigênios ou de outro elemento com número atômico muito próximo, como o nitrogênio. A elucidação desta questão está apresentada na seção 4.1.2 que apresenta os resultados de XAS obtidos nas bordas K do O e N. Nesse potencial de $-0,05$ V, pode ser observada também, a contribuição de uma segunda camada de vizinhos cujo pico está indicado por uma seta. Isto é coerente com a distorção Jahn-Teller presente nos compostos de Cu^{+2} , que é presente também no padrão de CuSO_4 .

Em potenciais mais redutores, átomos de cobre passam a substituir a vizinhança de oxigênios, havendo em $-0,10$ V, a presença concomitante das distâncias Cu-O e Cu-Cu. Em $-0,20$ V são observadas somente as distâncias Cu-Cu onde o aparecimento de distâncias mais longas sugerem que haja uma organização cristalina de médio alcance.

A determinação quantitativa dos valores de N (número de vizinhos), R (distância) e σ^2 (fator de Debye Waller) foi feita ajustando o sinal filtrado da primeira camada de vizinhos. Um exemplo de ajuste é apresentado na figura 4.1.7. Nestes ajustes, tomou-se o cuidado de não extrapolar o número de parâmetros livres (N_p) permitidos pelo teorema de Nyquist [62] (eq. 4.1) que nesse caso foi de $N_p = 8$.

$$N_p = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} \quad (\text{eq. 4.1})$$

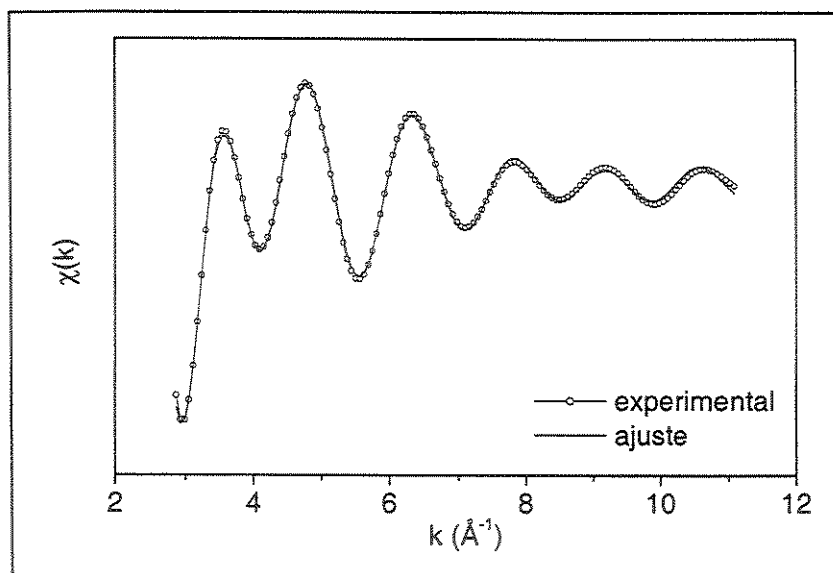


Fig. 4.1.7 – Ajuste feito para a primeira camada de vizinhos em $-0,10 \text{ V}$.

Os resultados da análise quantitativa da esfera de coordenação são apresentados na Tabela 4.1.1, onde verifica-se que em $-0,05 \text{ V}$, na primeira camada de vizinhos ao redor do átomo de cobre existem $4,0 (\pm 0,5)$ átomos de oxigênio posicionados em $1,93 (\pm 0,01) \text{ \AA}$. O ajuste da segunda camada de vizinhos resultou em $N = 2 (\pm 1)$ vizinhos de oxigênio a $R = 2,4 (\pm 0,03) \text{ \AA}$, ou seja, existem 4 oxigênios mais próximos e 2 mais afastados, o que caracteriza uma estrutura octaédrica com efeito de distorção Jahn-Teller, como se observa no caso do padrão de CuSO_4 .

Em $-0,10 \text{ V}$, foram obtidas duas distâncias, $R = 1,91 (\pm 0,01) \text{ \AA}$ (distância Cu-O) e $R = 2,56 (\pm 0,01) \text{ \AA}$ (distância Cu-Cu), com $N = 2,7 (\pm 0,5)$ e $7,0 (\pm 0,5)$ respectivamente. A presença destas duas distâncias indica a coexistência de cobre tanto na forma oxidada (Cu^{+2}) quanto na forma reduzida (Cu^0), sugerindo uma redução parcial do cobre onde o número de primeiros vizinhos é menor do que no caso do cobre massivo.

Em $-0,20 \text{ V}$, os valores de $R = 2,56 (\pm 0,01) \text{ \AA}$ e $N = 12 (\pm 0,5)$ indicam a completa redução do cobre. Neste caso, o fator Debye-Waller é maior que o encontrado para o padrão de Cu metal o que sugere uma certa desordem na primeira camada de coordenação dos agregados metálicos produzidos. O fator de Debye-Waller do padrão de cobre metálico foi obtido realizando-se um ajuste com fase e amplitude do Cu metal teórico, calculado por FEFF.

Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
-0,05 V	4,0 ± 0,5	1,93 ± 0,01	0,0013 ± 0,0003
	2 ± 1	2,40 ± 0,03	0,0234 ± 0,0070
-0,10 V	2,7 ± 0,5	1,91 ± 0,01	0,0012 ± 0,0002
	7,0 ± 0,5	2,56 ± 0,01	0,0098 ± 0,0024
-0,20 V	12,0 ± 0,5	2,56 ± 0,01	0,0096 ± 0,0019
Cu metal	12	2,56	0,0080 ± 0,0004
CuSO ₄	2	1,867	
	2	2,029	
	2	2,370	

Estes resultados confirmam mais uma vez que o ambiente químico do Cu⁺² no complexo formado no início de sua incorporação em PPI (-0,05 V), tem simetria octaédrica distorcida, sendo que os dois vizinhos axiais mais distantes podem ser identificados no sinal de EXAFS (Fig. 4.1.5) pelo ombro indicado com as setas e também no gráfico da TF (Fig. 4.1.6) em um pico indicado pela seta.

4.1.2 – Medidas de XAS *ex situ* nas bordas K do O e do N.

Para se verificar o efeito causado pela presença do metal na estrutura eletrônica do polímero foram realizadas medidas de XANES nas bordas K do N e do O. Os espectros da borda K de elementos leves apresentam transições chamadas de π^* e σ^* . As transições π^* correspondem a transições $1s \rightarrow 2p\pi^*$ e as transições σ^* correspondem a ressonâncias delocalizadas da transição $1s \rightarrow \sigma^*(2p)$ e se referem à transição do nível 1s para um orbital molecular [41], ou seja, as transições σ^* são efeitos de ressonância intramolecular localizados em torno do átomo central e podem envolver efeitos de mais longo alcance [63,64].

O espectro da borda K do N do polímero sem metal, crescido somente na presença do dopante (SDS) (PPI/SDS – Fig. 4.1.8) apresenta uma transição π^* em torno de 402 eV e uma transição σ^* em torno de 407 eV.

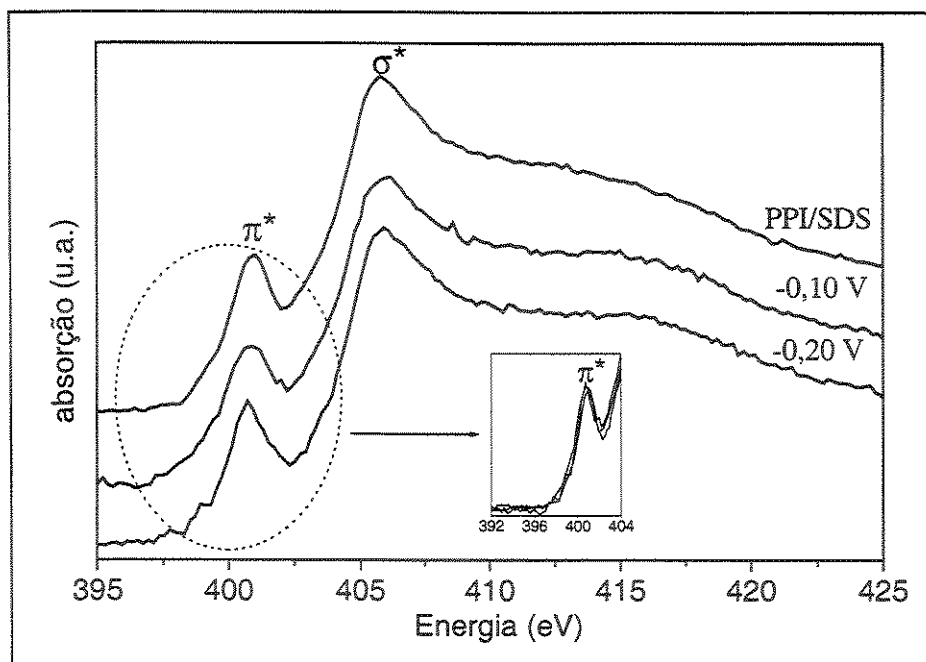


Fig. 4.1.8 – XANES da borda K do N.

Comparando-se os espectros na borda K do N do polímero e das amostras com agregados de Cu verifica-se que não existe nenhuma diferença significativa entre eles. Isto indica que a inserção de cobre na matriz polimérica não afeta a estrutura eletrônica nem o ambiente químico do átomo de N das unidades de pirrol, e isto significa que não há formação de ligação química entre o cobre e o nitrogênio, ou seja o pico na TF (Fig. 4.1.6) em torno de 1,5 Å não corresponde a uma interação Cu-N.

O espectro da borda K do O do polímero puro (PPI/SDS – Fig. 4.1.9) apresenta uma ressonância π^* (em 527 eV) pouco intensa e uma ressonância σ^* em 533 eV proveniente do ânion $[(C_4H_2N)_3CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-]$, o que é atribuído devido à sua semelhança ao espectro do padrão de SDS.

Os espectros dos filmes com agregados de cobre apresentam uma transição eletrônica que aparece próxima a 528 eV (transição π^*) e que aumenta de intensidade para o filme polarizado em -0,20V. Esta transição está relacionada com a transição eletrônica do nível 1s do para estados híbridos (p-d) [65,66].

Em óxidos de metais de transição, a transição π^* é utilizada para a determinação do nível de covalência da ligação Metal-O [66]. Em uma ligação totalmente iônica, ou seja, quando o oxigênio está na forma de O^{2-} , a transição π^*

($1s \rightarrow 2p$) não ocorre pois o orbital 2p encontra-se totalmente preenchido. Quando a ligação Metal-Oxigênio passa a adquirir um caráter covalente, a transição π^* passa a existir e quanto maior a hibridização entre os orbitais nd do metal e 2p do oxigênio, maior a intensidade desta transição, pois a hibridização O(2p)-Me(nd) cria mais níveis O(2p) desocupados.

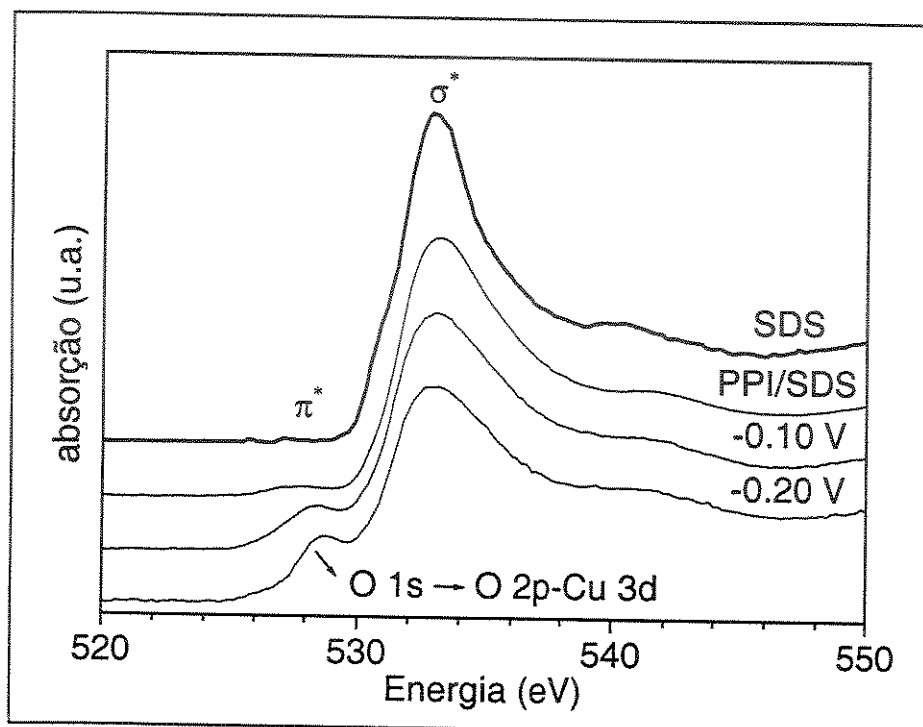


Fig. 4.1.9 – XANES da borda K do O.

Em uma descrição completamente iônica de um sistema Cu-O, a configuração eletrônica do O^{2-} é $1s^2 2s^2 2p^6$ e a do Cu^{+2} é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$. Contudo, no estado sólido os orbitais atômicos formam bandas, e uma descrição mais realista da estrutura eletrônica deve incluir o efeito da mistura covalente de estados, onde há a transferência de um elétron do oxigênio (que passa a ficar num estado $2p^5$) para o cobre (que se torna $3d^{10}$). E assim sendo, o estado fundamental do Cu^{+2} não é puramente d^9 , e sua estrutura eletrônica é melhor descrita segundo a função de onda do estado fundamental: $\phi_i = \alpha|d^9\rangle + \beta|d^{10}\underline{L}\rangle$, ($\alpha^2 + \beta^2 = 1$), onde \underline{L} corresponde aos buracos da banda ligante do O ($2p$) e os termos α e β se referem às contribuições de cada estado [67,68].

Para o caso destas amostras, a atribuição da transição π^* dos espectros da borda K do O deve levar em consideração duas contribuições distintas: (i) a

interação entre o Cu e o PPI que se dá através do ânion $[-[(C_4H_2N)_3CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-]]$, e (ii) a provável oxidação superficial das amostras, uma vez que estas medidas foram feitas *ex situ*, sem controle de potencial.

Apesar de não ter sido possível distinguir a porcentagem de cada uma dessas contribuições, pode-se afirmar que a interação Cu-PPI ocorre através de interações Cu-O, pois os espectros da borda K do Cu comprovaram a existência desta interação, e os espectros da borda K do N descartaram a possibilidade de que essa interação ocorra através de ligações Cu-N. Ou seja, o metal está se ligando ao polímero através da formação de complexos $[-[(C_4H_2N)_3CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-]_yCu^{+2}]_n$ onde $y=4$. A figura 4.1.10 apresenta uma proposta do arranjo estrutural para o complexo que se forma no início da incorporação de cobre na matriz polimérica.

De acordo com os resultados de XANES da borda K do Cu, este complexo tem simetria octaédrica, e portanto, os 4 primeiros vizinhos de oxigênio identificados pela análise quantitativa de EXAFS devem estar arranjados na forma de um quadrado planar.

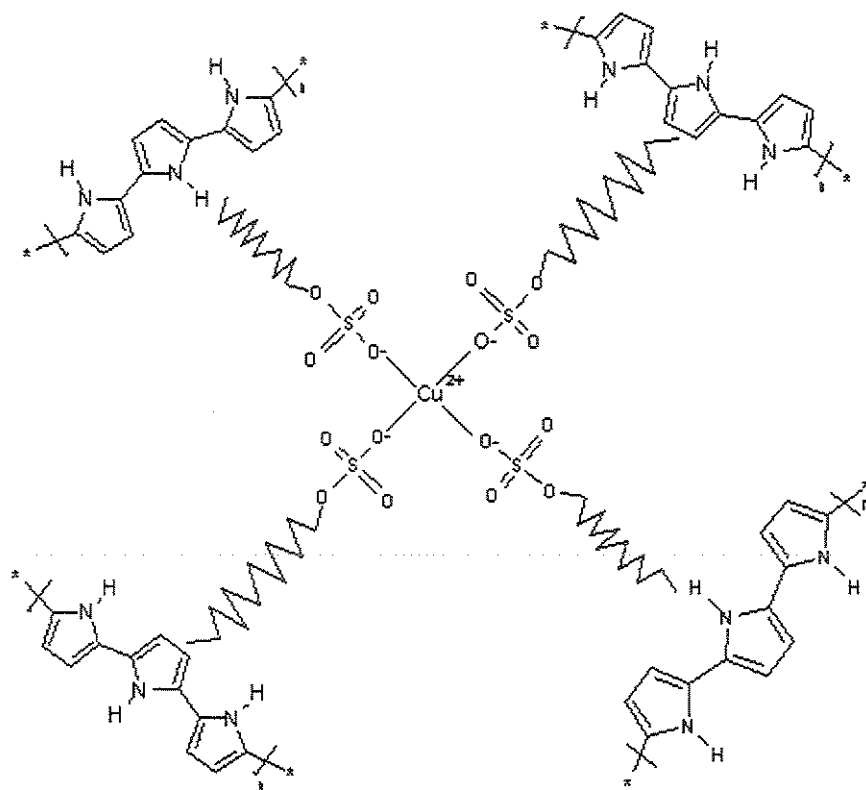


Fig. 4.1.10 – Proposta do arranjo ao redor do Cu^{+2} no estágio inicial da incorporação de Cu em PPI.

Na proposta da figura 4.1.10, podemos afirmar que a geometria imediatamente ao redor do Cu^{+2} , ou seja, as ligações Cu-O estão arranjadas na forma de um quadrado planar, pois estas são evidências experimentais, contudo, o restante da proposta, ou seja, a forma como o polímero e o contra-ânion se posicionam são apenas representações ilustrativas.

4.1.3 – Medidas de XAS *ex situ* nas bordas $L_{2,3}$ do Cu

Para complementar os resultados obtidos anteriormente, investigamos também os XANES das bordas $L_{2,3}$ do cobre que fornecem mais informações eletrônicas relacionadas com seus níveis 3d semi-preenchidos. A borda L nos metais de transição fornece importantes informações a respeito da valência e da simetria do sítio pois envolve a transição permitida $2p \rightarrow 3d$ que ocorre com muito maior probabilidade que a transição proibida $1s \rightarrow 3d$ que acaba sendo sondada pela borda K por ela envolver a transição do nível 1s para um estado hibridizado p-d.

A figura 4.1.11 apresenta os espectros de absorção *ex situ* da borda L do Cu das amostras obtidas a -0,10 e -0,20 V juntamente com os padrões de CuO e Cu metal.

Devido ao acoplamento spin-orbita, ocorre o desdobramento da borda L em bordas L_2 e L_3 [63]. No padrão de Cu metal, o primeiro pico (borda L_3) a cerca de 932 eV é devido à transição $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ e o pico a ~952 eV (borda L_2) corresponde à transição $2p_{1/2} \rightarrow 3d$. O cobre massivo apresenta oscilações bem definidas após a borda de absorção. No padrão de CuO, as transições eletrônicas L_2 e L_3 surgem em energias mais baixas (~930 e 950 eV respectivamente) [69,70].

Observando-se os espectros das amostras (-0,10 e -0,20 V), verifica-se a presença de quantidades variáveis de contribuições Cu-O e Cu-Cu dependendo do potencial aplicado. Em -0,10 V, há uma maior contribuição de Cu-O, enquanto em -0,20 V, as contribuições de Cu-O e de Cu-Cu são equivalentes. Ocorre no entanto que neste caso (-0,20 V), há um estreitamento dos picos e o aparecimento das oscilações características do cobre massivo. As frações das contribuições Cu-O/Cu-Cu em cada amostra foram obtidas através de ajuste da borda L_3 no programa WINSPEC. Na amostra obtida a -0,10 V a relação Cu-O/Cu-Cu encontrada foi de 2,7 e na obtida a -

0,20 V, a relação foi de 1,0. A figura 4.1.12 apresenta o ajuste obtido para a amostra reduzida em -0,20 V.

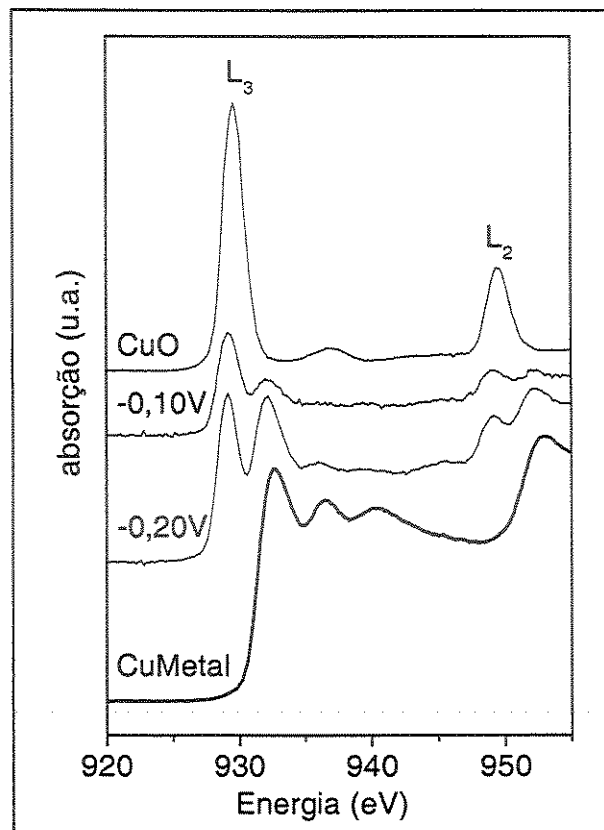


Fig. 4.1.11 – XANES das bordas L_{2,3} do Cu.

