UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE INTERFACES
ELETROQUÍMICAS À BASE DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(PIRROL) E XEROGEL LAMELAR DE PENTÓXIDO DE
VANÁDIO.

GRÉGOIRE JEAN-FRANÇOIS DEMETS
TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. HENRIQUE EISI TOMA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA

São Paulo
2001

Aos meus pais, que sempre me apoiaram incondicionalmente, dedico esta tese.

Uma singela homenagem a quem tanto amo.

“ Seria impossível a um filho retribuir a seus pais toda a afável bondade, mesmo que pudesse, durante cem longos anos, carregar seu pai no ombro direito e sua mãe no esquerdo.”

S. Gautama

**À Mariana, minha Fonte de Inspiração, por ser o que é e como o é, expresso a
minha gratidão e meu amor.**

A Romualdo e Letícia que por tanto tempo me acompanharam.

À memória de meus avós pois gostariam muito de ver este trabalho.

capa: Micrografia de uma matriz de VXG (140x).

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma por ter sido tão paciente comigo todos estes anos e ter me mostrado realidades subjetivas com tanta placidez. A ele dedico este verso:

*“(...)Retribuir a injustiça através da Virtude
Planejar o difícil a partir do fácil
Realizar o grande a partir do pequeno
Sob o céu
A difícil atividade se realiza certamente a partir da fácil
A grande atividade se realiza certamente a partir da pequena
Promessas levianas certamente carecem de confiança
Excesso de facilidades certamente traz excesso de dificuldades
Sendo Assim,
O Homem Sagrado assemelha-se ao difícil
E. por isso, até o fim, não tem dificuldades.”*

Lao Tse, Tao Te Ching 63.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus amigos e amigas, muitas vezes quase irmãos, que felizmente constituem uma lista demasiadamente grande que para ser esmiuçada. Não gostaria tampouco de cometer o crime de eventualmente esquecer alguém por isto espero que entendam meu agradecimento “coletivo”. *The bird a nest, the spider a web, man friendship. - W. Blake*

Ao Prof. Dr. Koiti Araki pela indiscutível contribuição à minha formação.

Ao Prof. Dr. Flávio M. Matsumoto, da UFPR, pela amizade e ajuda.

Aos Profs. Drs. Vera Leopoldo, Suzana C. de Torresi, Paulo T.A. Sumodjo, Wilhelm J. Baader, Mário J. Politi, Silvia Serrano Anamaria P.D. Alexiou e Ana Maria Ferreira pelo apoio constante.

À família Alvarez por tudo que tem feito por mim.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho em especial aos Drs Fauze Jacó Anaissi e Marcos Makoto Toyama . Agradeço também a todos com quem tive o prazer de trabalhar e com quem aprendi muito mais do que ciência.

A todos os colegas do laboratório e a todos que lá encontrei pela paciência que tiveram comigo e pela contribuição ao meu trabalho.

Aos professores e funcionários do IQ .

Aos funcionários do B2T em especial à Dona Ivone e à Alzilene.

À toda a minha família que mesmo estando longe me incentivou.

Aos membros da banca por dedicarem parte de seu tempo a este trabalho.

Ao CNPq e ao contribuinte pela bolsa que me concederam.

Ao José Eduardo P. da Silva pelos espectros Raman.

E a você leitor na esperança que esta tese seja de alguma utilidade... a todos meu muito obrigado.

Este trecho fantasioso e bem humorado me impressionou, por mostrar que certas coisas não mudam e que o nefelibata encontra na química seu mais seguro porto, pelo menos na visão da maioria:

“-Vejamos, agora, os alquimistas, que podem ser considerados os loucos por excelência. Têm a cabeça sempre repleta de novos e misteriosos segredos. O seu único fim é confundir, misturar, modificar a natureza, procurando por terra e por mar não sei que quintessência, que na realidade só se encontra em uma quimérica imaginação. Não julgueis, por isso, que se desgostem diante dos insucessos: ao contrário, cheios de louca e lisonjeira esperança, nunca se arrependem das despesas nem da fadiga, pois são engenhosíssimos em iludir-se a si mesmos e em tornar-se vítimas da própria obstinação. Mas qual é, em geral, o seu objetivo? Pensando enriquecer-se, gastam tudo, não lhes restando nem mesmo com que construir um pequeno lar. É verdade que esses sonhadores não deixam de ter belíssimos sonhos, tentando tudo quanto é meio imaginável para incitar os outros a correr atrás dessa felicidade. Finalmente, constrangidos pela miséria a dar adeus às suas quiméricas esperanças, acham ainda uma grande compensação em se poderem gabar de ao menos terem formado tão glorioso e nobre projeto. Mas, ao mesmo tempo, censuram a natureza pelo fato de ter dado aos homens uma vida demasiado breve para levar a termo empresa de tamanho importância.”