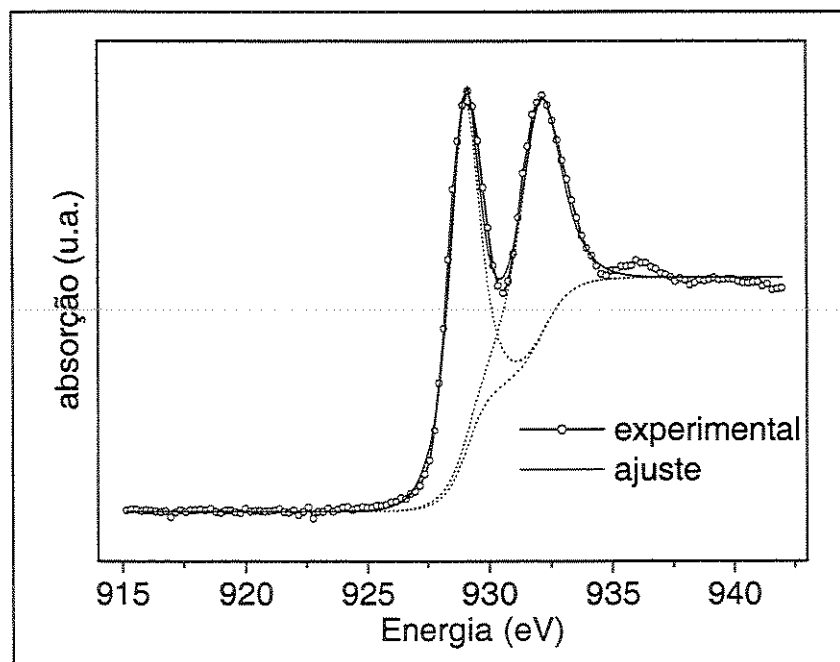


Fig. 4.1.12 – Contribuições Cu-O e Cu-Cu na amostra obtida a -0,20 V.

Os resultados obtidos na borda K do Cu em -0,10 V mostraram que neste potencial o filme era constituído por uma mistura de contribuições de ligações Cu-O e Cu-Cu na primeira camada de vizinhos e isto é confirmado no espectro obtido na borda $L_{2,3}$. O fato da contribuição Cu-O ser maior em -0,10 V reforça a hipótese de que o início da interação do Cu na matriz de PPI ocorre através de interações Cu-O, como observado tanto nas medidas *in situ* da borda K do Cu, como nas medidas *ex situ* das bordas K do N e O. Na amostra obtida a -0,20 V, o aumento da contribuição da ligação Cu-Cu é concordante com os resultados obtidos na borda K do Cu, contudo, o espectro da borda L, apresenta também, uma forte contribuição da ligação Cu-O. Essa diferença entre os dados das bordas K e $L_{2,3}$ se deve ao fato de que, diferentemente das medidas feitas na borda K, as medidas da borda L foram feitas *ex situ*, ou seja, sem controle de potencial o que provocou uma oxidação superficial dos agregados metálicos.

4.1.4 –Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial dos filmes foi obtidas através de imagens de MEV nas diferentes amostras estudadas por XAS.

Imagens por MEV de baixo vácuo (Fig. 4.1.13 (a) e 4.1.14 (a)) mostram uma visão global dos agregados de cobre obtidos em cada potencial. Comparando-se os estágios a -0,10 e -0,20 V, verifica-se um aumento das estruturas e um crescimento de agregados de forma dendrítica.

As imagens obtidas no microscópio de emissão de campo, permitem obter uma maior resolução sobre as estruturas formadas (Fig. 4.1.13 (b) e 4.1.14 (b)).

As figuras 4.1.13 e 4.1.14 mostram a morfologia dos agregados de cobre que são formados na superfície do filme de PPI. Estes agregados apresentam estruturas dendríticas (Fig. 4.1.13) e a aplicação de potenciais mais redutores, provoca a formação de estruturas dendríticas com muitas reentrâncias (Fig. 4.1.14). Estes fatos demonstram que o crescimento dos agregados de cobre inicia-se em determinados pontos na superfície do polímero o que reforça a hipótese de que o estágio inicial da incorporação de Cu^{+2} se dá através da formação de um complexo.

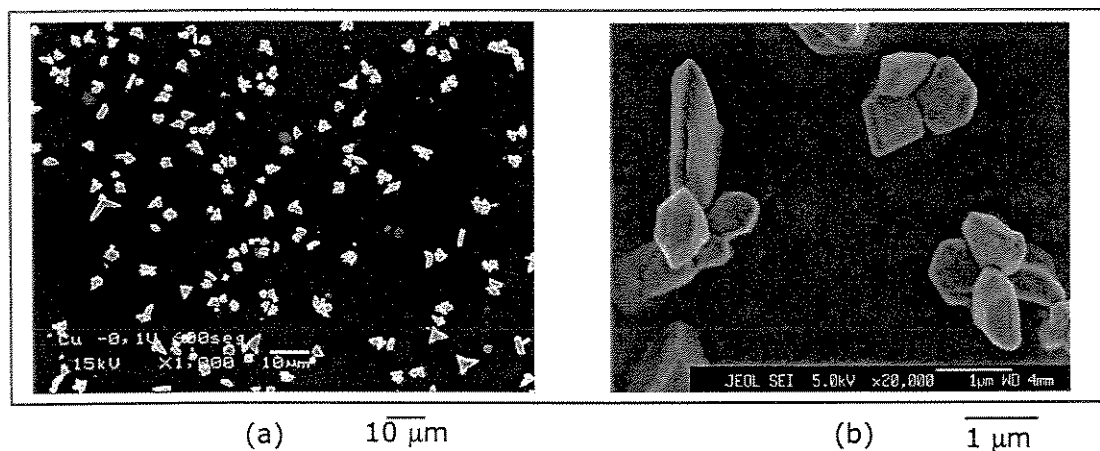


Fig 4.1.13 – MEV de amostra obtida a $-0,10$ V (a) baixo vácuo (b) emissão de campo

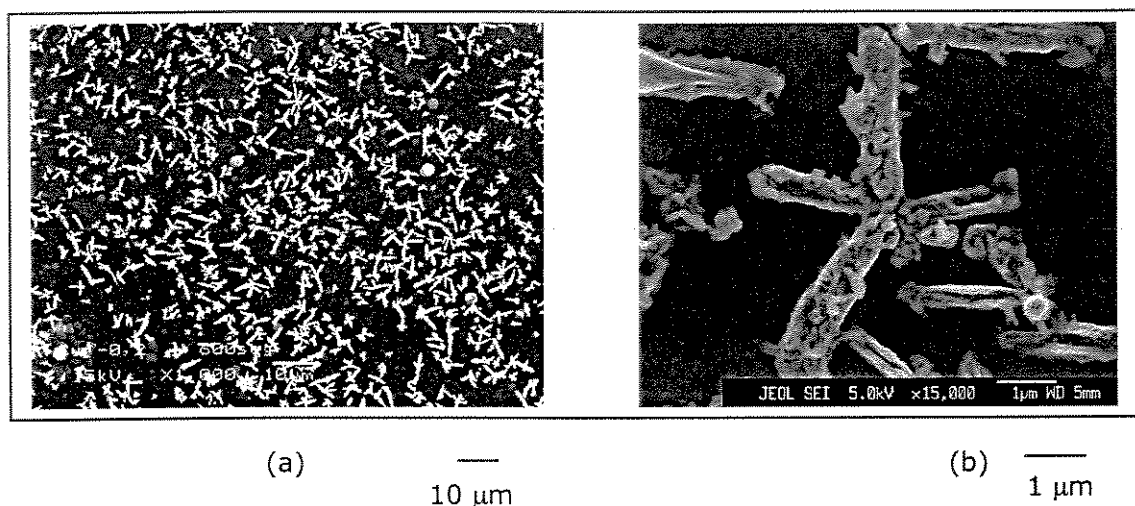


Fig. 4.1.14 - MEV de amostra obtida a $-0,20$ V (a) baixo vácuo (b) emissão de campo.

Uma vez formado o complexo, ao se aplicar potenciais mais redutores a deposição de cobre ocorre preferencialmente sobre estes pontos iniciais de incorporação, contudo, como pode ser observado na figura 4.1.15, a morfologia do filme de PPI não é uniforme o que faz com que nem todos os íons Cu^{+2} complexados acabem se tornando pontos de nucleação.

Certamente aplicando-se $-0,05$ V, ou seja, no processo inicial da incorporação do Cu^{+2} em PPI, onde são formados os complexos $[-[(\text{C}_4\text{H}_2\text{N})_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-]_y\text{Cu}^{+2}]_n$ ($y=4$), o processo ocorre exclusivamente na matriz do filme polimérico.

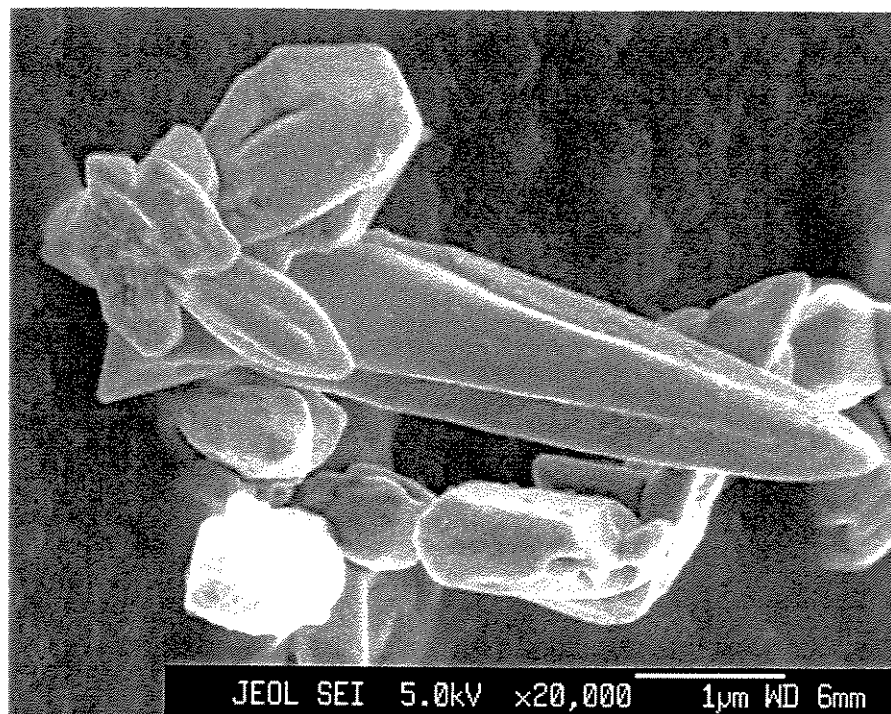


Fig. 4.1.15 – MEV de amostra obtida em $-0,15$ V.

Aplicando-se potenciais mais redutores, pequenas partículas de Cu^0 devem se reduzir também no interior do polímero, contudo, observando-se os resultados de MEV, conclui-se que existe o crescimento de grandes agregados metálicos que se formam na superfície do metal. O fato dos agregados crescerem principalmente sobre a superfície do filme de PPI é também influenciado pelo fato do SDS ficar em maior concentração na região superficial do filme polimérico, como foi demonstrado por De Paoli e colaboradores [71].

4.1.5 – Conclusões do sistema Cu/PPI

A célula eletroquímica construída cumpriu todos os requisitos necessários para a realização dos experimentos de XAS *in situ*. A reprodutibilidade em medidas eletroquímicas foi verificada em testes de bancada, e as exigências com relação à óptica de raio-X foram testadas diretamente na linha de XAS do LNLS. A célula permitiu um bom alinhamento no feixe de raios-X e também possibilitou a detecção do

sinal de fluorescência emitido pelo material que estava sendo depositado sobre o eletrodo de trabalho.

Os resultados de XAS na borda K do Cu mostraram os diferentes estágios da incorporação do cobre na matriz polimérica. O processo ocorre com a entrada de Cu^{+2} na matriz e posterior redução completa a Cu^0 . Estes resultados nos possibilitaram sugerir que inicialmente forma-se o complexo $[-[(\text{C}_4\text{H}_2\text{N})_3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-]_y\text{Cu}^{+2}]_n$ ($y=4$) que passa a ser o nucleador dos agregados metálicos que crescem na matriz polimérica.

Os resultados obtidos na borda K do N mostraram que não existe formação de ligação Cu-N e medidas na borda K do O mostraram a formação da interação Cu-O. Os resultados obtidos nas bordas $\text{L}_{2,3}$ do Cu mostram a coexistência de ligações Cu-O e Cu-Cu o que confirma os resultados da borda K do O .

Os resultados de microscopia mostraram que os depósitos metálicos crescem em determinados pontos da superfície do filme de PPI, assumindo formas tipicamente dendríticas.

4.2 – Parte 2: Partículas de cobalto em polipirrol

As respostas voltamétricas do polímero na ausência e na presença do cobalto estão apresentadas na figura 4.2.1.

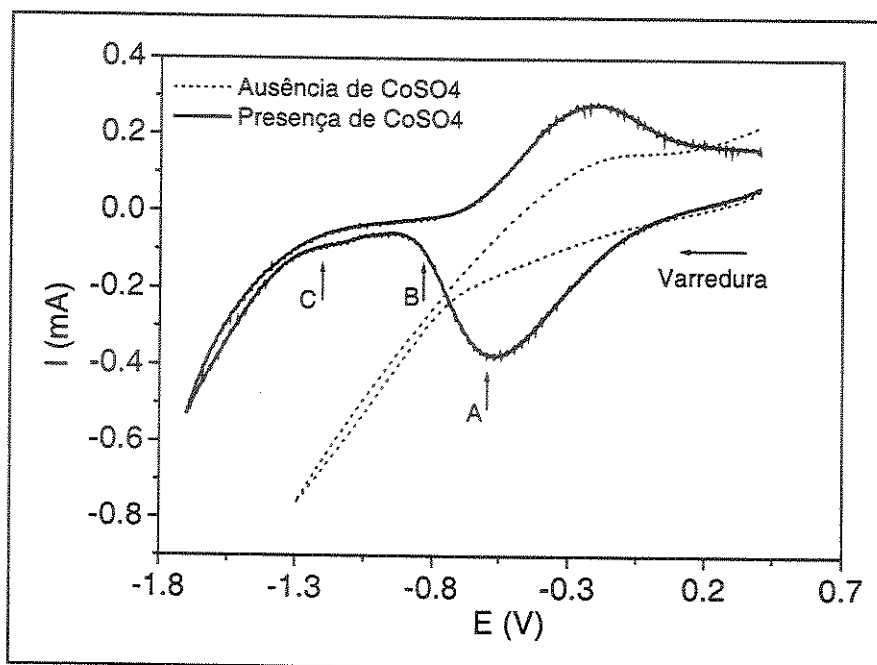


Fig. 4.2.1 – Resposta voltamétrica do PPI na ausência e na presença de CoSO_4 .

A resposta voltamétrica do PPI na ausência de CoSO_4 , apresenta apenas um pico de redução muito acentuado a partir de -0,70 V (vs Ag/AgCl) que corresponde à redução de hidrogênio. Em presença de CoSO_4 , a resposta voltamétrica do polipirrol apresenta um pico de redução próximo a -0,5 V, um aumento abrupto na corrente a partir de -1,0 V devida à redução de hidrogênio e um pico em corrente positiva (-0,20 V) que corresponde a um processo de oxidação. Os pontos indicados pelas setas (-0,60 V (D), -0,80 V (E) e -1,20 V (F)) mostram os potenciais nos quais os espectros de XAS *in situ* foram obtidos.

4.2.1 – Medidas de XAS na borda K do cobalto

Os espectros de XANES *in situ* na borda K do Co são apresentados na figura 4.2.2. O espectro do padrão de CoSO_4 apresenta uma borda de absorção bastante

intensa (estrutura 1- transição $1s \rightarrow 4p$) e as estruturas 2, 3 e 4 são devidas a espalhamentos múltiplos. O padrão de cobalto metálico apresenta as oscilações características (estruturas 5, 6, 7, 8 e 9) de uma estrutura hcp. A estrutura 1' é devida à transição do nível $1s$ para um estado hibridizado p-d.

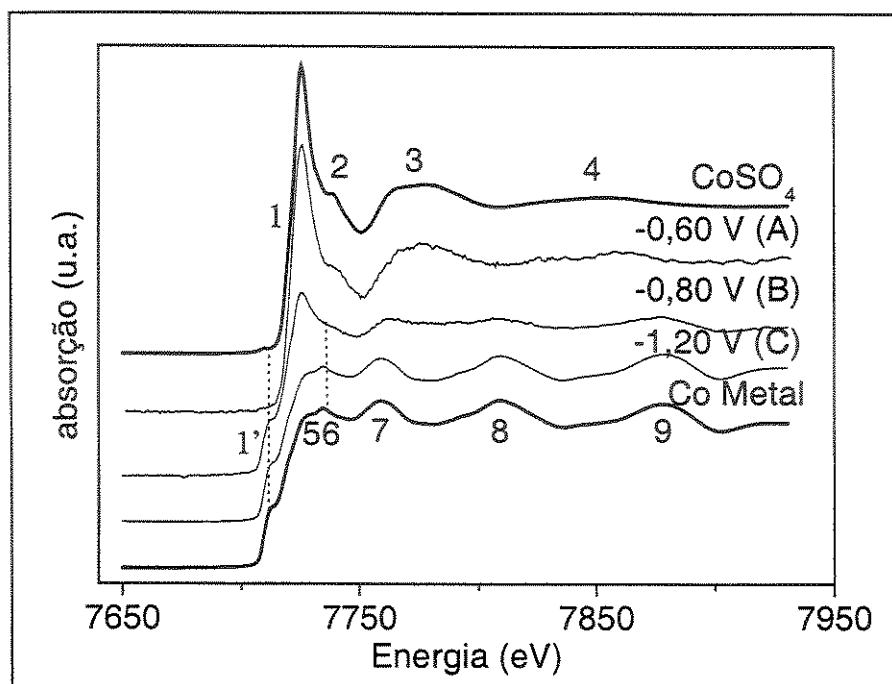


Fig. 4.2.2 – Espectros de XANES *in situ* da borda K do Co.

O espectro obtido em $-0,60$ V é muito parecido ao do CoSO_4 indicando que o Co^{+2} inserido no polipirrol apresenta um ambiente químico semelhante ao do CoSO_4 . A sobreposição destes espectros (fig. 4.2.3) mostra que os dois espectros são praticamente idênticos sugerindo que o cobalto assume geometria octaédrica como a do CoSO_4 que apresenta em sua esfera de coordenação 6 vizinhos de oxigênios a $2,064 \text{ \AA}$.

Em potenciais mais redutores ($-0,80$ V (B) – Fig. 4.2.2) ocorre uma modificação considerável do espectro com o surgimento das estruturas de Co metal até a completa redução de cobalto metal ($-1,20$ V (C) – Fig. 4.2.2) com empacotamento hcp.

O processo de incorporação de cobalto inicia com a entrada do Co^{+2} na matriz de PPI. O pico catódico de $-0,60$ V da figura 4.2.1, não corresponde à redução de cobalto, pois como se vê nos espectros de XANES da figura 4.2.1, a este potencial o Co permanece em um estado de oxidação de Co^{+2} . Este pico é

relacionado com a redução do polipirrol e conseqüente entrada de Co^{+2} na rede do polímero. A redução parcial do complexo é observada em $-0,80$ V e a completa redução em $-1,20$ V, onde nota-se um processo concomitante de redução de hidrogênio.

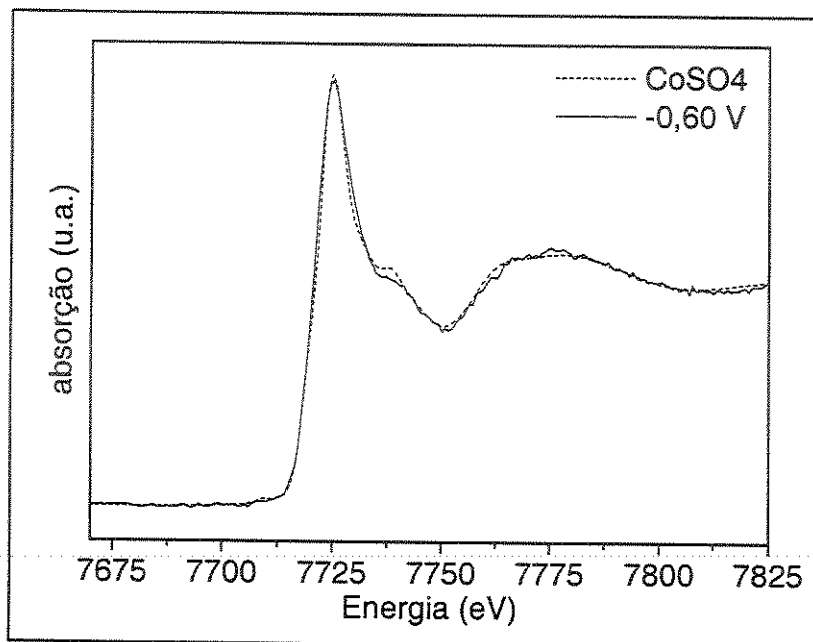


Fig. 4.2.3 –Borda K do Co do padrão de CoSO_4 e obtido em $-0,60$ V.

As oscilações EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier (TF) são apresentadas na Fig. 4.2.4 e 4.2.5. Os resultados de EXAFS são concordantes com as observações feitas através dos espectros de XANES, onde verifica-se que em $-0,60$ V, o Co^{+2} está inserido num ambiente químico muito semelhante ao Co^{+2} no CoSO_4 , ou seja, rodeado de oxigênios ou de algum outro elemento químico com número atômico muito próximo. A largura e a baixa amplitude no pico da TF nesse potencial é um indício de que trata-se de uma estrutura com alta desordem cristalina. Em $-0,80$ V há um estágio intermediário onde existem duas distâncias que correspondem às distâncias Co-O e Co-Co. Finalmente a $-1,20$ V, aparecem somente as contribuições de distâncias Co-Co. No gráfico da TF em $-1,20$ V podem ser observados picos referentes a outras camadas de vizinhos que demonstram uma ordem cristalina de mais longo alcance.

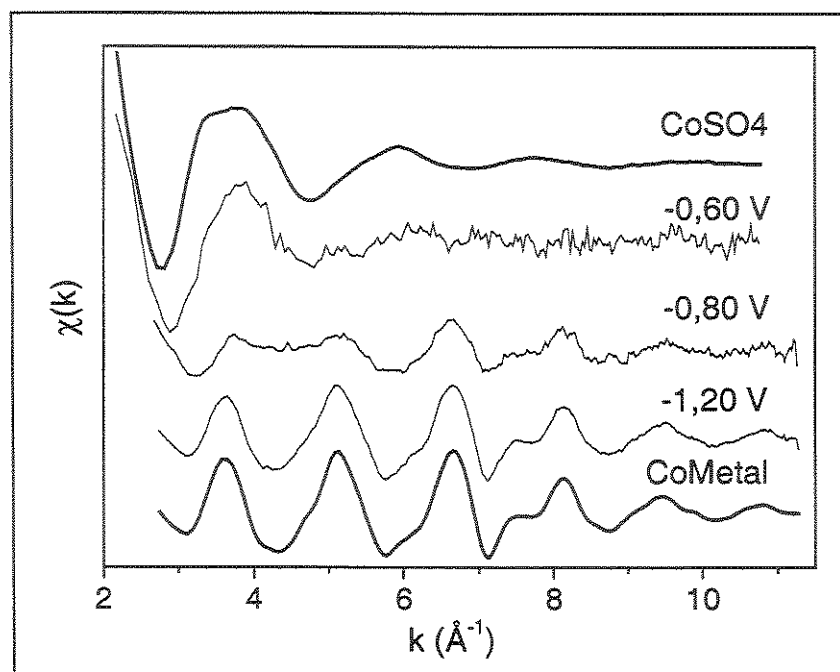


Fig. 4.2.4 – Sinal EXAFS da borda K do Co.

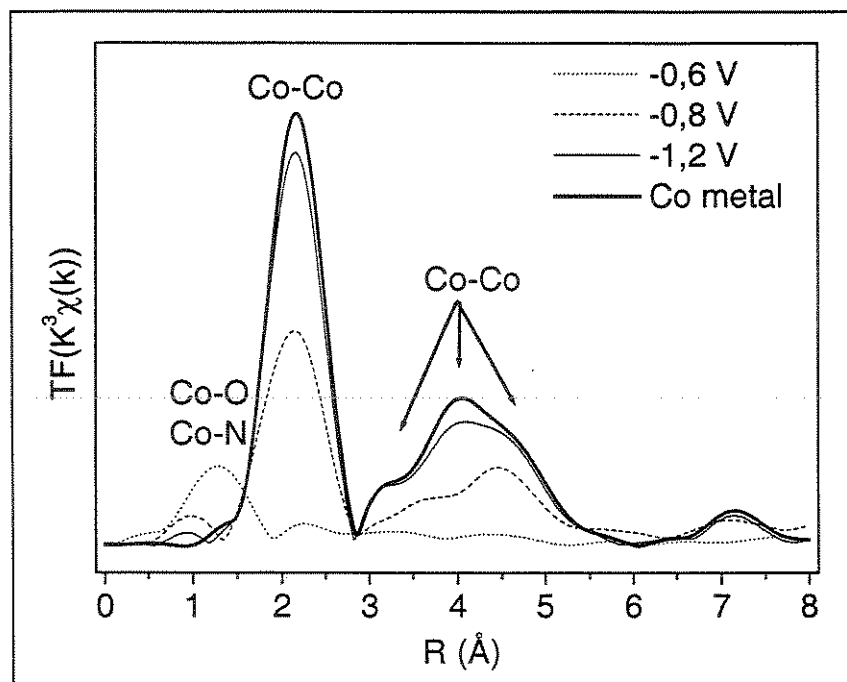


Fig. 4.2.5 –TF do sinal de EXAFS da borda K do Co.

A análise quantitativa do primeiro pico da TF forneceu os valores de N, R e σ^2 listados na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
-0,60 V	6 ± 1	$2,12 \pm 0,15$	$0,0368 \pm 0,0241$
-0,80 V	$3,5 \pm 0,5$	$1,99 \pm 0,01$	$-0,0032 \pm 0,0010$
	$5,0 \pm 0,5$	$2,50 \pm 0,01$	$0,0030 \pm 0,0006$
-1,20 V	$12,0 \pm 0,5$	$2,50 \pm 0,01$	$0,0176 \pm 0,0004$
Co metal	12	2,497	0,0055
CoSO ₄	6	2,064	

Em -0,06 V, o átomo de cobalto está rodeado por 6 ($\pm 0,5$) átomos de oxigênio posicionados em 2,12 ($\pm 0,15$) Å indicando que o cobalto possui uma simetria octaédrica bastante regular ao redor do Co⁺². O alto valor de σ^2 obtido ($0,0368 \pm 0,001$) confirma que existe uma alta desordem cristalina ao redor do Co⁺² neste potencial.

Em -0,80 V, as duas distâncias de R=1,99 ($\pm 0,01$) Å e R=2,50 ($\pm 0,01$) Å indicam a coexistência das formas oxidada e reduzida de Co⁺² e Co⁰ respectivamente.

Em -1,20 V, os valores de R= 2,56 ($\pm 0,01$) Å e N=12 ($\pm 0,5$) indicam a completa redução de cobalto metálico.

4.2.2 – Medidas de XAS nas bordas K do O e do N

A comparação dos espectros do polímero crescido em presença de SDS e das amostras de Co/PPI na borda K do N são apresentados na figura 4.2.6.

Os espectros obtidos em -0,60V e -1,20 V apresentam uma diminuição da intensidade da transição π^* com concomitante aparecimento de uma transição a mais baixa energia em 397 eV (estrutura A). O surgimento desta nova transição indica o aparecimento de um novo estado desocupado e isto deve-se à formação de uma ligação química feita pelo nitrogênio. Ou seja, com a inserção de cobalto na matriz de PPI, há uma modificação na estrutura eletrônica do N, que significa que no sistema Co/PPI, diferentemente do que ocorre no sistema Cu/PPI, o metal interage com o

grupo amina do PPI, onde o par de elétrons do nitrogênio é retrodoado ao metal em uma ligação π p-d.

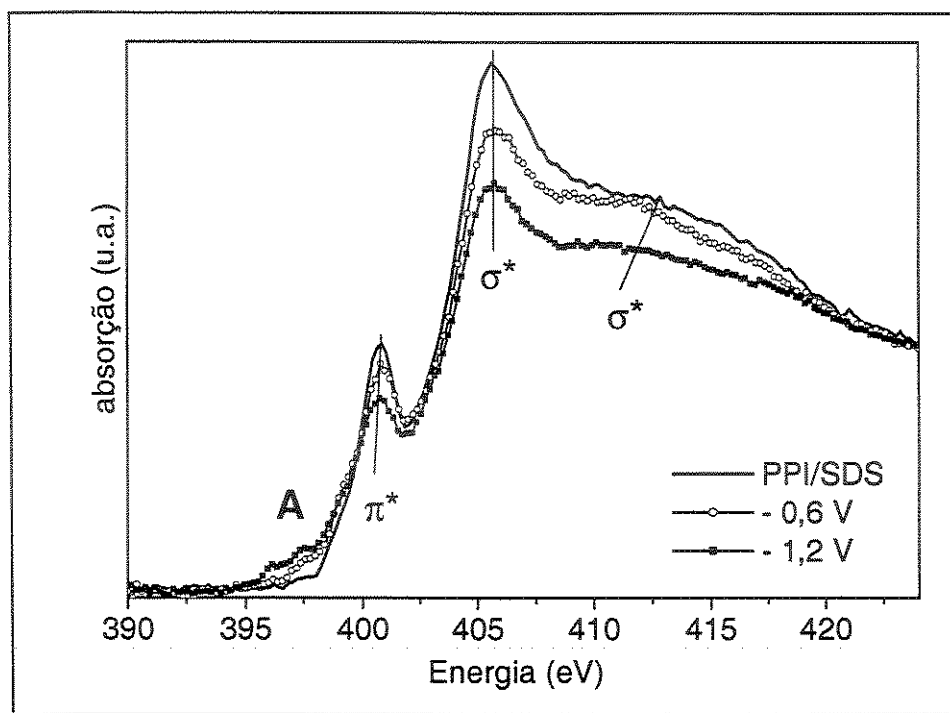


Fig. 4.2.6 – Espectro de XANES na borda K do N.

A comparação do espectro da borda K do O (Fig. 4.2.7) no polímero puro com as amostras de Co/PPI mostram que nesse caso, não ocorre uma modificação considerável entre os espectros. O fato do espectro PPI/SDS nesse caso ser diferente do apresentado com os compósitos Cu/PPI se deve ao fato de que nesse caso, o polímero é crescido em um meio eletrolítico diferente, em presença de H_3BO_3 ao invés de H_2SO_4 . Ou seja, o que se observa nesse caso, é que provavelmente ocorre a entrada concomitante de um outro tipo de ânion-dopante, por exemplo, o BO_3^{-3} . De toda forma, podemos afirmar que nesse caso, nenhuma nova interação ocorreu com os átomos de O após a inserção de metal, ou seja, o Co não interage com o PPI através de ligações Co-O.

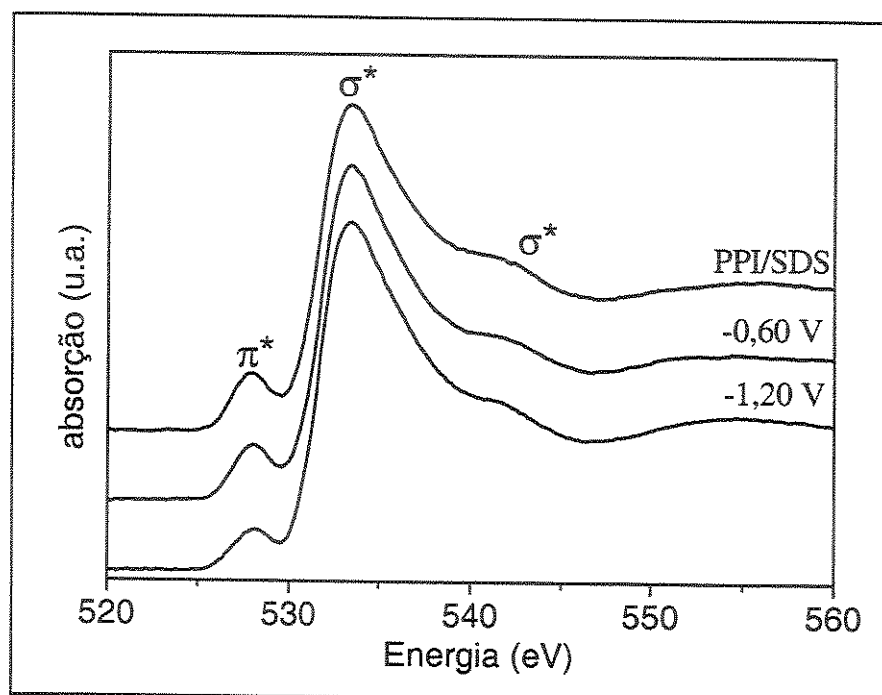


Fig. 4.2.7 – Espectro de XANES na borda K do O.

A principal diferença dos resultados obtidos nos sistemas Cu/PPI e Co/PPI é devida ao meio eletrolítico em que os compósitos são obtidos. Enquanto o sistema Cu/PPI é crescido em meio de H_2SO_4 , em $\text{pH} = 1,35$, o sistema Co/PPI é crescido em meio de H_3BO_3 , em $\text{pH} = 4,75$. Esta escolha se deu em função da redução eletroquímica de Co, Ni e Fe ser fortemente beneficiada em meio de H_3BO_3 , pois em meios mais ácidos como H_2SO_4 ou HNO_3 , a aplicação de potenciais redutores provoca a redução de hidrogênio e a formação de hidróxidos que se precipitam na superfície do eletrodo, provocando a passivação do mesmo [72,73].

Assim, devido a essa diferença no pH das soluções, o cobre foi inserido em um filme de PPI altamente protonado, enquanto o cobalto foi inserido em um filme de PPI parcialmente desprotonado [6,74], o que favoreceu a ligação do Co ao nitrogênio pirrólico.

Dessa forma, os resultados obtidos nas bordas K do N e do O sugerem que o início do processo de inserção de Co em PPI ocorra através de interações Co-N. Podemos então propor que o estágio inicial seja representado pelo complexo da figura 4.2.8.

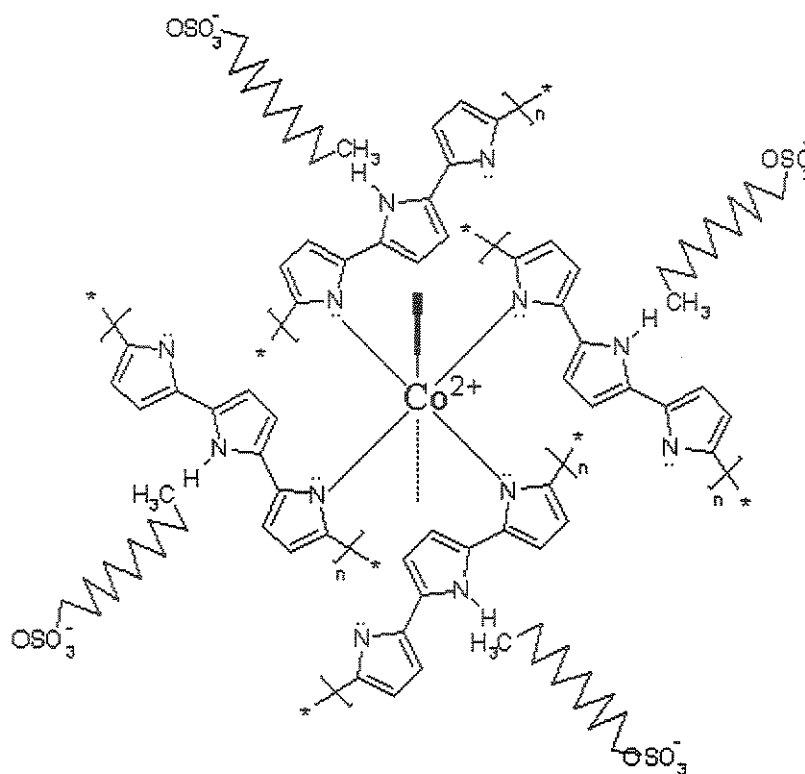


Fig. 4.2.8 – Proposta do arranjo ao redor do Co no estágio inicial da incorporação de Co em PPI.

Esta proposta é baseada em todas as informações extraídas através dos espectros das bordas K do Co, N e O, que são: (i) nesse estágio, o estado de oxidação do Co é de +2, (ii) o número médio de ligantes na esfera de coordenação ao redor do Co é de 6 ± 1 , sendo que todas as ligações possuem o mesmo comprimento ($R = 2,12 \pm 0,15 \text{ \AA}$) e (iii) o fato de que o cobalto interage somente com o N.

4.2.3 – Borda $L_{2,3}$ do Co

Foram também realizadas medidas *ex situ* na linha SGM, nas bordas $L_{2,3}$ de amostras de Co/PPI obtidas em $-0,60$ e $-1,20$ V. A figura 4.2.9 apresenta os espectros de XANES das bordas $L_{2,3}$ do Co, onde pico a cerca de 778 eV corresponde à borda L_3 ($2p_{3/2}$) e o pico a cerca de 793 eV corresponde à borda L_2 ($2p_{1/2}$) [75,76].

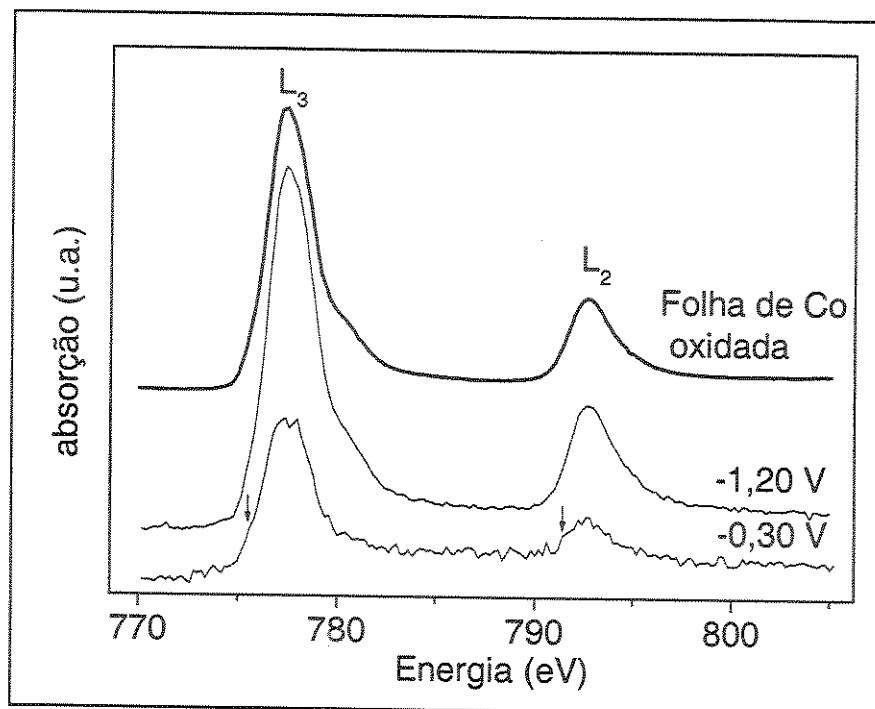


Fig. 4.2.9 – Espectros de XANES das bordas $L_{2,3}$ do Co.

A oxidação superficial causada pela exposição do compósito ao ar deve também nesse caso ser levada em consideração, contudo, no caso dos espectros $L_{2,3}$ de cobalto, essa influência é bem menos evidente que no caso do cobre.

No espectro obtido no estágio inicial da incorporação, em $-0,30$ V, nota-se a existência de ombros (indicados pelas setas) que são característicos dos óxidos de cobalto, tanto na forma Co_3O_4 como CoO . Isso deve-se ao fato de que o complexo Co-PPI existente neste estágio deve se decompor após a retirada do controle de potencial e ficar na forma de um óxido de cobalto.

No espectro do compósito reduzido em $-1,20$ V, o espectro é muito semelhante ao da folha de cobalto oxidada em atmosfera de O_2 .

Com relação à morfologia destes compósitos, observou-se por microscopia eletrônica de varredura que a redução de cobalto em polipirrol por 200 segundos leva à formação de agregados esparsos na superfície do PPI (Fig 4.2.10).

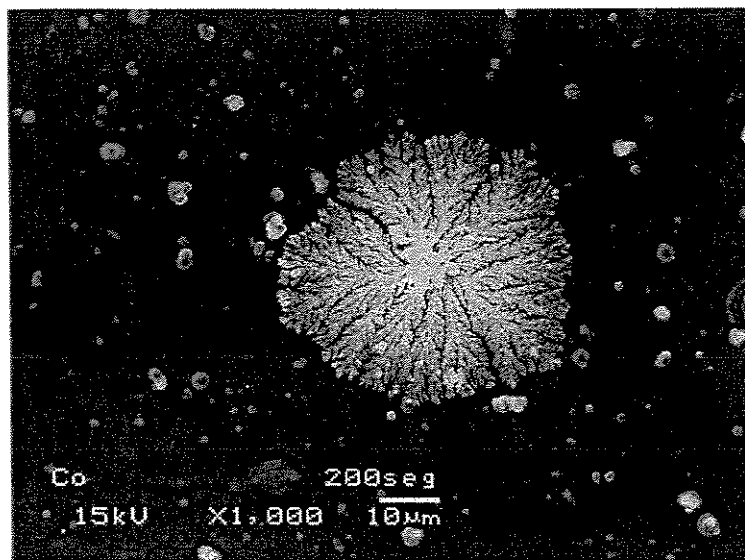


Fig. 4.2.10 – Agregado de Co^0 obtido a $-1,2$ V (JSM-5900LV).

Uma observação mais detalhada da morfologia dos agregados de Co^0 inseridos em PPI (Fig 4.2.11) mostra que estes agregados apresentam estruturas tipicamente dendríticas.

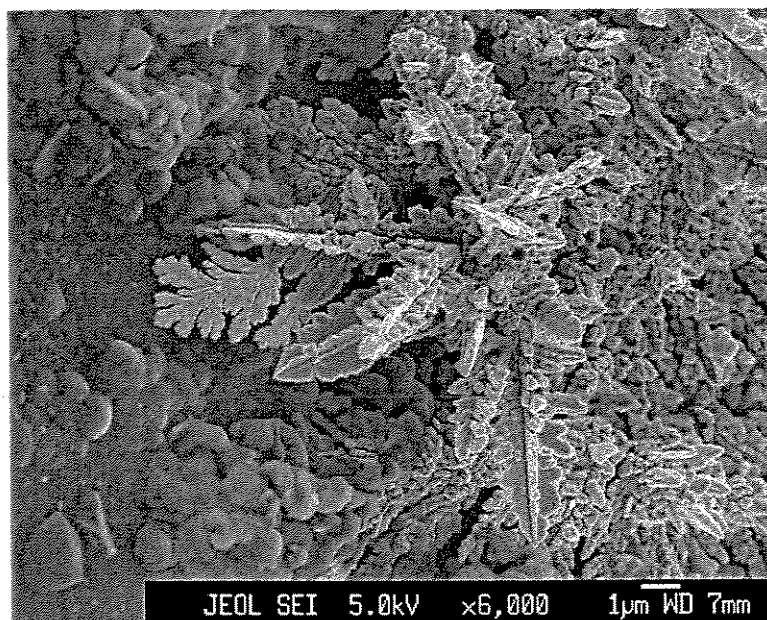


Fig. 4.2.11 – Agregado de Co^0 obtido a $-1,2$ V (JSM-6330F).

4.2.4 – Estudo da influência do pH

A estrutura cristalográfica do cobalto eletrodepositado é sensível ao pH do meio. O Co metálico pode apresentar empacotamento cfc ou hcp, sendo que o cfc possui distância interatômica de 2,506 Å, ligeiramente maior que o hcp ($d = 2,497$ Å). A eletrodeposição de monocamadas de Co metálico em meio ácido ($\text{pH} \approx 1$) promove um crescimento preferencial de estruturas cfc, e a eletrodeposição em meio menos ácido ($\text{pH} \approx 4$) a deposição preferencial é da estrutura hcp [77].