Erasmus de Rotterdam- *O Elogio da loucura*- anno 1511

RESUMO

Esta tese apresenta um estudo detalhado das propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e poli(pirrol) sobre a superfície de eletrodos. Demonstramos aqui que pelo controle de parâmetros de síntese é possível alterar a composição das interfaces eletroquímicas dos eletrodos modificados, fazendo com que o poli(pirrol) esteja por cima, por baixo ou dentro do V_2O_5 que recobre os eletrodos. Esta diferenciação estrutural tem repercussão nas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas dos eletrodos modificados.

Desenvolvemos além disto um método para gerar matrizes de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, assim como nanocompósitos com poli(pirrol) que possuam anisotropia elétrica tridimensional, propriedade útil em eletrônica. Na última parte do trabalho, poli(pirrol) foi inserido em matrizes de intercalação do tipo BV ($V_2O_5 \cdot nH_2O$ estabilizado com esmectita) gerando materiais estáveis em meio aquoso e adequados modificadores de eletrodos, viabilizando a exploração das propriedades dos compósitos de V_2O_5 /poli(pirrol) em água.

ABSTRACT

This thesis focuses on the electrochemical properties of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ and its poly(pyrrole) nanocomposites over electrodes. We demonstrate that it is possible, by controlling synthetic procedures, to change the composition of the modified electrodes interfaces, leaving poly(pyrrole) over, under or inside the V_2O_5 films covering the electrodes. This structural differentiation repercutes on the electrochemical and spectroscopic properties of the modified electrodes.

We have developed also a method to generate $V_2O_5 \cdot nH_2O$ matrices as well as their nanocomposites with poly(pyrrole) showing tridimensional electrical anisotropy, a useful property in electronics. Additionally, poly(pyrrole) has been inserted into BV (smectite stabilized $V_2O_5 \cdot nH_2O$) matrices, generating stable materials in aqueous medium, conveying to this, the properties of V_2O_5 /poly(pyrrole) nanocomposites modified electrodes.

ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

BCond: Banda de condução

BipA: Nível bipolarônico antiligante

BipL: Nível bipolarônico ligante

BV/Ppy: Compósito de bentonita, pentóxido de vanádio hidratado e poli(pirrol).

BV: Compósito de bentonita e pentóxido de vanádio hidratado.

BVal: Banda de Valência

Condutividade Axial: relativa à direção perpendicular às lamelas de óxido de V_2O_5 (eixo 001)

Condutividade Radial: relativa à direção paralela às lamelas de óxido de V_2O_5 (eixos 100 ou 010)

DPPH: α, α' -difenil- β -picrilhidrazil, padrão de calibração no EPR.

E1 e E2: Fontes de potencial

EIS: (electrochemical impedance spectroscopy), Espectroscopia de impedância eletroquímica.

E_{pa} : Potencial de pico anódico

E_{pc} : Potencial de pico catódico

E_{pH} : Eletrodo padrão de hidrogênio.

EPR: (Electron paramagnetic resonance) Ressonância paramagnética de elétrons.

EQM: Eletrodo quimicamente modificado

F: Constante de Faraday

fc: Ferroceno

FTO: (Fluorine doped tin oxide) , Eletrodos de vidro condutor coberto com óxido de estanho dopado com flúor.

i_{AB} : Corrente no segmento AB.