A fim de se verificar a influência do pH na estrutura obtida para o composto Co/PPI, foram realizadas medidas de EXAFS *in situ* na borda K do Co, em soluções com pH de 5,4; 2,1 e 1,7. A solução eletrolítica foi a mesma utilizada para as medidas de XAS apresentadas na seção 4.2.1, sendo que as soluções de pHs mais ácidos foram obtidas acrescentando-se H_2SO_4 (conc.). As medidas de XAS *in situ*, demonstraram primeiramente que a completa redução do cobalto a Co^0 ocorreu em um potencial mais negativo na solução de menor pH. Enquanto nas soluções de pH 5,4 e 2,1 a redução se deu em $-1,20$ V, em pH = 1,7 a redução só ocorreu em $-1,6$ V...

O sinal de EXAFS e a TF de cada um dos espectros na forma mais reduzida são apresentados nas figura 4.2.12 e 4.2.13.

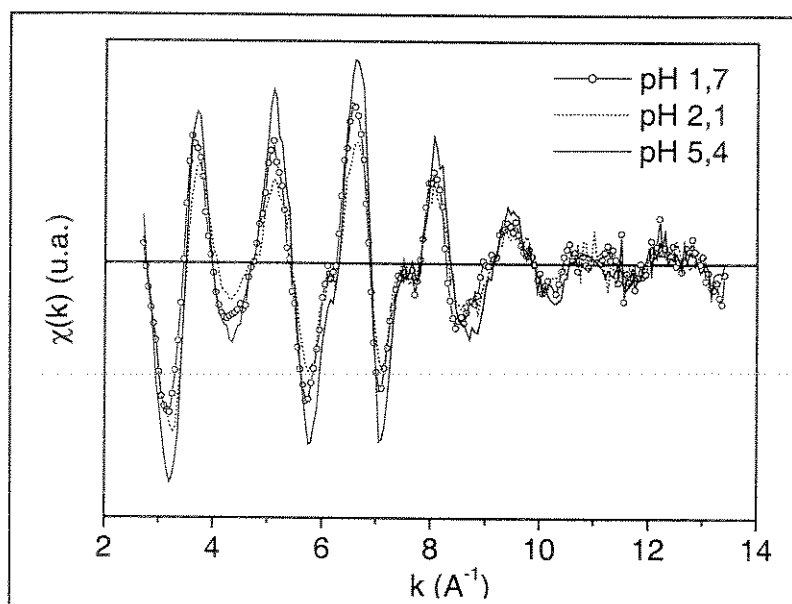


Fig. 4.2.12 – Sinal de EXAFS de compostos Co/PPI reduzidos em diferentes pHs.

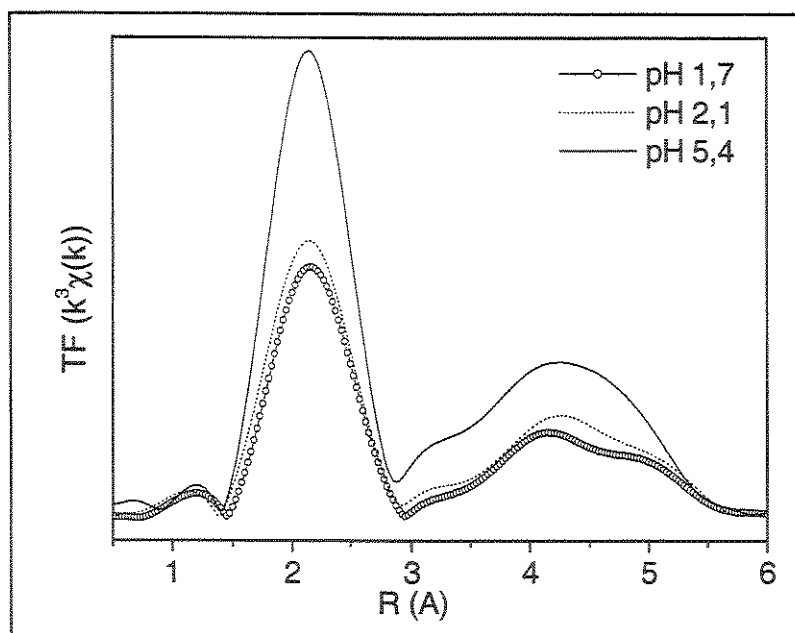


Fig. 4.2.13 – TF da borda K do Co.

O ajuste da primeira camada de vizinhos foi feito utilizando-se funções de fase e amplitude teóricas e observou-se uma variação da distância Co-Co nas diferentes amostras. Para os pHs de 5,4, 2,1 e 1,7 os valores de R foram respectivamente $2,494 (\pm 0,006) \text{ \AA}$, $2,494 (\pm 0,005) \text{ \AA}$ e $2,502 (\pm 0,003) \text{ \AA}$. Ou seja, em pH mais ácido, os depósitos de Co apresentam distância interatômica ligeiramente maior. Este resultado é coerente com as observações de Bubendorff e cols. [77] que obtiveram uma eletrodeposição de Co com simetria preferencial cfc em soluções de $\text{pH} = 1$ e deposições de Co com simetria preferencial hcp em soluções de $\text{pH} = 4$.

Existe muito pouca informação com relação ao tipo de empacotamento cristalino em filmes de cobalto eletrodepositados em função das condições de síntese. Contudo, esse tipo de investigação é de grande importância, como por exemplo para a comunidade que desenvolve materiais magnéticos pois uma vez que as propriedades magnéticas dos empacotamentos de Co fcc e hcp são diferentes [78,79], pode-se controlar, por exemplo, a propriedade magnética do material depositado, variando-se o tipo de empacotamento. Medidas de magnetização do sistema Co/PPI serão apresentadas na parte 4 dos resultados e discussões.

4.2.5 – Conclusões do sistema Co/PPI

Os resultados de XANES da borda K do Co acompanharam a inserção do Co em PPI que se inicia na forma de um Co^{+2} sendo reduzido a Co^0 em $-1,2$ V. Segundo a análise quantitativa do sinal EXAFS no início do processo de inserção o Co^{+2} permanece com 6 vizinhos em uma simetria octaédrica regular. O estágio intermediário de redução apresenta duas distâncias de ligação (Co-O e Co-Co) e a completa redução de Co^0 produz agregados com empacotamento hcp. A morfologia dos agregados de Co apresenta estruturas com padrões fractal.

Os resultados das bordas K do O e N indicam que a interação do cobalto metálico com a matriz polimérica se dá através de ligação com o nitrogênio, o que é devido ao pH do meio eletrolítico ($\text{pH} = 5,7$) que provoca uma desprotonação parcial dos nitrogênios pirrólicos, deixando-os mais reativos quimicamente.

O estudo da influência do pH na inserção de Co em PPI demonstrou que em soluções mais ácidas ($\text{pH} = 1,7$), há um ligeiro aumento no comprimento da ligação Co-Co.

4.3 – Parte 3: Partículas de cobalto em polianilina

Em função dos resultados obtidos e da morfologia no sistema Co/PPI, resolvemos estudar a inserção de Co em PANI a fim de se obter maiores informações da natureza da interação Co-N e também para tentar obter compósitos com melhor homogeneidade na distribuição das partículas metálicas sobre o filme polimérico.

A polimerização oxidativa da anilina é um processo bastante controverso e existem diferentes propostas para seu mecanismo de reação [80]. A oxidação da PANI é altamente dependente das condições do meio eletrolítico, tais como, pH, concentração, temperatura, bem como do método utilizado para sua obtenção. Acredita-se que no processo de oxidação estejam envolvidas diferentes etapas e que a cada etapa existam diferentes rotas que possam ocorrer concomitantemente [81,82].

Como descrito no capítulo 1, a PANI pode ser facilmente encontrada em 3 formas: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. A conversão de uma espécie em outra e o processo de dopagem são obtidos através de processos de protonação dos nitrogênios da rede polimérica e somente o sal protonado da forma esmeraldina apresenta condutividade.

A complexidade do processo redox da PANI apresenta ainda algumas particularidades tais como o “efeito memória” e o “efeito da pós-polimerização”. O chamado efeito memória é a dependência do potencial de oxidação pela velocidade de varredura e pelo “tempo de espera” que o polímero fica polarizado negativamente. Isso ocorre porque dependendo da forma como a PANI é polarizada negativamente, ela pode atingir diferentes estado de oxidação [80,82].

O efeito da pós-polimerização é a propriedade da PANI continuar se formando na forma esmeraldina mesmo após ser colocada em circuito aberto, ou seja, na ausência de corrente. Acredita-se que durante a oxidação, formem-se cadeias de PANI com estados de oxidação maior que a esmeraldina e estas formas podem reagir com monômeros de anilina residuais formando cadeias de esmeraldina [83,84].

Observa-se assim que o ambiente redox da PANI é bem diferente e mais complexo que o do PPI. Mesmo assim, a PANI também pode vir a adquirir a propriedade de ser uma membrana trocadora de cátions [85]. Dentre os métodos descritos estão a sulfonação química do polímero [86] ou a preparação de um

compósito PANI/polieletrólito, como por exemplo, PANI/poli(vinilsulfonato) [87]. Além dos processos que alteram a estrutura da PANI para beneficiar a inserção de cátions na rede polimérica, acredita-se que o próprio par de elétrons dos átomos de nitrogênio da PANI seja um potencial sítio ligante para cátions de metais de transição [88].

O compósito Co/PANI foi obtido utilizando-se o mesmo procedimento descrito para a obtenção do compósito Co/PPI. As respostas voltamétricas do polímero na ausência e na presença do cobalto bem como a resposta voltamétrica da anilina estão apresentadas nas figura 4.3.1.

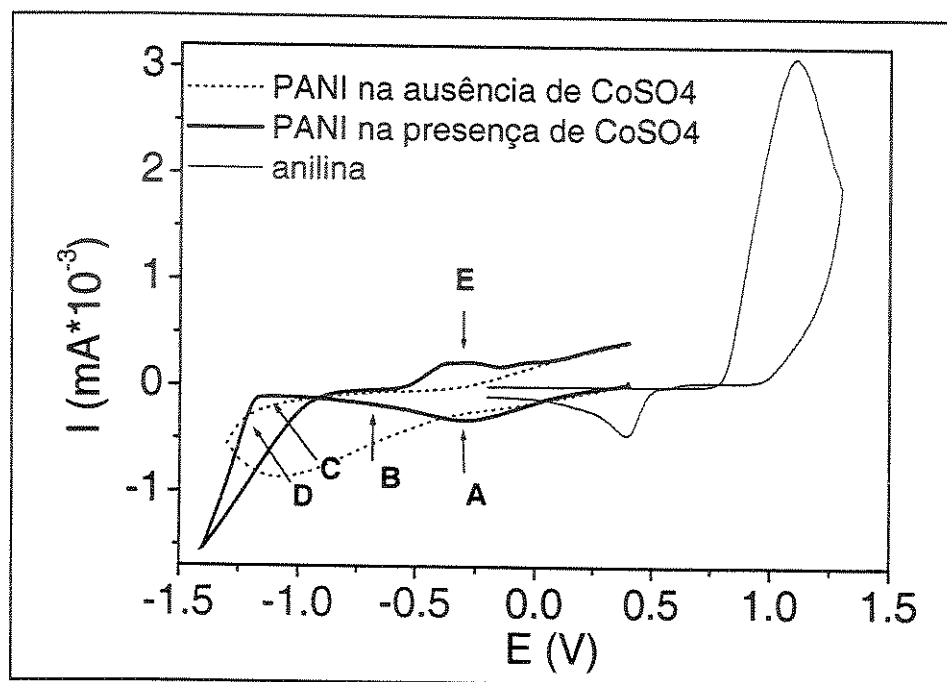


Fig. 4.3.1 – Resposta voltamétrica da anilina e da PANI na presença e na ausência de CoSO_4 .

As curvas são referentes à primeira resposta voltamétrica obtida. Observa-se que na presença e na ausência de CoSO_4 o comportamento das curvas da PANI são bastante diferentes, sendo que em presença de CoSO_4 diferentes processos de oxirredução podem ser observados. Em potenciais abaixo de -1,20 V há um brusco aumento da corrente de redução que é devida à redução de hidrogênio e em -0,30 V pode ser observado um pico de oxidação. Os pontos indicados pelas setas (-0,30 V (A), -0,70 V (B), -1,10 V (C), -1,20 V (D) e -0,70 V (E)) indicam os potenciais nos quais os espectros de XAS *in situ* foram obtidos.

4.3.1 – Medidas de XAS na borda K do cobalto

A figura 4.3.2 apresenta a evolução dos espectros de XANES na borda K do Co do sistema Co/PANI durante o processo de incorporação do metal. As estruturas identificadas nos espectros são as mesmas descritas na seção 4.2.1 para o sistema Co/PPI.

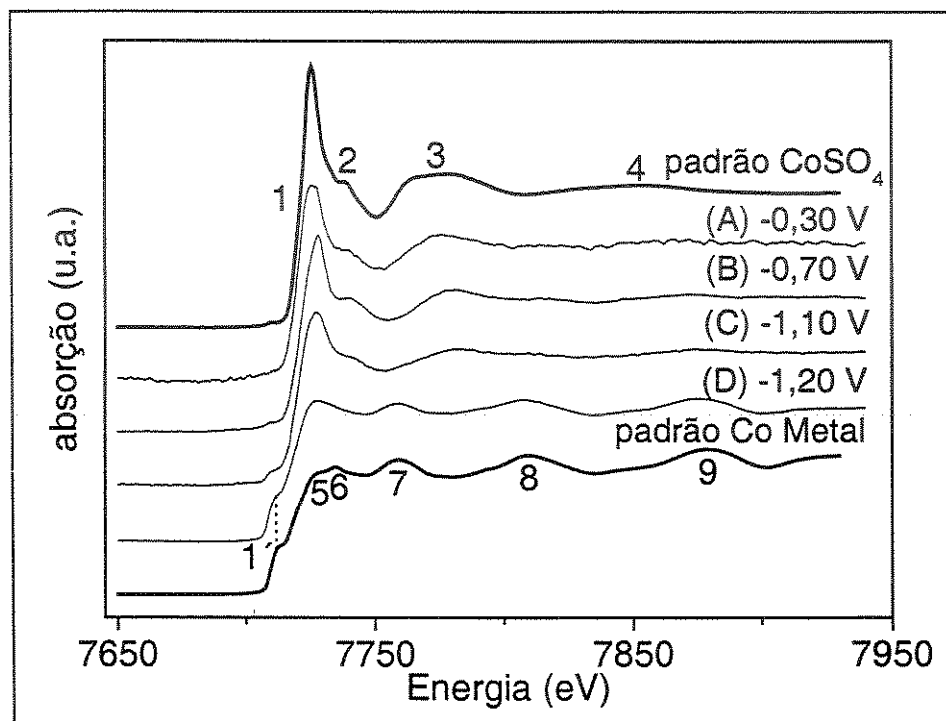


Fig. 4.3.2 – Espectros de XANES da borda K do Co.

Diferentemente do que ocorreu no caso da inserção de Co em PPI, o espectro obtido no estágio inicial da incorporação (-0,30 V) é bem diferente do espectro do CoSO_4 . A transição 1 ($1s \rightarrow 4p$) é menos intensa e a estrutura 3 é bastante diferente. Este espectro é muito semelhante ao do CoO(OH) que tem simetria octaédrica e estado de oxidação +3 [89].

Comparando-se os espectros da figura 4.3.3, observa-se que com a aplicação de potenciais mais redutores, há concomitantemente um aumento da intensidade da estrutura A e uma diminuição da estrutura B, que significa que há um aumento da transição $1s \rightarrow 3d$, devido a uma distorção da estrutura octaédrica e ao aparecimento de agregados metálicos.

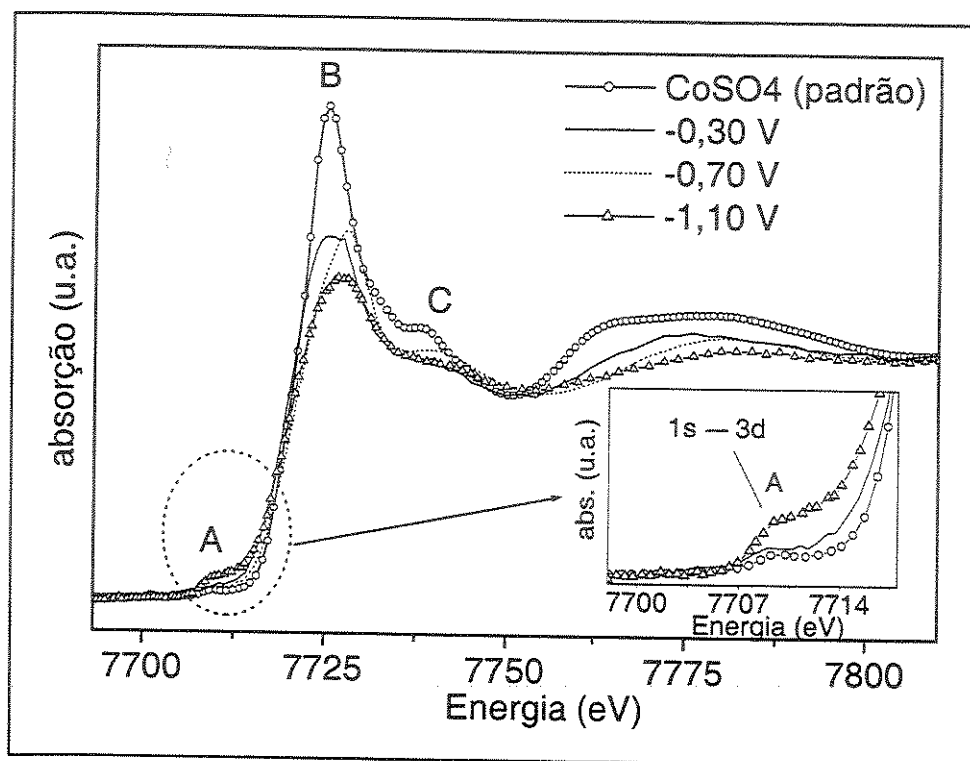


Fig. 4.3.3 – Detalhamento dos espectros de XANES de CoSO₄, -0,70 V e -1,10 V.

A redução de Co metal na matriz de PANI só é observada em -1,20 V, ou seja diferentemente do que ocorre na inserção de Co em PPI, nesse caso não ocorre a formação de um estágio que apresente uma mistura de Co⁺² e Co⁰. Pode-se observar na figura 4.3.2, que até -1,10 V os espectros de XANES não apresentam qualquer característica das estruturas do Co metal.

Também observamos que mesmo mantendo o controle do potencial ocorre uma evolução do sistema durante a aquisição de dados. Como pode ser observado na figura 4.3.4, que apresenta varreduras subsequentes para um mesmo potencial.

O processo de redução da PANI pode atingir diferentes estados de oxidação e inclusive já foi constatado que durante uma voltametria cíclica o processo de redução da PANI não se completa [90,91]. Então, aplicando-se continuamente -1,20 V, ocorre uma gradual redução do polímero que induz alterações no ambiente químico das partículas de Co ligadas a ela.

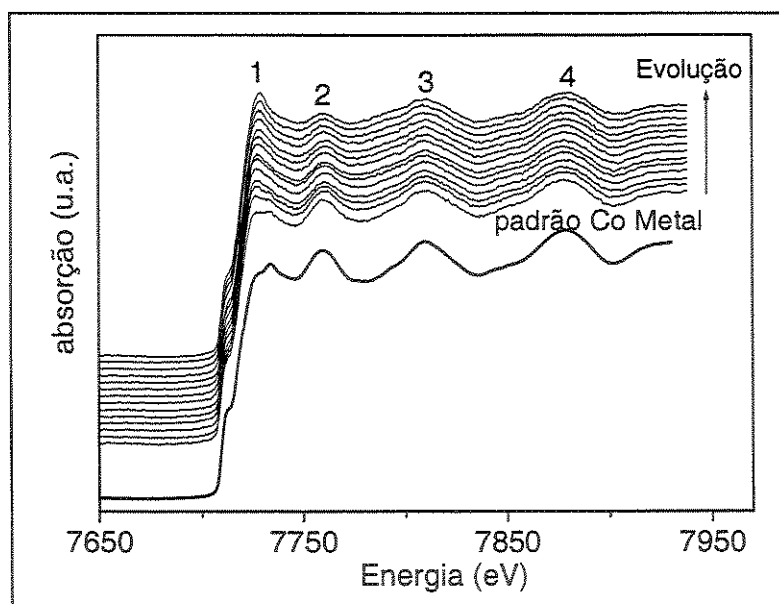


Fig. 4.3.4 – Evolução dos espectros de XANES (borda K do Co) polarizado em $-1,2$ V.

Assim, ao se aplicar $-1,20$ V há uma competição entre os processos de redução do metal e da PANI, mas com o passar do tempo, acaba havendo uma deterioração da estrutura metálica do Co reduzido. Essa deterioração não é observada quando espectros de XANES são obtidos *ex-situ*, ou seja, fora do eletrólito e sem controle de potencial (Fig. 4.3.5).

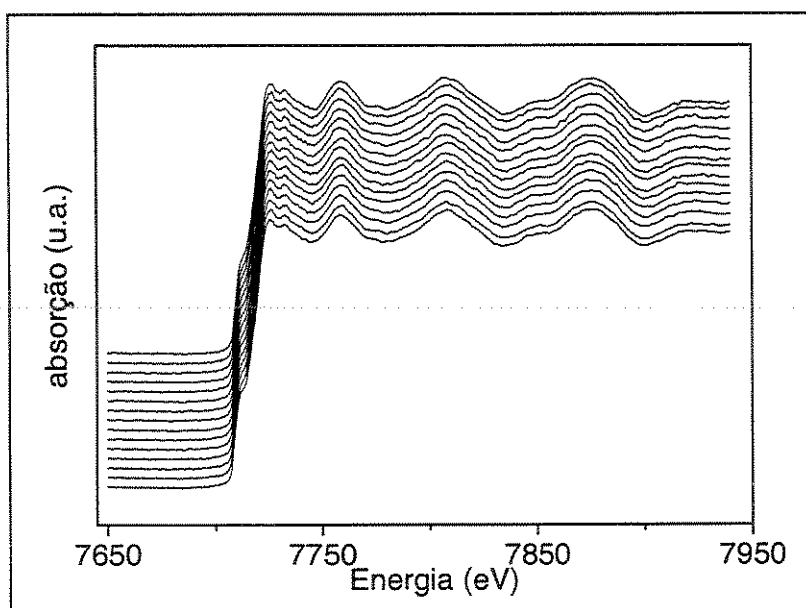


Fig. 4.3.5 – Espectros de XANES *ex situ* da borda K do Co, obtido sem controle de potencial, após redução por 200 segundos em $-1,20$ V.

Através dos espectros de XANES também foi observado que o processo de redução é irreversível, ou seja, não é possível dissolver o cobalto depositado, pois a oxidação do filme não provoca a dissolução do metal ($\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{+2} + 2 \text{e}^-$) mas sim, a formação de um óxido.

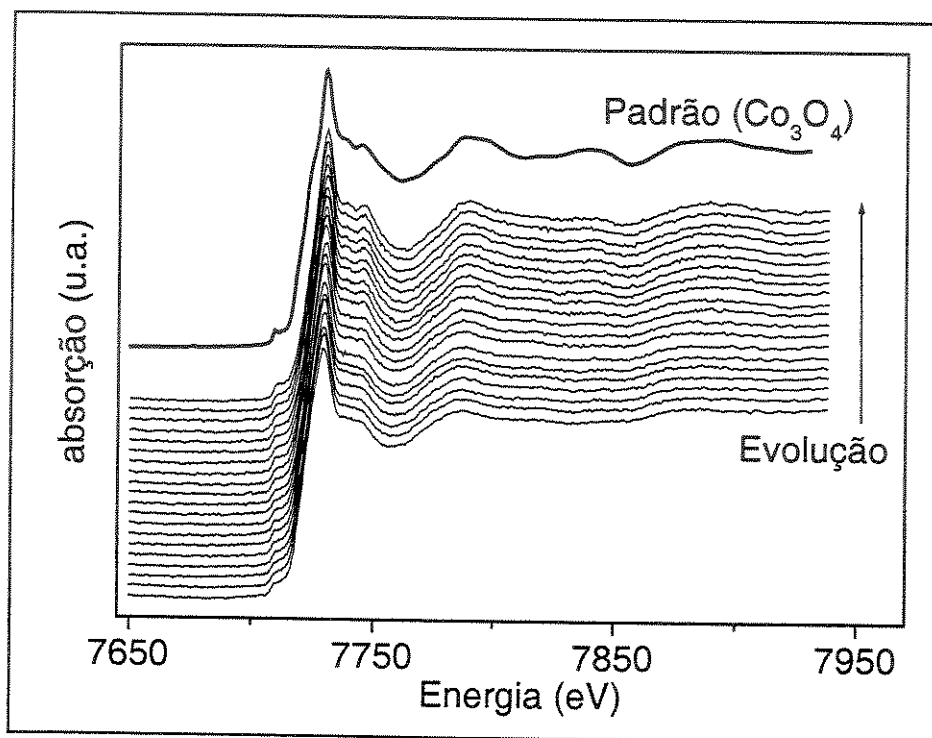


Fig. 4.3.6 – Evolução estrutural da borda K do Co em função do tempo, durante o processo de oxidação em -0,70 V.

Observa-se assim que a aplicação de potenciais de oxidação no composto de Co^0/PANI leva à formação Co_3O_4 que possui uma estrutura do tipo espinélio, com sítios de Co^{+2} e Co^{+3} , sendo que os sítios Co^{+2} são tetraédricos e os Co^{+3} são octaédricos [92].

Este estudo do processo de oxidação foi realizado somente no sistema Co/PANI pois nos demais compostos analisados neste trabalho (Cu/PPI e Co/PPI), o processo de redução do metal mostrou-se reversível de forma que a aplicação de potenciais de oxidação no filme, provocou a dissolução do metal depositado.

O sinal EXAFS (Fig 4.3.7) confirma a observação feita pelos espectros de XANES e pode-se observar claramente que as oscilações de Co metal só são identificadas no sinal obtido a -1,20 V.

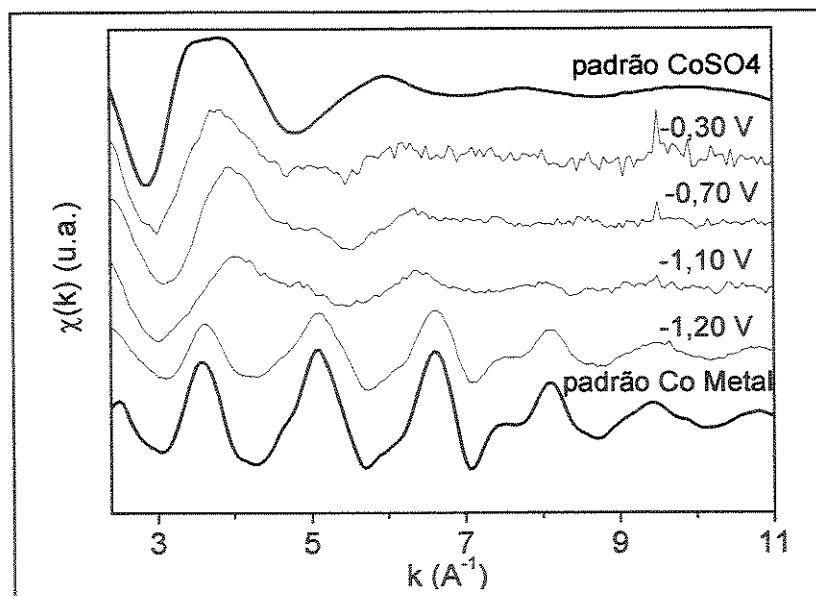


Fig. 4.3.7 – Sinal EXAFS.

A TF do sinal de EXAFS (Fig. 4.3.8) mostra que em $-0,30$ V, $-0,70$ V e $-1,10$ V há uma contribuição de um primeiro vizinho cuja distância pode ser Co-O ou Co-N e um segundo vizinho Co-Co mais afastado que surge devido a alterações no arranjo cristalino ao redor do Co, como verificado pelos resultados de XANES.

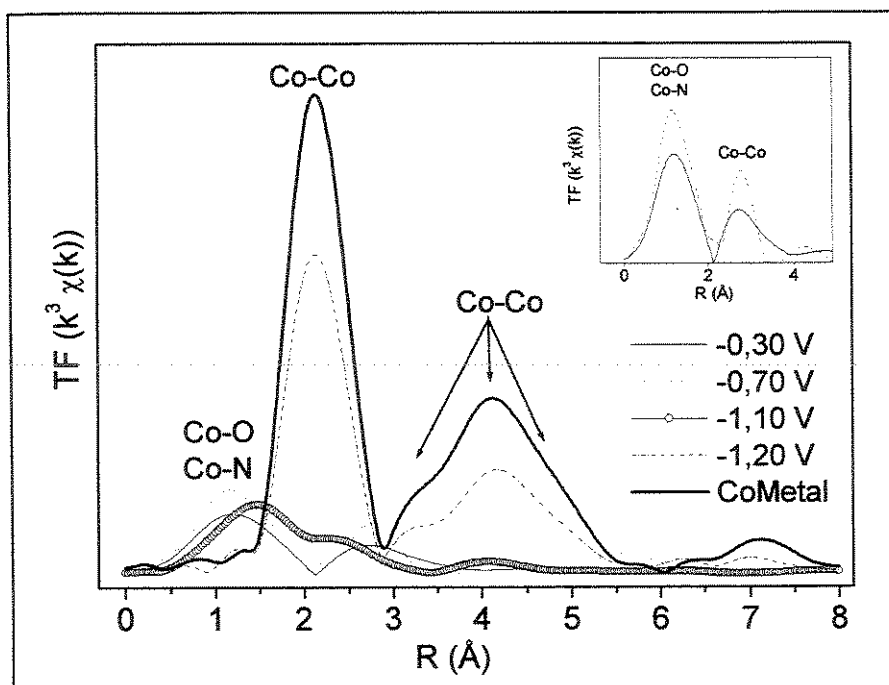


Fig. 4.3.8 – TF do sinal de EXAFS.

A TF do espectro obtido em -1,20 V comprova a completa redução de Co metal a este potencial que apresenta somente a contribuição de distâncias Co-Co. Pode-se observar também, picos relativos a vizinhos de mais longo alcance, demonstrando que os agregados de Co metálicos inseridos em PANI apresentam uma organização cristalina de médio alcance.

Os ajustes da primeira camada de coordenação foram realizados utilizando-se funções de fase e amplitudes experimentais de CoSO_4 e Co metal e os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1 – Resultados obtidos da análise quantitativa da esfera de coordenação.

Amostra	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
-0,30 V	$3,6 \pm 0,5$	$2,02 \pm 0,01$	$0,0017 \pm 0,0006$
-0,70 V	$6,0 \pm 0,5$	$1,94 \pm 0,01$	$0,0024 \pm 0,0004$
-1,10 V	$6,0 \pm 0,5$	$1,91 \pm 0,01$	$0,0249 \pm 0,0003$
-1,20 V	$7,6 \pm 0,5$	$2,48 \pm 0,01$	$0,0005 \pm 0,0002$
Co metal	12	2,497	0,0055
CoO(OH)	6	1,920	

Com os dados da tabela 4.3.1, observa-se nos potenciais de -0,30V, -0,70 V e -1,10 V os valores de N obtidos oscilam entre 4 e 6 e as distâncias entre 2,02 e 1,91 Å, sugerindo a ocorrência de várias modificações estruturais nesses potenciais, onde deve-se formar majoritariamente um óxido do tipo CoO(OH) mas não se exclui a possibilidade de mistura entre óxidos como CoOH ou óxidos desordenados.

4.3.2 – Medidas de XAS nas bordas K do O e N.

O espectro de XANES na borda K do N de compósitos Co/PANI são apresentados na figura 4.3.9.

Nos espectros da borda K do N em PANI, as ressonâncias π^* apresentam vários desdobramentos devido a efeitos de conjugação. Analisando-se a posição, a intensidade e os desdobramentos das ressonâncias $\text{N}1s \rightarrow \pi^*$, podem ser distinguidas as contribuições de N amina -NH- (predominantemente ligações simples) e de N imina -N= (com alta densidade de elétrons π).

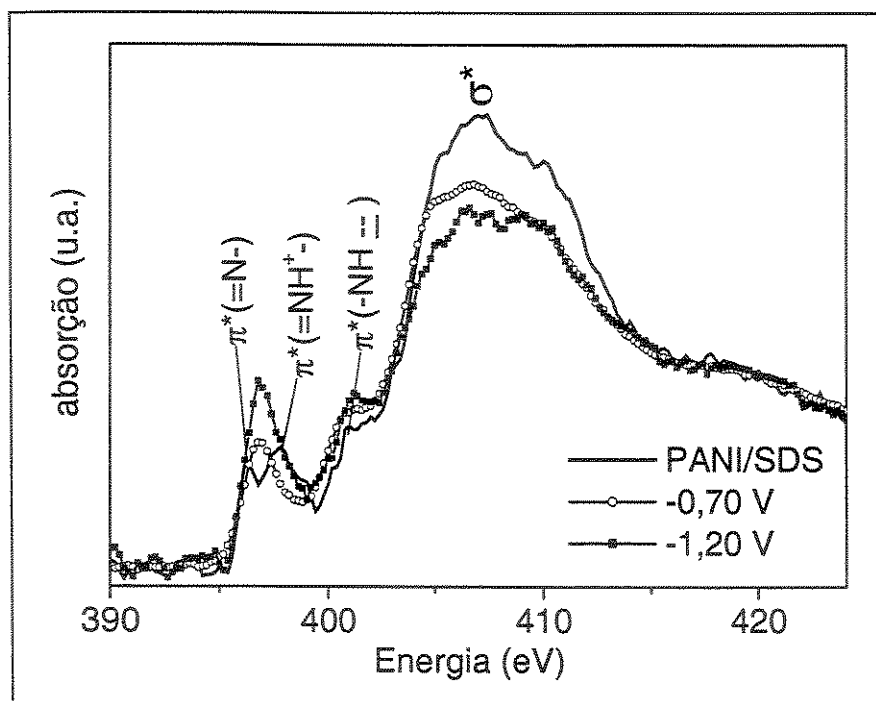


Fig. 4.3.9 – Espectro de XANES na borda K do N.

Os picos que surgem em torno de 397 eV correspondem às transições $1s \rightarrow 2p\pi^*$ dos grupos imina ($=N-$) e a variação na intensidade e posição destes picos é reflexo da influência de grupos vizinhos na distribuição eletrônica do N e no potencial molecular envolvendo a ponte $-HC=N-$ [93,94]. O espectro da PANI/SDS apresenta um desdobramento onde a primeira transição π^* ($=N-$) identifica os grupos desprotonados e a segunda transição π^* ($=NH^+-$) identifica os grupos protonados [63,93].

A transição π^* que surge em cerca de 401 eV é devida à ressonância $1s \rightarrow 2p\pi^*$ da amina aromática ($-NH--$) que é característica da leucoesmeraldina, ou seja, é um indicativo da forma reduzida da PANI [93]. Pode-se observar pela figura 4.3.9 que a intensidade da ressonância π^* ($-NH--$) aumenta com a aplicação de potenciais mais redutores, ou seja, há um aumento da forma reduzida da PANI. Isto está coerente com a observação feita na figura 4.3.4, onde demonstrou-se que a matriz polimérica se reduz continuamente induzindo alterações estruturais no agregado metálico.

Com relação às transições do grupo imina, observa-se que com a inserção de Co ($-0,70$ V e $-1,20$ V), o desdobramento da ressonância π^* desaparece, dando lugar a um único pico centrado em 397 eV. No caso de compostos de PANI, modificações na estrutura eletrônica do N podem ser devidas tanto a variações no grau de protonação, como a outros tipos de interações do N.

Quando estas modificações são devidas a variações no nível de protonação do N imínico, os espectros sofrem variações apenas nas intensidades dos picos π^* ($=N^-$) e π^* ($=NH^+-$) [93]. Porém, o que se observa nesse caso, é o desaparecimento do desdobramento com o surgimento de um único pico em uma energia que não coincide com tais transições e que aumenta com o aumento da quantidade de cobalto. Isto demonstra que esta modificação deve ser relacionada a efeitos indutivos de ligantes, ou seja, grupos (ou átomos) que provocam importantes alterações na densidade eletrônica ao redor do N [63,94]. Portanto, neste caso, nós interpretamos esta modificação da ressonância π^* dos N imínicos como sendo reflexo da hibridização dos estados p do nitrogênio com d do metal. Além do mais, a posição em energia desta transição coincide com a observada no sistema Co/PPI.

A figura 4.3.10 apresenta os espectros de XANES da borda K do O.

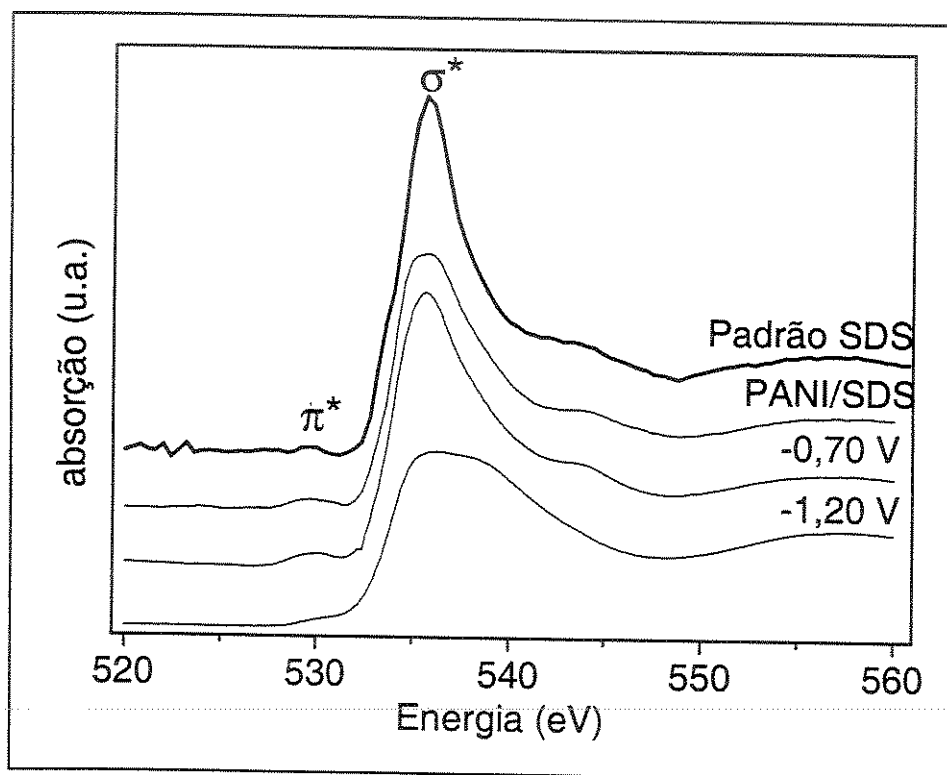


Fig. 4.3.10 – Espectros de XANES da borda K do O.

Através da figura 4.3.10, observa-se que o espectro da PANI crescida em presença de SDS é muito semelhante ao espectro do padrão de SDS, demonstrando que o ambiente químico ao redor do O na PANI/SDS é muito semelhante ao ambiente químico ao redor do O no SDS, ou seja, também no caso da PANI ocorre a inserção de contra-ânions $[CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-]$.

Com a inserção de Co, pode-se observar que não houve o surgimento de uma nova transição eletrônica π^* (1s) para estados p-d devidos à hibridização dos orbitais O 2p-Co3d, ou seja, nota-se claramente que o Co inserido na matriz de PANI não interage com o O do contra-íon inserido.

O espectro de -1,20 V apresenta algumas modificações, principalmente na transição $1s \rightarrow \sigma^*$ (2p). Como essa transição é relacionada com uma ressonância intramolecular delocalizada que envolve vizinhos de mais longo alcance, uma possível explicação para esta modificação é relacionada com deformações na rede polimérica, devido ao processo de redução da PANI.

4.3.3 – Medidas de XAS nas bordas $L_{2,3}$ do Co.

Para se verificar a estrutura eletrônica dos agregados de Co metálico inseridos na matriz de PANI, foram obtidos os espectros da figura 4.3.11 que apresenta as bordas $L_{2,3}$ do Co.

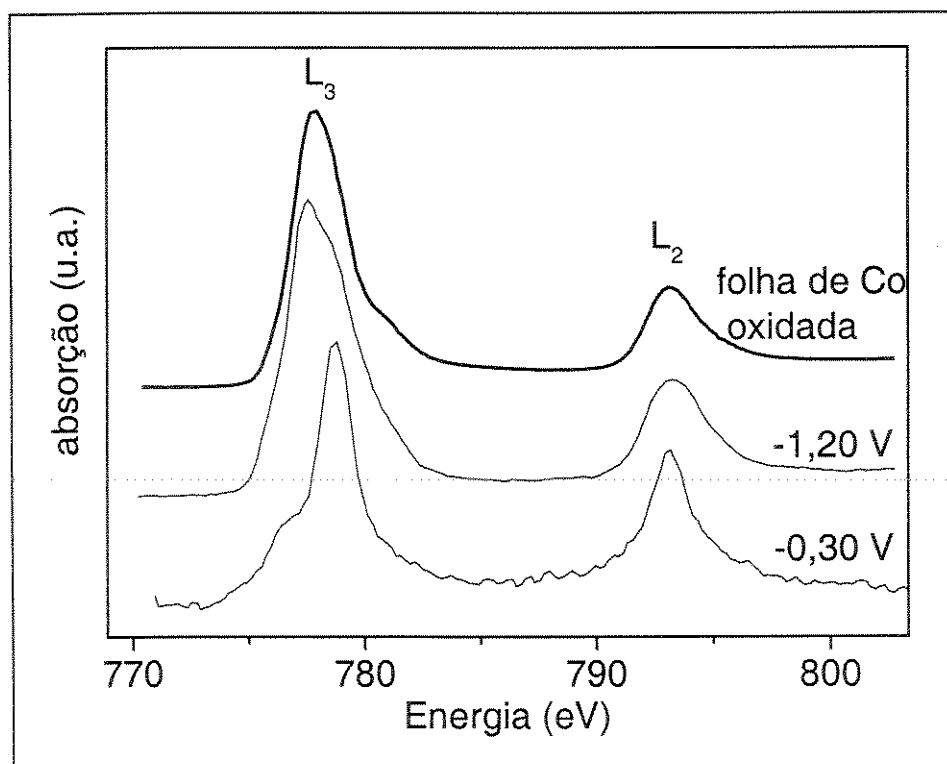


Fig. 4.3.11 – Espectros de XANES das bordas $L_{2,3}$ do Co.

O espectro do composto Co/PANI obtido a -0,30 V é idêntico ao Co_3O_4 [76] e o obtido em -1,20 V é muito semelhante ao espectro da folha de Co metálica exposta a atmosfera de O_2 , demonstrando que há uma oxidação superficial dos agregados de Co.

4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura.

A figura 4.3.12 apresenta uma imagem por MEV do composto Co/PANI obtido em -1,20 V, mostrando uma visão geral da distribuição dos agregados metálicos. Esta foi a amostra utilizada para a realização das medidas de XAS *ex situ* na borda K do Co. Observa-se que a inserção de Co em PANI é bem mais homogênea que sua inserção em PPI, podendo ser observados mais pontos de nucleação distribuídos de forma razoavelmente regular.