I_{pa} : Corrente de pico anódico

I_{pc} : Corrente de pico catódico

IRAV: (Infra Red Active Vibration), vibração infravermelha ativa. Designação dos modos associados a portadores polarônicos/bipolarônicos

ITO: (Indium doped tin oxide), Eletrodos de vidro condutor coberto com óxido de estanho dopado com índio.

j_0 : Corrente imposta ao eletrodo em eletrodeposições galvanostáticas. (em A)
 MeCN: Acetonitrila
 MEV: Microscopia eletrônica de varredura.
 n: Número de elétrons envolvidos em determinado processo eletroquímico.
 NIR: (Near infra-red), infravermelho próximo.
 Ox: Espécie oxidada de um par redox qualquer ou ainda reação de oxidação quando especificado.
 PolA: Nível polarônico antiligante
 PolL: Nível polarônico ligante
 Ppy: Poli(pirrol)
 Q: Quantidade de carga elétrica
 R: Constante dos gases perfeitos
 R_{AB} : Resistência elétrica do segmento AB .
 Red: Espécie reduzida de um par redox qualquer ou ainda reação de redução quando especificado.
 RMN: Ressonância magnética nuclear
 T: Temperatura absoluta
 TG: Termogravimetria
 V_{AB} : Diferença de potencial entre A e B.
 VC: Voltametria cíclica,
 VXG: (vanadium xerogel), xerogel de vanádio.
 ΔE_p : Separação entre os picos anódico e catódico. $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$
 Γ : Concentração superficial de sítios eletroquimicamente ativos em mol/cm². ($\Gamma = Q/nFA$)
 λ : Comprimento de onda
 ΔH_{pp} : Separação entre picos em Gauss.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS	7
ÍNDICE	9
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 APRESENTAÇÃO DA TESE	12
1.2 SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS E NANOTECNOLOGIA.....	13
1.2.1 Montagem dos sistemas integrados: o desenho de interfaces químicas	16
1.2.2 Os materiais híbridos orgânicos/inorgânicos	20
1.2.3 Bronzes de VXG/polímeros condutores.....	21
1.2.4 Um pouco mais sobre o Poli(pirrol) e os xerogéis de Vanádio	23
1.2.4.1 Mecanismos de condução em polímeros condutores orgânicos.....	23
1.2.4.2 Mecanismos de condução em óxidos metálicos envolvendo centros redox.....	28
1.2.5. O poli(pirrol)	30
1.2.5.1 Eletropolimerização de poli(pirróis).	35
1.2.6 O xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$	37
1.2.7 As matrizes lamelares de BV	43
1.3 OBJETIVOS	46
2 EXPERIMENTAL.....	48
2.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS.....	49
2.1.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria.	49
2.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	49
2.1.3 Espectroscopia eletrônica.....	50
2.1.4 Espectroscopia Vibracional.....	51
2.1.5 Análise Térmica	51
2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura /fluorescência de raios-X.....	51
2.1.7 Difratometria de Raios-X.....	51
2.1.8 Medidas elétricas diretas no estado sólido.	52
2.1.9 Ressonância de elétrons paramagnéticos (EPR).....	52
2.1.10 Programas para tratamento de dados.....	52
2.2 SÍNTESES E REAGENTES.....	53

2.2.1 SÍNTESE DE GEL DE V_2O_5	53
2.2.2 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BV	53
2.2.3 REAGENTES.....	53
3 ELETRODOS MODIFICADOS À BASE DE COMPÓSITOS DE $V_2O_5 \cdot nH_2O$ E POLI(PIRROL)	55
3.1-PREPARAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM $V_2O_5 \cdot nH_2O$ E POLIPIRROL.....	59
3.2- MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA	64
3.3-ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA: COMPORTAMENTO ESPECTROELETROQUÍMICO	69
3.4- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	73
3.5- RESSONÂNCIA DE ELÉTRONS PARAMAGNÉTICOS	75
3.6- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	79
3.7- MEMÓRIA REDOX DOS EQMs DE VXG/PPY	86
4 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS COM ANISOTROPIA ELÉTRICA À PARTIR DE COMPÓSITOS DE V_2O_5 E POLI(PIRROL)	92
4.1 Montagem dos dispositivos anisotrópicos.....	93
4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	95
4.3- MICROSCOPIA ÓTICA	98
4.3.1 FTIR in situ	104
4.5- MODULAÇÃO DE RESISTÊNCIA.....	105
4.5.1 Propriedades elétricas em corrente alternada	107
5 COMPÓSITOS TERNÁRIOS DE BENTONITA/V_2O_5/POLI(PIRROL)	112
5.1-Preparação e análise elementar dos compósitos ternários.....	113
5.2-Microscopia eletrônica.....	114
5.3-Espectroscopia eletrônica.....	116
5.4-Espectroscopia vibracional	117
5.5-Difração de Raios-X	120
5.6-Comportamento eletroquímico	123
5.6.1 Voltametria cíclica	123
APÊNDICE A: UM POUCO DOS TRANSÍSTORES FET	133
APÊNDICE B: ATIVIDADES PARALELAS	138
Bibliografia	143
Súmula Curricular	156