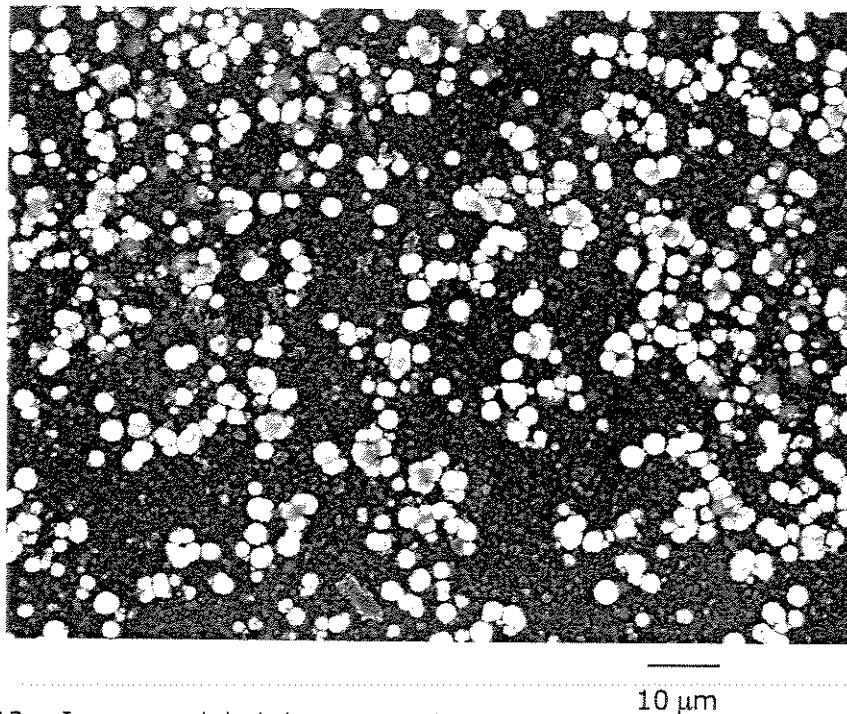
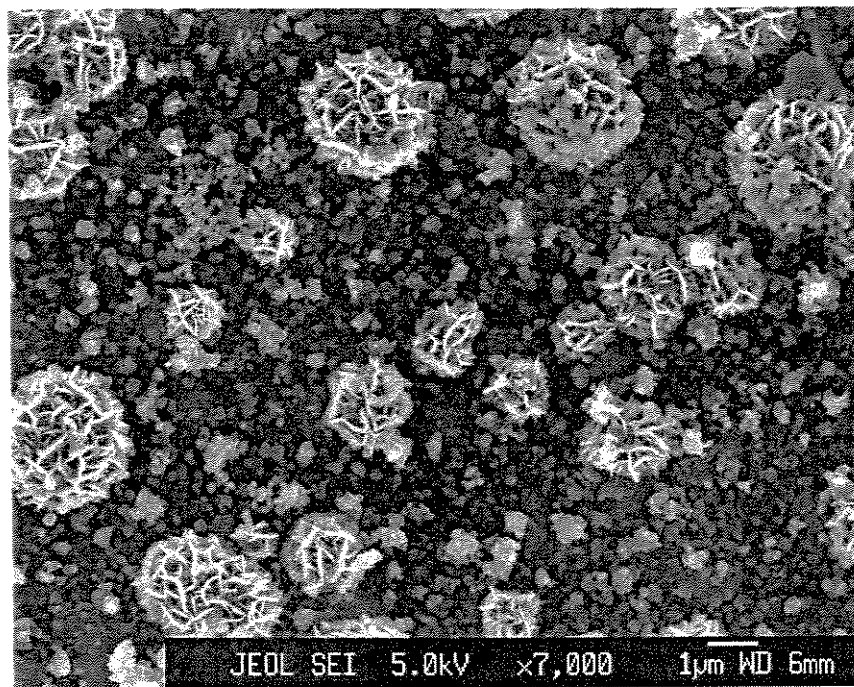
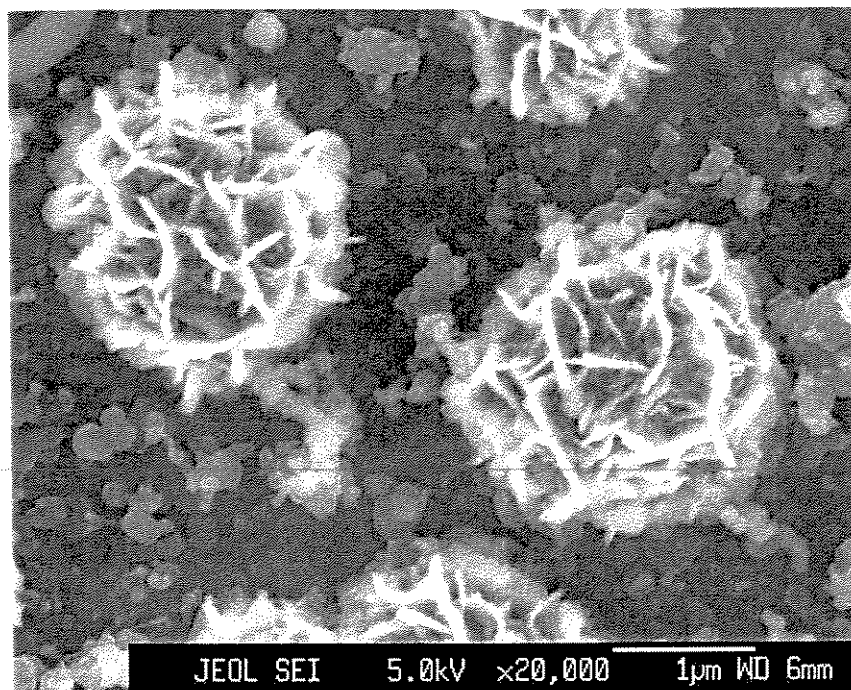


Fig. 4.3.12 – Imagem global dos agregados de Co imersos em matrizes de PANI.

Em uma ampliação maior (Fig. 4.3.13 (a), (b) e (c)), pode-se observar que estes agregados apresentam crescimento em placas que se sobrepõe formando agregados esféricos.

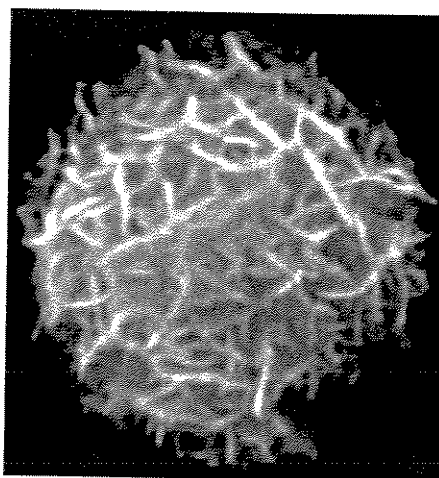


(a)

 $1\ \mu\text{m}$ 

(b)

 $1\ \mu\text{m}$




(c) 
1 μm

Fig. 4.3.13 – Imagens por MEV dos agregados de Co imersos em matrizes de PANI (a-b) 5 kV e (c) 20 kV.

A diferença entre as imagens 4.3.13 (a,b) e (c) é o microscópio utilizado e a tensão aplicada no filamento. As imagens 4.3.13 (a) e (b) foram obtidas no microscópio de emissão de campo (JSM-6330F) em 5kV onde observa-se tanto a matriz polimérica, quanto a estrutura metálica dos agregados. A imagem 4.3.13 (c) foi obtida no microscópio de baixo vácuo (JSM-5900LV) em 20 kV onde não podem ser observados os contornos do filme polimérico, contudo, permite uma melhor visualização dos contornos dos agregados metálicos.

4.3.5 – Conclusões do sistema Co/PANI

Os resultados de XANES e EXAFS demonstraram que na formação do complexo no estágio inicial da incorporação de Co em PANI, há uma brusca quebra de simetria ao redor do Co^{+2} , onde ele passa a apresentar $3,6 \pm 0,5$ vizinhos a $2,02 \pm 0,01$ Å de distância. Diferentemente do que foi observado no caso da inserção em PPI, a redução de Co^0 na PANI não passa por um intermediário contendo as formas Co^{+2} e Co^0 . Contudo, de forma similar ao sistema Co/PPI, a interação metal-polímero no sistema Co/PANI também se dá através de interações Co-N.

Observa-se também, que a inserção de Co em PANI ocorre de forma irreversível, sendo que a oxidação dos agregados metálicos não causa a dissolução do Co^0 , mas sim, a formação de Co_3O_4 .

Finalmente, através das imagens de microscopia pode-se concluir que o compósito Co/PANI apresenta uma distribuição de agregados metálicos muito mais homogênea que o compósito Co/PPI. Uma provável explicação para isso, é a possibilidade de que no potencial de redução do Co, a PANI seja mais condutora que o filme de PPI.

4.4 - Parte 4: Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização *in situ* foram realizadas no compósito Co/PPI em diferentes tempos de redução de Co, conforme descrito na seção 3.6, para se avaliar as propriedades magnéticas do compósito formado. Também neste estudo, foi feita uma avaliação da influência do contra-íon (DS^-) nas propriedades magnéticas do material obtido.

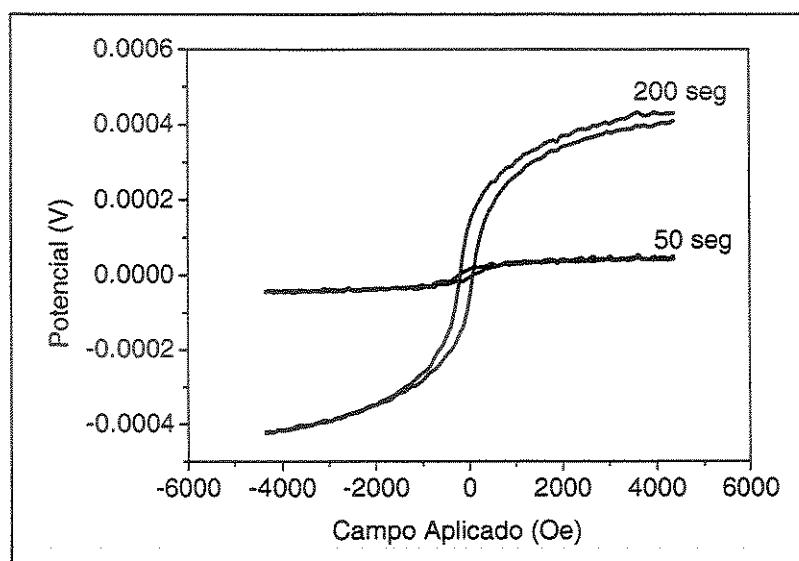
Um dos grandes interesses da comunidade que desenvolve materiais magnéticos tem sido a obtenção de materiais com magnetoresistência gigante (GMR), ou seja, materiais que ao se aplicar um campo magnético produzam uma variação na resistência elétrica maior que 10%. Esses materiais apresentam importantes aplicações em sensores e em dispositivos magnéticos de armazenamento [96]. A GMR foi obtida inicialmente em multicamadas de metais, onde se intercala um metal magnético e outro não-magnético [97], mas posteriormente ela foi também verificada em sistemas granulares, onde pequenas partículas de um metal magnético são imersas em uma matriz não magnética [98]. A produção tanto de multicamadas como de sistemas granulares tem também sido obtida através de eletrodeposição [99-105].

Metais não magnéticos e cerâmicos têm sido comumente utilizados como matrizes em sistemas granulares, mas a utilização de materiais poliméricos para este fim é ainda incipiente. Existe na literatura, o relato de fracas propriedades ferromagnéticas em polímeros condutores [106], contudo em princípio, o compósito Co/PPI pode ser considerado um sistema granular onde partículas de um metal magnético estão imersas em uma matriz não magnética.

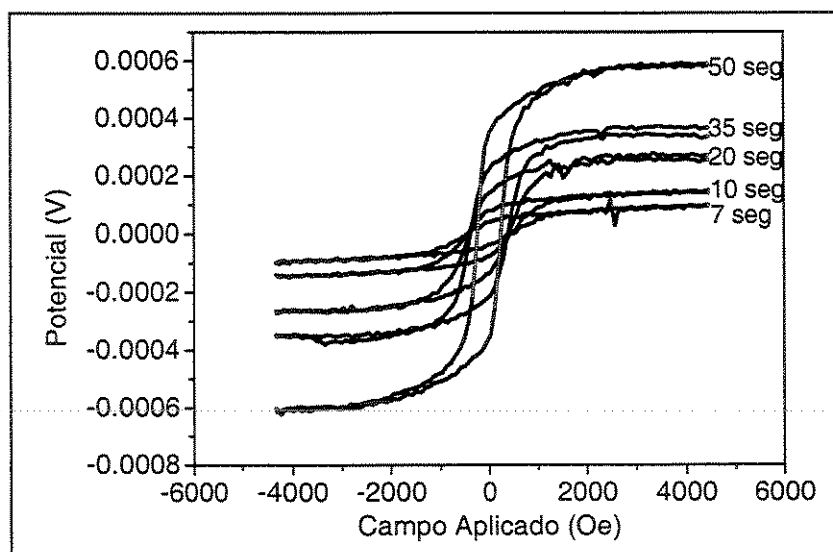
Nos sistemas granulares, as propriedades das partículas magnéticas (tamanho médio, distribuição de tamanhos, concentração) é que definem as propriedades magnéticas do material obtido. Quando as partículas magnéticas são menores que o chamado diâmetro crítico, o sistema apresenta propriedades superparamagnéticas e acima desse diâmetro, o sistema é ferromagnético. No regime superparamagnético, as partículas não sofrem interação magnética entre si, ou seja, o momento magnético de cada partícula não é influenciado pelas partículas ao seu redor. Por outro lado, as partículas ferromagnéticas interagem entre si e os momentos magnéticos das partículas são orientados todos na mesma direção [107]. O que se aceita hoje em dia,

é que são as partículas superparamagnéticas, as responsáveis pela propriedade de GMR nas ligas e materiais compósitos granulares [96].

As curvas de histerese obtidas na presença e na ausência do surfactante (SDS) são apresentadas na figura 4.4.1 (a) e (b).



(a)



(b)

Fig. 4.4.1 – Curvas de histerese em diferentes tempos de redução do metal (a) na presença e (b) na ausência de SDS.

Na obtenção das curvas de histerese, parte-se uma amostra desmagnetizada e aplica-se um campo magnético (H), aumentando-o até se atingir a magnetização de saturação (M_S) e então inverte-se o campo até $H = 0$. Quando a curva apresenta histerese, ou seja, quando existe uma componente ferromagnética no sistema, ao chegar em $H = 0$, a curva se abre e apresenta uma magnetização remanente (M_R). Para se remover esse campo, é necessário inverter o campo aplicado até se anular a magnetização, e nesse ponto encontra-se o campo coercivo ($-H_c$). Continuando a aumentar o campo no sentido negativo, atinge-se novamente a magnetização de saturação. Invertendo-se novamente o campo, a curva segue em um caminho simetricamente inverso ao anterior (em relação à origem), fechando-se assim, o ciclo de histerese. A figura 4.4.2 ilustra uma curva de histerese apresentando os pontos de M_R , M_S e H_c .

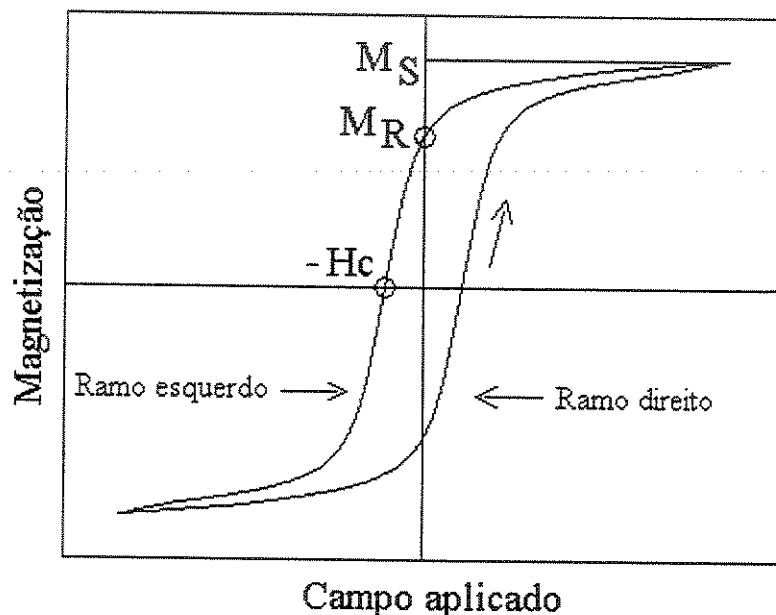


Fig. 4.4.2 – Curva de histerese, onde M_S = magnetização de saturação, M_R = magnetização de remanência e H_c = campo coercivo.

Para se quantificar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas de Co imersas em PPI, foram realizados ajustes no ramo esquerdo das curvas de histerese (como identificado na figura 4.4.2) utilizando-se uma função de magnetização que leva em conta dois componentes: (a) um componente superparamagnético, com uma função de distribuição de tamanho log-normal e (b)

um componente ferromagnético. A descrição do modelo teórico utilizado é apresentada por Cezar, J.C. e colaboradores [108] e os parâmetros ajustáveis desta função são:

Da parte superparamagnética:

- M_S = magnetização de saturação
- μ_0 = valor mediano do tamanho da partícula em magnetons de Bohr
- σ = largura da distribuição de μ_0

Da parte ferromagnética:

- M_S = magnetização de saturação
- H_c = campo coercivo
- a relação M_R/M_S
- A temperatura na qual foi realizada a medida entra como um parâmetro fixo. (No caso utilizou-se temperatura ambiente, $T = 300K$).

A relação M_R/M_S dá uma idéia do comportamento ferromagnético das amostras, quer dizer, quanto mais próximo de 1 é esse índice, mais “quadrada” é a curva da histerese e maior a facilidade com que se magnetiza a amostra.

Após a realização dos ajustes, calculou-se diâmetro médio da partícula que contribui para o comportamento superparamagnético, da seguinte forma:

1- Calculou-se o tamanho médio da partícula ($\bar{\mu}$), utilizando-se o tamanho da partícula (μ_0) e a largura da distribuição (σ) (eq. 4.1):

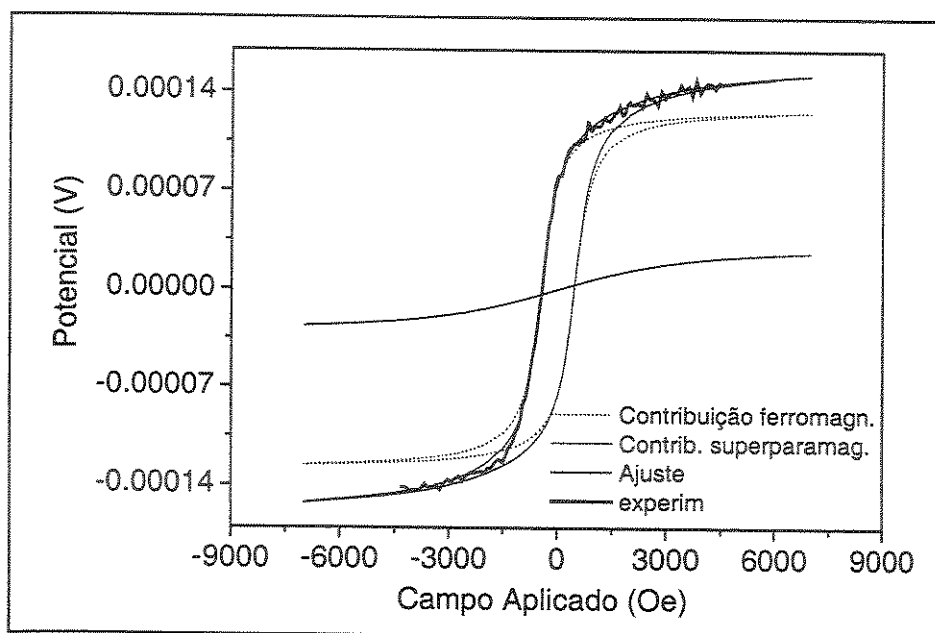
$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad (\text{eq. 4.1})$$

2- Calculou-se o diâmetro médio da partícula (D em nm), fazendo-se uma aproximação com o valor da magnetização de saturação do cobalto massivo (I_s) (eq 4.2):

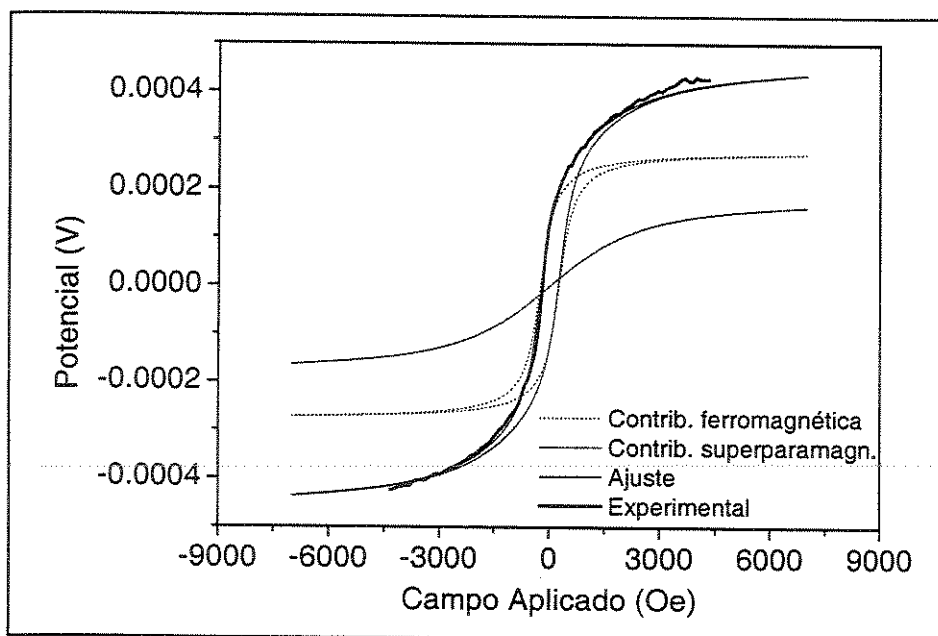
$$D = 0.23027 \sqrt[3]{\bar{\mu}} \quad (\text{eq. 4.2})$$

As figuras 4.4.3 (a) e (b) apresentam exemplos de ajustes, de baixa e alta contribuição superparamagnética. A tabela 4.4.1 apresenta os resultados obtidos através dos ajustes das curvas de magnetização e a tabela 4.4.2 apresenta os parâmetros calculados através dos dados da tabela 4.4.1. A curva obtida com 50

segundos de deposição na presença de surfactante apresentou uma relação sinal/ruído muito baixa e não foi possível o ajuste da curva.



(a)



(b)

Fig. 4.4.3 – Ajuste realizado para a amostra reduzida (a) por 10 segundos na ausência de SDS e (b) por 200 segundos na presença de SDS.

Tabela 4.4.1 – Parâmetros ajustados:

Amostra	Parte superparamagnética			Parte ferromagnética		
	Mss (V)	μ_0	σ	Msf (V)	Mr/Ms	Hc (Oe)
200seg						
(com SDS)	$1,9 \times 10^{-4}$	0,42	0,007	$2,8 \times 10^{-4}$	0,45	254
7 s*	$2,0 \times 10^{-5}$	0,42	0,009	$8,2 \times 10^{-5}$	0,47	470
10 s	$3,3 \times 10^{-5}$	0,29	0,016	$1,3 \times 10^{-4}$	0,59	464
20 s	$6,5 \times 10^{-5}$	0,50	0,007	$2,3 \times 10^{-4}$	0,60	422
35 s	$6,4 \times 10^{-5}$	0,47	0,022	$3,3 \times 10^{-4}$	0,67	378
50 s	$9,0 \times 10^{-5}$	0,42	0,008	$5,2 \times 10^{-4}$	0,68	250

- ❖ os resultados para 7 segundos foram obtidos após um alisamento da curva que apresentava muito ruído. A figura 4.4.4 apresenta a curva original e após o alisamento.

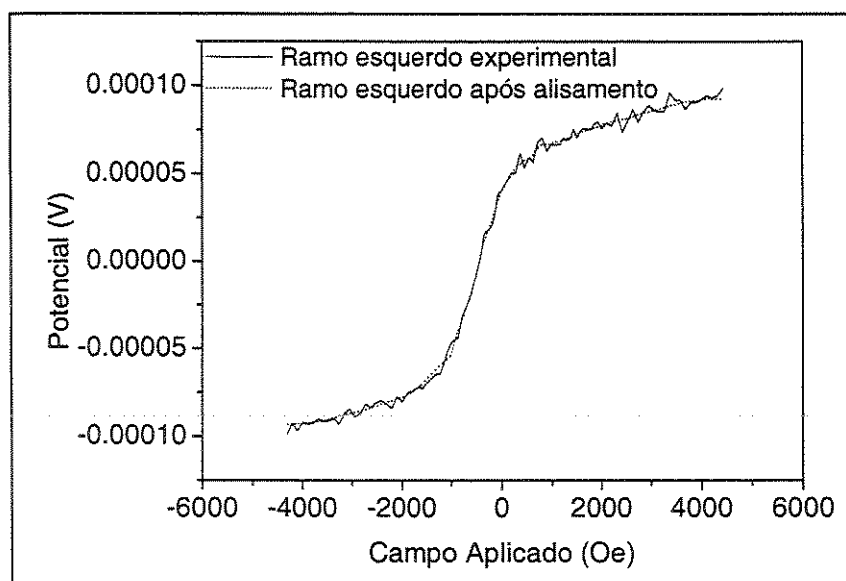


Fig. 4.4.4 – Curva original e após alisamento. Amostra reduzida por 7 segundos na ausência de SDS.

Tabela 4.4.2 - Parâmetros calculados:

Amostra	Mst*	%superpara ^(a)	%ferro ^(b)	μ_B	$\phi_{\text{part superpara}}$ (nm)
200seg					
(SDS)	$4,7 \times 10^{-4}$	40	60	4548	3,82
7 seg	$1,0 \times 10^{-4}$	19	81	4529	3,81
10seg	$1,6 \times 10^{-4}$	20	80	3152	3,38
20 seg	$3,0 \times 10^{-4}$	22	78	5352	4,03
35 seg	$4,0 \times 10^{-4}$	16	84	5057	3,95
50 seg	$6,1 \times 10^{-4}$	13	87	4530	3,81

* Mst (Magnetização de saturação total) = Msp (Ms paramagnético) + Msf (Msferromagnético)

(a) % superpara = $(M_{sp}/M_{st}) \times 100$

(b) % ferro = $(M_{sf}/M_{st}) \times 100$

A quantidade de cobalto depositado em cada amostra foi calculada através da carga anódica de dissolução do cobalto e o comportamento de Mst, Msf, Hc, M_R/M_S e a contribuição superparamagnética em função da massa de cobalto depositada são apresentados nas figuras 4.4.5, 4.4.6, 4.4.7 e 4.4.8.

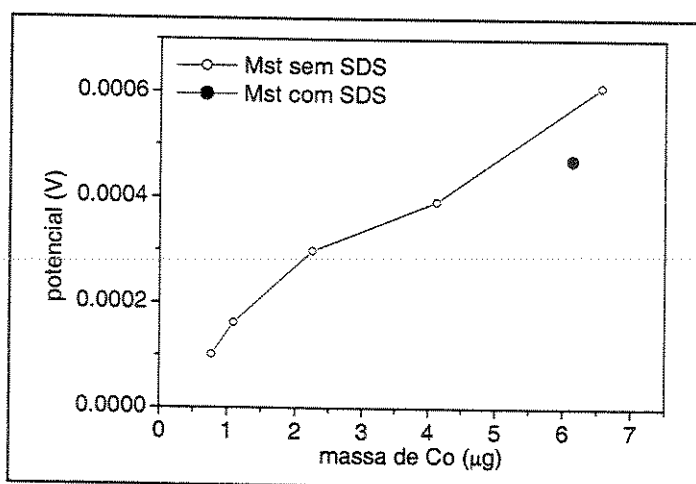


Fig. 4.4.5 – Variação da magnetização de saturação total.

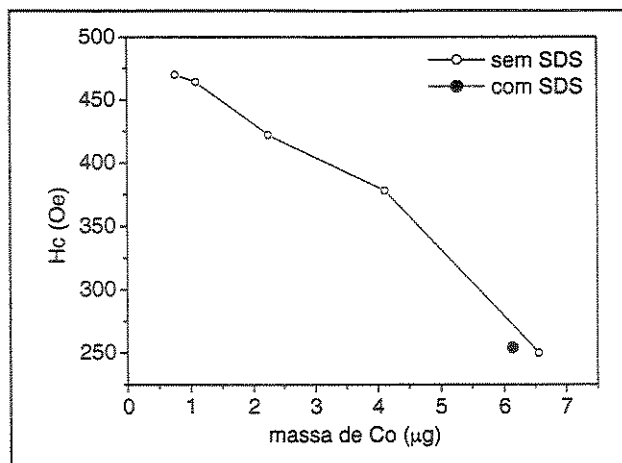


Fig. 4.4.6 - Variação do campo coercivo.

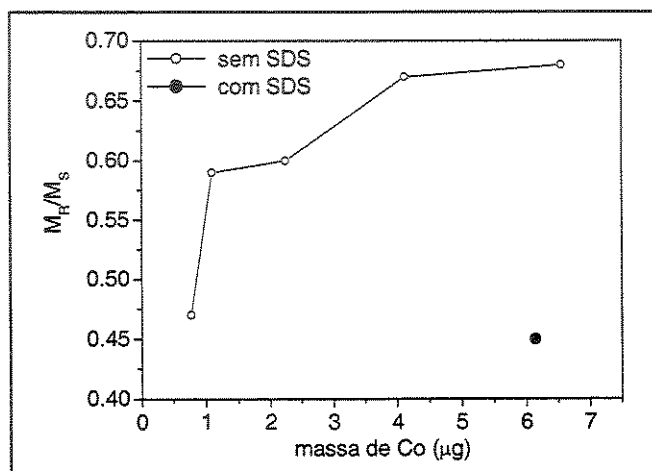
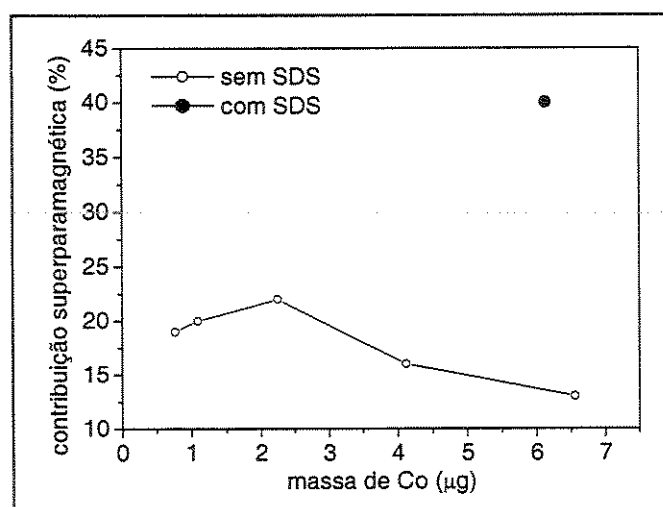
Fig. 4.4.7 - Variação de M_R/M_S .

Fig. 4.4.8 - Variação da contribuição superparamagnética.

A deposição de Co na presença de SDS feita por 200 segundos, resultou em uma massa de Co de 6,14 μg , que é comparável à deposição de Co obtida \approx 40 segundos na ausência de SDS. Esse resultado é coerente com o fato de que o crescimento de partículas de Co em presença de SDS acontece apenas em pontos esparsos distribuídos pela superfície do PPI como foi observado por imagens de MEV (Fig. 4.2.10, pág. 60).

A massa de Co obtida em cada amostra indica que o crescimento de partículas de Co ocorre com uma maior taxa de deposição na ausência de SDS, contudo, nesse caso os agregados de Co devem apresentar uma fraca interação com a matriz polimérica, pois sem o SDS, a dopagem/desdopagem do filme de PPI passa a ser feito pela entrada e saída dos ânions inorgânicos presentes no eletrólito, que são SO_4^{2-} e BO_3^{3-} e assim, o cátion Co^{+2} passa a ter uma importância bem menor no processo de compensação de cargas.

Segundo a figura 4.4.5, observa-se que a magnetização de saturação total (Mst) aumenta com a massa de cobalto depositada e a deposição em presença de SDS apresentou valores comparáveis de Mst em comparação às amostras sem SDS, na quantidade de Co equivalente. Esse resultado é muito coerente, pois como se trata da magnetização total da amostra, sua variação depende muito mais da quantidade de cobalto depositada do que do tamanho das partículas ou da distribuição de tamanho das mesmas.

Com relação à variação no campo coercivo (H_c) (Fig. 4.4.6), o aumento da massa de cobalto depositada causa uma diminuição no H_c e da mesma forma como no valor da Mst, o H_c obtido para a deposição com SDS apresenta um valor comparável à deposição sem SDS. O H_c é uma variável da parte ferromagnética e dá uma idéia do tamanho da partícula ferromagnética. A figura 4.4.9 ilustra a variação de H_c em função do tamanho de partícula.

No regime superparamagnético H_c é nulo, mas a partir de um dado diâmetro crítico (D_{c1}), as partículas passam a ser ferromagnéticas e há um aumento de H_c até que a partícula atinja um segundo diâmetro crítico (D_{c2}) onde comportamento magnético das partículas se quebra em multidomínios. A esse diâmetro de partícula, o campo coercivo atinge um valor máximo e depois volta a cair. Os diâmetros críticos variam de material para material, mas segundo dados da literatura [107], o D_{c1} do cobalto à temperatura ambiente é de 6,7 nm. Esse dado é coerente com o fato de que todos os diâmetros calculados para as partículas que dão a contribuição superparamagnética são inferiores a 6,7 nm (Tab. 4.4.2). O fato do H_c diminuir com o

aumento da quantidade de cobalto significa que as partículas que dão a contribuição ferromagnética encontram-se num regime de multidomínios magnéticos.

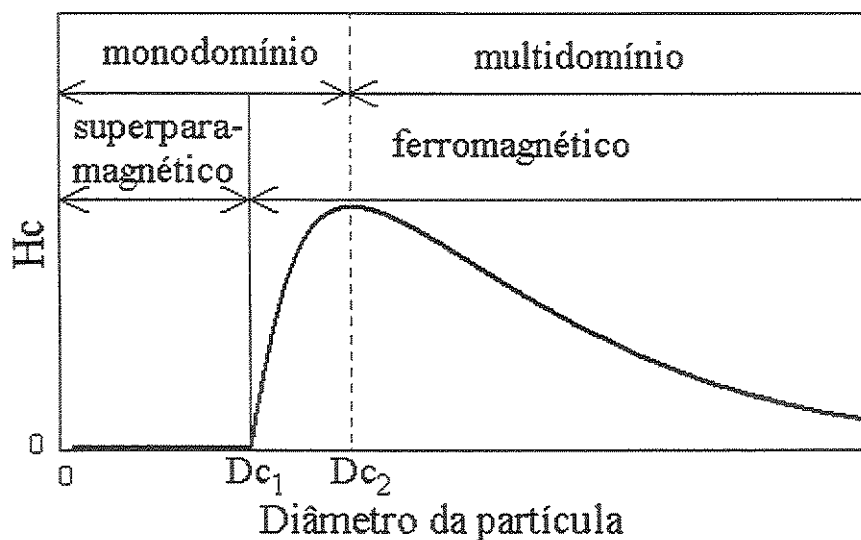


Fig. 4.4.9 – Variação de H_c em função do tamanho de partícula. D_c = diâmetro crítico [107].

Como já foi dito anteriormente, relação M_R/M_S (Fig. 4.4.7) fornece uma avaliação do comportamento ferromagnético das partículas. As amostras crescidas na ausência de SDS demonstram que quanto maior a quantidade de Co depositado, maior o valor de M_R/M_S . Isso demonstra que com o aumento da quantidade de cobalto, há um aumento da contribuição ferromagnética das partículas e isto pode ser mais uma vez relacionado com um aumento no tamanho das partículas. Contudo, diferentemente do que ocorre com o valor de H_c , observa-se que na presença de SDS, o valor de M_R/M_S é bem menor se comparado ao valor de M_R/M_S com mesma massa de Co^0 crescido sem SDS. Ou seja, a amostra obtida na presença de SDS apresenta menor característica ferromagnética e isso é um indício de que há uma diferença na distribuição de tamanhos de partículas obtidos com e sem SDS, sendo que com SDS, há uma maior quantidade de partículas que deram a contribuição superparamagnética.

As observações feitas através dos valores de M_R/M_S são confirmadas pela figura 4.4.8 que mostra que a contribuição superparamagnética é maior para a amostra obtida na presença de SDS. Na ausência de SDS, a variação da contribuição superparamagnética não muda muito em função da quantidade de Co^0 , ficando em

torno de 10 a 25 %. Isso significa que aumentando o tempo de deposição de Co^0 na ausência de SDS, aumenta-se apenas o caráter ferromagnético da amostra.

A imagem das figuras 4.2.10 e 4.2.11 nos mostra que a deposição de Co^0 por 200 segundos em presença de SDS cria na superfície do polímero, grandes agregados metálicos de estruturas dendríticas. Contudo, segundo a figura 4.4.8, estes compósitos possuem 40% de contribuição superparamagnética, ou seja, os grandes agregados observados na superfície do polímero representam 60% do Co reduzido na matriz de PPI. O restante do material reduzido encontra-se na forma de partículas de cerca de 4 nm de diâmetro, imersos na matriz do PPI. Acreditamos que os grandes agregados devam se formar nos pontos onde haja furos na matriz polimérica.

Estes resultados foram comprovados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) que é uma técnica que fornece uma análise da composição elementar e pode dar informações a respeito da composição ao longo da espessura do material analisado. O espectro do compósito Co/PPI crescido na presença de SDS e reduzida por 200 segundos está apresentado no ANEXO 2 onde cada seta representa o elemento identificado na superfície da amostra. Indo para energias menores, são analisadas as concentrações de cada elemento em maiores profundidades na amostra, até que se atinja a energia de retroespalhamento de um novo elemento.

Este espectro de RBS demonstrou que há realmente uma maior quantidade de Co depositado na superfície do filme, mas comprova que a inserção de cobalto também ocorre no interior do filme polimérico. Esta análise demonstrou também a presença de sódio, porém diferentemente do que ocorre com a quantidade de Co, a concentração de sódio cai bruscamente no interior do filme. Isto significa que o íon Na^+ também participa do processo de balanço de cargas na produção deste compósito, porém, em maior escala na superfície polímero, o que confirma mais uma vez as observações já feitas por de Paoli e cols. [71].

Estes resultados demonstram então, que a inserção de Co em PPI permite a obtenção de compósitos com uma grande quantidade de partículas metálicas em escala nanométrica imersas no interior da matriz polimérica. Este fato é interessante do ponto de vista das propriedades superparamagnéticas das partículas metálicas que podem vir a conferir propriedades de magnetoresistência gigante a estes compósitos.

4.4.1 - Conclusões das medidas de magnetização do sistema Co/PPI

Através das medidas de magnetização observou-se que a inserção de Co em PPI gera uma alta distribuição de tamanhos de partículas, havendo sempre uma mistura de contribuições ferromagnéticas e superparamagnéticas, mas os compósitos Co/PPI apresentam maior contribuição superparamagnética quando produzidos na presença de SDS, ou seja, as partículas pequenas são induzidas pela presença do mesmo. Isto vai de encontro com o mecanismo de oxi-redução proposto para o polipirrol em presença de ânions de alto e baixa massa molar, citado no capítulo 1 [29]. Observou-se também, que a contribuição superparamagnética é proveniente de partículas de aproximadamente 4nm de diâmetro, independentemente da quantidade de Co^0 total presente na amostra.

Medidas de RBS demonstraram o cobalto encontra-se em maior quantidade na superfície do filme polimérico, e essa quantidade diminui gradativamente, indo para o interior do filme. A quantidade de sódio por sua vez cai bem mais bruscamente no interior do filme enquanto os demais componentes (S, O, N e C) mantêm praticamente a mesma concentração por toda a espessura do filme pois fazem parte da composição do filme polimérico.

CAPÍTULO 5 – Conclusão Geral

Apesar dos vários estudos existentes a respeito dos polímeros condutores e seus compósitos este trabalho traz novas e importantes informações relacionadas aos princípios básicos da formação de compósitos metal-polímero condutor. A principal contribuição deste trabalho foi a comprovação da formação inicial de um complexo envolvendo o metal e o dopante do polímero condutor e a demonstração de que a interação metal-polímero tem caráter parcial covalente.

O presente estudo foi realizado em diferentes sistemas com condições eletrolíticas distintas e nos permitiu verificar que o tipo de interação que ocorre entre o metal e o polímero é altamente influenciado pelo pH da solução. A interação do metal ao N polimérico depende do grau de protonação dos mesmos. Na realidade, estudos prévios [6,94] já identificaram variações no grau de protonação do N de PPI e PANI em função de algumas condições do meio eletrolítico, como pH e eletrólito suporte, mas a ligação entre estes fatos ainda não havia sido esclarecida.

Uma outra importante contribuição deste trabalho foi a instrumentação desenvolvida que permitirá a realização de outros estudos envolvendo caracterização estrutural *in situ* de sistemas eletroquímicos. Comprovou-se que a célula eletroquímica construída cumpriu todos os requisitos necessários para a realização dos experimentos de XAS *in situ*, tanto com relação às exigências eletroquímicas, como com relação à óptica de raios-X.

As conclusões específicas para cada sistema estudado foram:

1. Sistema Cu/PPI: Os resultados de XAS na borda K do Cu mostraram que o processo de inserção ocorre com a entrada de Cu^{+2} na matriz de PPI e posterior redução completa a Cu^0 com empacotamento cúbico de face centrada (cfc). Os resultados

obtidos na borda K do N mostraram que não existe formação de ligação Cu-N e medidas na borda K do O mostraram existência de uma interação entre cobre e oxigênio. Com estes resultados sugerimos que inicialmente forma-se um complexo $[-[(C_4H_2N)_3CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-]_yCu^{+2}]_n$ ($y=4$) onde os 4 primeiros vizinhos encontram-se a 1,93 Å e arranjam-se em uma simetria quadrado planar que é a base de um octaedro distorcido, onde os 2 átomos axiais encontram-se mais afastados (a cerca de 2,4 Å) como é previsto pelo efeito Jahn-Teller para os complexos de Cu^{+2} . Os resultados de microscopia eletrônica mostraram que os depósitos metálicos crescem com uma distribuição relativamente uniforme sobre a superfície do filme de PPI, assumindo formas tipicamente dendríticas.

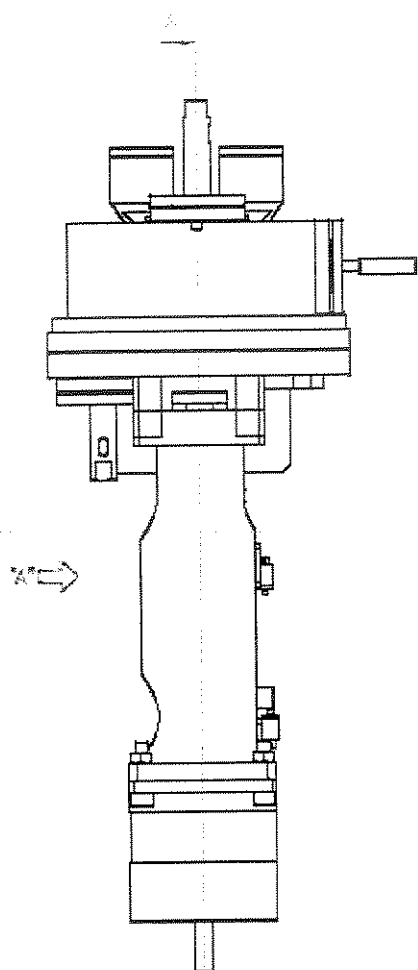
2. Sistema Co/PPI: os resultados de XAS da borda K do Co demonstraram que a inserção do Co em PPI que se inicia na forma de um Co^{+2} que permanece com 6 vizinhos em uma simetria octaédrica regular. A redução completa a Co^0 ocorre em -1,2 V com a formação de agregados metálicos com empacotamento hcp. Os resultados das bordas K do O e N indicam que a interação do cobalto metálico com a matriz polimérica se dá através de ligação com o nitrogênio, o que é devido ao pH do meio eletrolítico (pH = 5,7) que provoca uma desprotonação parcial dos nitrogênios pirrólicos, deixando-os mais reativos quimicamente. A morfologia destes agregados apresenta estruturas com padrão fractal. Medidas de RBS forneceram a informação que este filme é composto por C, N, O, Na, S e Co. Através das medidas de magnetização observou-se que a inserção de Co em PPI gera uma alta distribuição de tamanhos de partículas, havendo sempre uma mistura de contribuições ferromagnéticas e superparamagnéticas, mas os compósitos Co/PPI apresentam maior contribuição superparamagnética quando produzidos na presença de SDS.
3. Sistema Co/PANI: Os resultados de XAS são um pouco mais complexos que para os outros sistemas pois formam-se vários óxidos possivelmente $CoO(OH)$ $CoOH$ que estão provavelmente misturados até a formação de Co metal. Os resultados das bordas K do N e O mostraram que de forma semelhante ao sistema Co/PPI, a interação metal-polímero no sistema Co/PANI também se dá através de interações Co-N. Através das imagens por microscopia eletrônica, observou-se que o compósito Co/PANI apresenta uma distribuição de agregados metálicos muito mais

homogênea que o compósito Co/PPI. Uma provável explicação para isso, é a possibilidade de que no potencial de redução do Co, a PANI seja mais condutora que o filme de PPI.

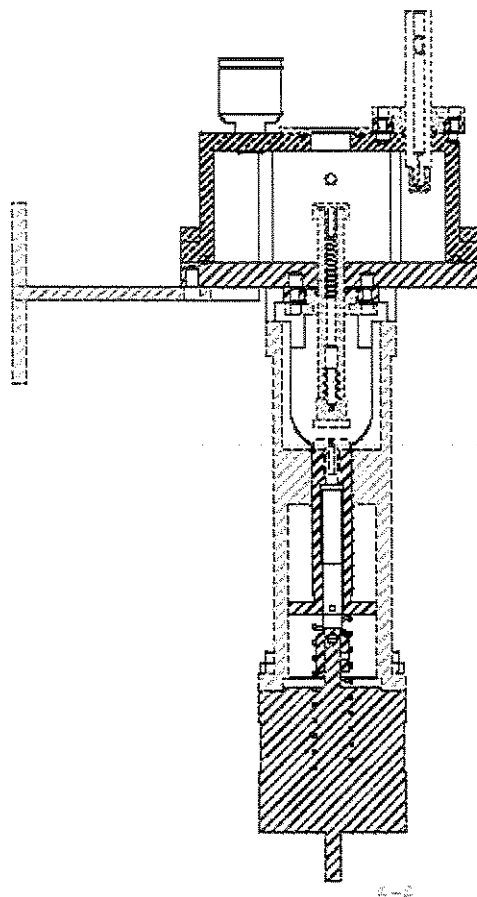
Sugestão de trabalhos futuros

- Realizar medidas de microscopia de força atômica, utilizando-se ponta de prova magnética em compósitos de Co/PPI e Co/PANI crescidos em diferentes tempos de redução, a fim de se observar o tamanho e a distribuição das partículas metálicas durante o processo de síntese.
- Realizar experimentos nas bordas K do O e $L_{2,3}$ do metal em amostras que não sejam expostas à atmosfera ambiente. Este tipo de experimento exige que toda a etapa de preparação das amostras seja realizada em câmara de atmosfera inerte.
- Estudar outros compósitos formados com outros metais, como Ni ou Fe e avaliar suas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas.
- Explorar as potencialidades catalíticas dos compósitos de Co/PPI e Co/PANI.

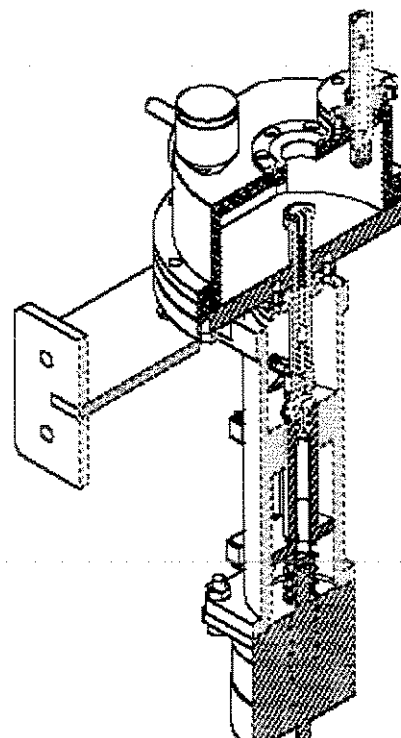
ANEXO 1: Desenho técnico da célula eletroquímica



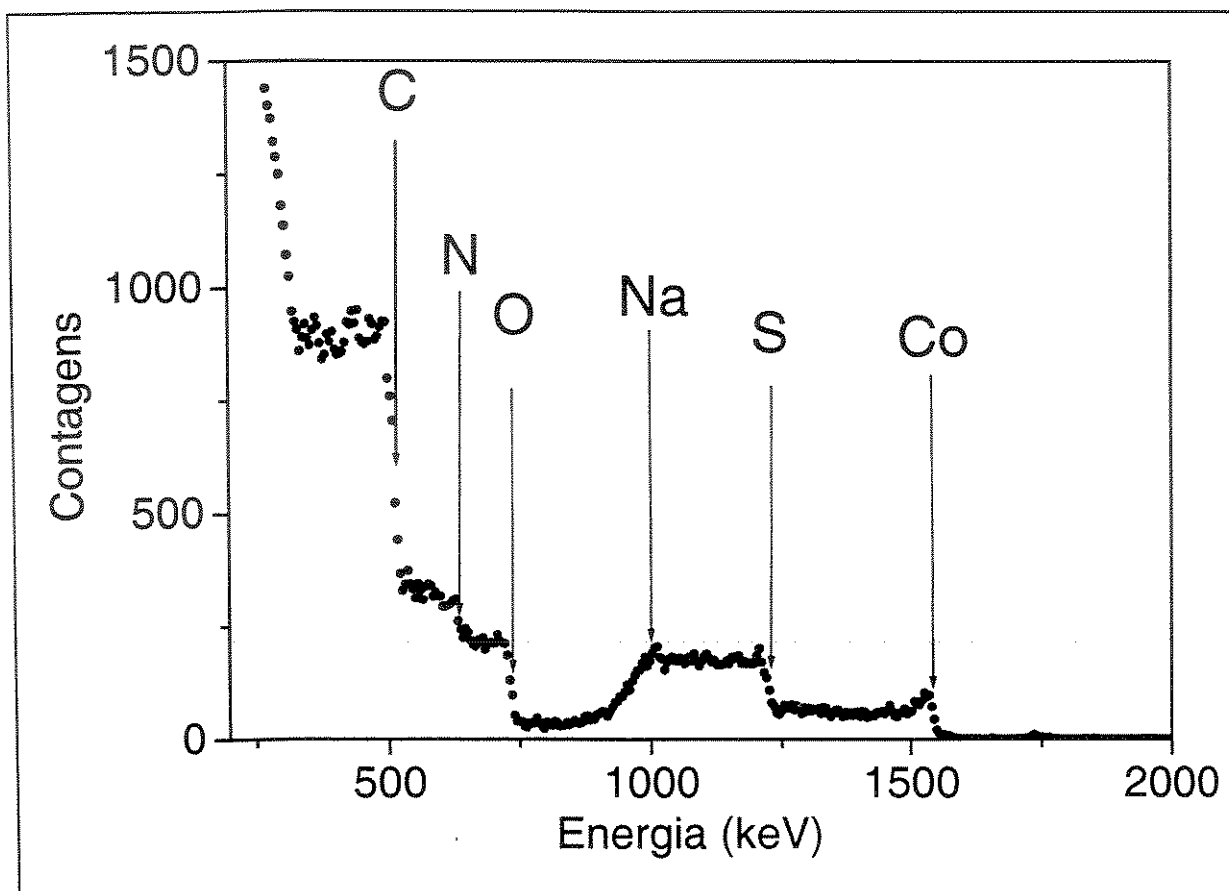
Vista lateral



Vista em corte A-A



Vista em perspectiva do
corte A-A

ANEXO 2: Espectro RBS do compósito Co/PPI.

BIBLIOGRAFIA

1. Nguyen, T. e Diaz, A.F., *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 858.
2. Naoi, K., Oura, Y., Maeda, M., Nakamura, S., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 417.
3. Wood, G.A., Iroh, J.O., *Synth. Met.*, **1996**, 80, 73.
4. Radhakrishnan, S., Khedkar, S.P., *Synth. Met.*, **1996**, 79, 219.
5. Zoppi, R.A., De Paoli, M.-A., *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 437, 175.
6. Michalska, A. e Maksymiuk, K., *Electroanalysis*, **1998**, 10, 177.
7. Smela, E., *Langmuir*, **1998**, 14, 2996.
8. De Paoli, M.-A., Casalbore-Miceli, G., Girotto, E.M., Gazotti, W.A., *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2983.
9. Zarbin, A.J.G., De Paoli, M.-A., Alves, O.L., *Synth. Met.*, **1999**, 99, 227.
10. Jager, E.W.H., Smela, E., Inganäs, O., *Science*, **2000**, 290, 1540.
11. Sotomayor, P.T., Raimundo Jr., I.M., Zabin, A.J.G., Rohwedder, J.J.R., Oliveira Neto, G., Alves, O.L., *Sensors and Actuators B*, **2000**, 3675, 1.
12. Mu Wang, K.-Q. Z., Peng, R.-W., Xiao, Y., Ming, N.-B., *Phys. Lett. A*, **2001**, 278, 286.
13. Choi, J., Chipara, M., Xu, B., Yang, C.S., Doudin, B., Dowben, P.A., *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 343, 193.
14. Mundstedt, H., Kohler, G., Mohwald, H., Neagle, D., Bittin, R., Ely, G., Meissner, E., *Synth. Met.*, **1987**, 18, 259.
15. De Paoli, M.-A., Panero, S., Prosperi, P., Scrosati, B., *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1145.
16. Rosseinsky, D.R. and Mortimer, R.J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 783.
17. Bruce, P.G., "Chemistry of Solid State Materials 5: Solid State Electrochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
18. Chiang, F., Park, Y. W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 5098.
19. Shirikawa, H. and Ikeda, S., *Polymer J.*, **1971**, 2, 231.
20. Nigrey, P.J., MacDiarmid, A.G., Heeger, A.J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 594.

21. (a) Diaz, A.F., Gardini, G.P., Kanazawa, K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 635. (b) Matencio, T., De Paoli, M.-A., Peres, R.C.D., Torresi, R., Cordoba de Torresi, S.I., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1994**, 5, 191.
22. Wang, J.W., Chen, S.-P., Lin, M.S., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 273, 231.
23. Santiago, E.I., Bulhões, L.O.S., *Electrochemical and Solid State Letters*, **1998**, 1, 63.
24. Giroto, E.M. e De Paoli, M.-A., *Quim. Nova.*, **1999**, 22, 358.
25. (a) Syed, A.A., Dinesan, M.K., *Talanta*, **1991**, 38, 815. (b) Phillips, P., Wu, H.-L., *Science*, **1991**, 252, 1805.
26. Matencio, T., De Paoli, M.-A., Peres, R.C.D., Torresi, R.M., Cordoba de Torresi, S.I., *Synth. Met.*, **1995**, 72, 59.
27. Torresi, R.M., Cordoba de Torresi, S.I., Matencio, T., De Paoli, M.-A., *Synth. Met.*, **1995**, 72, 283.
28. (a) Peres, R.C.D., De Paoli, M.-A., Torresi, R.M., *Synth. Met.*, **1992**, 48, 259. (b) Peres, R.C.D., "Síntese, Propriedades e Aplicações do Polipirrol Dopado com Ânions Anfífilicos", Dissertação de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, Fevereiro de 2002.
29. Hepel, M. e Dentrone, L., *Electroanalysis*, **1996**, 8, 996.
30. (a) Liu, Y.C., Hwang, B.J., *Thin Solid Films*, **1999**, 339, 233. (b) Hatchett, D.W., Josowicz, J., Janata, J., Baer, D.R., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 289.
31. Kost, K.M., Bartak, D.E., Kazee, M., Kuwana, T. *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2379.
32. Rosenthal, M.V., Skotheim, T., Warren, J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1985**, 6, 342.
33. White, H.S., Kittlesen, G.P., Wrighton, M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5375.
34. Hepel, M. J., *Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 124.
35. Tourillon, G., Dartyge, E., Fontaine A., Jucha, A., *Phys. Rev. Let.*, **1986**, 57, 603.
36. Laborde, H., Léger, J.-M., Lamy, C. J., *Appl. Electrochem.*, **1994**, 24, 1019.
37. Hepel, M., Chen, Y.M., Stephenson, R., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 498.
38. Faez, R., Martin, I.M., De Paoli, M.-A., Rezende, M.C., *Synt. Met.*, **2001**, 119, 435.
39. Bukowska, J. e Jackowska, K., *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 315.
40. Henning, C., Hallmeier, K.H., Szargan, R., *Synt. Met.*, **1998**, 92, 161.
41. Cioffi, N., Torsi, L., Losito, I., Di Franco, C., De Bari, I., Chiavarone, L., Scamarcio, G., Tsakova, V., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1434.
42. Rau, J.-R., Chen, S.-C., Tang, H.-Y., *Synt. Met.*, **1997**, 90, 115.

43. Moutet, J.-C. e Zouaoui, A., *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 4035.
44. Skotheim, T., Rosenthal, M.V, Linkous, C.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 612.
45. Koningsberger, D.C.; Prins R., "Chemical Analysis, Vol. 92, X-Ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES.", John Wiley & Sons Ed., New York, 1988.
46. Traverse, A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1996**, 17, 199-208.
47. Teo, B.K., EXAFS: "Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1986, 4-52.
48. Baudelet, F., "Structures Cristallographique et Magnetique des SuperReseaux Metalliques par Dichroisme Lineaire et Circulaire des Rayons X", Dissertação de doutorado, CEA, CNRS, Orsay, 1991.
49. Kock, E.-E., editor. Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 1b, North Holland Publishing Company, 1988.
50. Brongersma, H.H. e Van Santen, R.A., "Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams.", Plenum Press, New York, 1991, 191-214.
51. Meitzner, G., *Cat. Today*, **1998**, 39, 281.
52. Cezar, J.C., Vicentin, F.C., Tolentino, H.C.N., *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **2000**, 22, 363.
53. Tolentino, H., Cezar, J.C., Cruz, D.Z., Compagnon-Caillol, V., Tamura, E., Alves, M.C.M., *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, 5, 521.
54. (a) Ressler, T., *J. Phys. IV France*, **1997**, 7, C2 269-270. (b) Shirley, D.A., *Phys. Rev. B*, **1972**, 5, 4709.
55. Rehr, J.J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S.I.; Albers, R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5135.
56. Flanders, P.J., *J. Appl. Phys.*, **1988**, 63, 3940.
57. Geler, E., "Eletrodeposição de filmes finos de cobalto sobre platina e sua caracterização magnética.", Dissertação de doutorado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
58. Krug, C., "Superfícies porosas recobertas com metallocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixe de íons.", Dissertação de mestrado, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
59. Briois, V., Cartier C., Momenteau, M., Maillard, P., Zarembovich, J., Dartyge, E., Fontaine, A., Tourillon, G., Thuery, P., Verdaguer, M., *J. Chim. Phys. Biol.*, **1989**, 86, 1623.

60. Pizzini, S., Baudelet, F., Fontaine, A., Chandesris, D., Magnan, H., Fert, A., Marliere, C., *App. Surf. Sci.*, **1993**, 69, 7.
61. Kim, M.G., Yo, C.H., *J. Phys. Chem B*, **1999**, 103, 6457.
62. Lytle, F.W., Sayers, D.E., Stern, E.A. *Physica B*, **1989**, 158, 701.
63. Henning, C., Hallmeier, K.H., Bach, A., Bender, S., Franke, R., Hormes, J., Szargan, R., *Spectrochim. Acta Part A*, **1996**, 52, 1079.
64. Pavlychev, A.A., Hallmeier K.H., Hennig, C., Szargan, R., *Chem. Phys.*, **1995**, 201, 547.
65. Karppinen, M., Kotiranta, M., Yamauchi, H., Nachimuthu, P., Liu, R.S., Chen, J.M., *Phys. Rev B*, **2001**, 63, 184507.
66. Pedio, M., Fuggle, J.C., Somers, J., Umbach, E., Haase, J., Lindner, Th., Hofer, U., Grioni, M., de Groot, F.M.F., Hillert, B., Becker, L., Robinson, A., *Phys. Rev. B*, **1989**, 40, 7924.
67. Kuiper, P., "Where are the holes in doped transition metal oxides?" Dissertação de doutorado, Natuurwetenschappen, Rijksuniversiteit Groningen, Geboren, 1960.
68. Cox, P.A., "Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties", Clarendon Press, Oxford, 1995.
69. Gurevich, A.B., Bent, B.E., Teplyakov, A.V., Chen, J.G., *Surf. Sci.*, **1999**, 442, L971.
70. Cressey, G., Henderson, C.M.B., Van der Laan, G., *Phys. Chem. Minerals*, **1993**, 20, 111.
71. De Paoli, M.A., Peres, R.C.D., Pernaut, J.M., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1990**, 1, 50.
72. Yin, K.-M. and Lin, B.-T., *Surf. Coat. and Technol.*, **1996**, 78, 205.
73. Kakuno, E.M., "Estudo de Nanoestruturas Magnéticas Co-Fe-Cu, Eletrodepositadas", Dissertação de mestrado, Instituto de física, UFPR, Curitiba, 1997.
-
74. Li, Y e Ouyang, J., *Synth. Met.*, **2000**, 113, 23.
75. Bubendorff, J.L., Meny, C., Beaurepaire, E., Panissod, P., Bucher, J.P., *Eur. J. Phys. B*, **2000**, 17, 635.
76. Ferrer S., Alvarez J., Torrelles X., Lundgren E., Fajardo P., *Physica B*, **1998**, 248, 9.
77. Huang, J.C.A., Lee, C.H., Yu, K.L., *J. Appl. Phys*, **2001**, 89, 7059.
78. Uchimoto, Y., Sawada, H, Yao, T., *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 872.

79. Bazin, D., Parent, P., Laffon, C., Ducreux, O., Lynch, J., Kovacs, I., Guczi, L, De Groot, F., *J. Synchrotron Rad.*, **1999**, 6, 430.
80. Gospodinova, N., Terlemezyan, L., *Prog. Polym. Sci*, **1998**, 23, 1443.
81. Pruneanu, S., Csahók, E., Kertész, V., Inzelt, G., *Electrochim. Acta*, **1998**, 16-17, 2305.
82. Abrantes, L.M., Correia, J.P., Savic, M., Jin, G., *Electrochim. Acta*, **2001**, 3181.
83. Rodrigues, M.A., De Paoli, M., Mastragostino, M., *Electrochim. Acta*, **1991**, 36, 2143.
84. Tsutsumi, H., Yamashita, S., Oishi, T., *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1361.
85. Varela, H., Maranhão, S.L.A., Mello, R.M.Q., Ticianelli, E. A., Torresi, R.M., *Synth. Met.*, **2001**, 122, 321.
86. Yue, J., Wang, Z.H., Cromack, K.R., Epstein, A.J., Mac. Diarmid, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2665.
87. Barbero, C., Miras, M.C., Haas, O., Kötz, R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 4170.
88. Zhang, A.Q., Cui, C.Q., Lee, J.Y., *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 413, 143.
89. Totir, D., Mo, Y., Kim, S., Antonio, M.R., Scherson, D.A., *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 4594.
90. Yuki, M., Kalaji, M., Nyholm, L., Peter, L.M., *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1515.
91. Nyholm, L. e Peter L.M., *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1509.
92. Holgado, J.P., Caballero, A., Espinós, J.P., Morales, J., Jiménez, V.M., Justo, A., Gonzáles-Elipe, A.R., *Thin Solid Films*, **2000**, 377-378, 460.
93. Henning, C., Hallmeier, K.H., Szargan, R., *Synth. Met.*, **1998**, 92, 161.
94. Magnuson, M., Guo, J.-H., Butorin, S.M., Agui, A., Sathe, C., Nordgren, J., Monkman, A.P., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 4756.
95. Tan, K.L., Tan, B.T.G., Kang, E.T., Neoh, K.G., *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 5382.
96. Flores, W.H., Teixeira, S.R., Geshev, J., da Cunha, J.B.M., Schilling, P.J., Traverse, A., Alves, M.C.M., *J. Magn.Magn, Mat.*, **1998**, 188, 17.
97. Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 2472.
98. Berkowitz, A.E., Mitchell, J.R., Carey, M.J., Young, A.P., Zhang, S., Spada, F.E., Parker, F.T., Hutten, A., Thomas, G, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 3745.
99. Piraux, L., George, M., Despres, J.F., Leroy, C., Ferain, E., Legras, R., Ounadhela, K., Fert, A., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, 2484.
100. Hofmann, D., Schindler, W., Kirschner, J., *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 73, 3279.

101. Duvail, J.L., Dubois, S., Piraux, L., Vaures, A, Fert, A., Adam, D., Champagne, M., Rousseaux, F., Decanini, D., *J. Appl. Phys.*, **1988**, 84, 6359.
102. Stephen, A., Nagarajan, T., Ananth, M.V., *Mat. Sci. Eng. B*, **1998**, B55, 184.
103. Schwanbeck, H e Schmidt, U., *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4389.
104. Cagnon, L., Gundel, A., Devolder, T., Morrone, A., Chappert, C., Schmidt, J.E., Allongue, P., *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, 164, 22.
105. Tochitskii, T.A., Jones, G.A., Blythe, H.J., Fedosyuk, V.M., Castro, J., *J. Magn. Magn. Mat.*, **2001**, 224, 221.
106. Pereira E.C., Correa A.A., Bulhoes L.O.S., Aleixo P.C., Nobrega J.A., de Oliveira A.J.A., Ortiz W.A., Walmsley L., *J. Magn. Magn. Mat.*, **2001**, 226, 2023.
107. Cullity, B.D., "Introduction to magnetic materials", Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, 1972.
108. Cezar, J.C., Knobel, M., Tolentino, H.C.N., *J. Magn. Magn. Mat.*, **2001**, 226, 1519.