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DA TESE

Este trabalho trata das propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ com poli(pirrol) para seu emprego como mediadores de reações envolvendo transferência de elétrons. A tese é dividida em três grandes partes que estão separadas por abordarem aspectos diferentes do mesmo tema. A primeira parte, o capítulo 3, trata das propriedades dos nanocompósitos de V_2O_5 /Poli(pirrol) sobre a superfície de eletrodos de vidro condutor e da influência de sua estrutura em suas propriedades de modificador de eletrodos. A segunda parte deste trabalho, descrita no capítulo 4, explora as propriedades anisotrópicas destes compósitos nas direções paralelas ao plano basal, mostrando como é possível acentuar a anisotropia de condução nestas direções. A terceira e última parte deste trabalho, destaca um tipo inédito de nanocompósito com poli(pirrol), muito próximo dos descritos anteriormente, mas desta vez utilizando uma matriz lamelar de V_2O_5 estabilizada com argila, caracterizada em nosso grupo, conhecida por BV (abrev. de Bentonita- Vanádio). As BVs por serem elas mesmas compósitos, reúnem as propriedades das argilas e do óxido de vanádio, permitindo-nos transpor para o meio aquoso a química de intercalação do pentóxido de vanádio. Mostramos também que são materiais interessantes para a montagem de eletrodos quimicamente modificados. Nas considerações finais discutimos as possibilidades destes sistemas para estudos futuros, baseados nos resultados obtidos nesta tese.

Estes tópicos que apresentamos no entanto, constituem apenas uma parte do que foi realizado durante o período de doutoramento. Vários outros aspectos e sistemas da química e eletroquímica de interfaces foram abordados no nosso laboratório e em colaboração com outros grupos de pesquisa. Podemos citar por exemplo estudos envolvendo poli(pirróis) ancorados, eletrodos modificados com macrocíclicos, imobilização covalente de espécies sobre eletrodos metálicos, química de materiais na síntese e caracterização das BVs, eletroquímica do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e eletroquímica dos polímeros contendo enxofre. Para garantir uma maior coerência temática na tese, optamos por apresentar o trabalho desenvolvido com os compósitos de VXG e BV com Poli(pirrol). Os outros tópicos aqui citados serão apresentados brevemente na forma de um apêndice ao fim desta tese.

1.2 SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS E NANOTECNOLOGIA.

Vivemos atualmente em um mundo indiscutivelmente dominado pela informação binária. Talvez até Boole tivesse dificuldade de imaginar na sua época, o espaço que ocupariam as aplicações da álgebra que desenvolveu. Contudo há uma necessidade crescente por instrumentos para manipularmos estas informações cada vez mais rápidos, menores, portanto mais eficientes[1]. A necessidade mais urgente da tecnologia científica atual é a miniaturização, pois permite a construção destes dispositivos. A escala micrométrica atualmente utilizada na microeletrônica já começa a dar sinais que atingiremos um limite na miniaturização de circuitos integrados em um futuro próximo utilizando as técnicas convencionais de fotolitografia, sputtering, etching etc... Uma etapa decisiva no progresso da ciência moderna superada por H. Rohrer e G. Brinning, foi a de “ver” o átomo. O que seria motivo de risos há 50 anos tornou-se realidade com o advento da microscopia de sonda (SPM - scanning probe microscopy), que engloba as microscopias de força atômica e de tunelamento assim como suas variações, fato este que lhes garantiu o prêmio Nobel de física de 1986 [2]. Quase ao mesmo tempo, os conceitos de química supramolecular desenvolvidos por Sauvage e Lehn (Nobel de química em 1987) [3] assim como as novas tecnologias exploradas por Wrighton, Anson e outros grandes nomes da ciência contemporânea fizeram com que a química sofresse grandes transformações conceituais [4-7]. A química viu-se subitamente imersa na escala atômica, o que tornou o mundo quântico uma realidade palpável e abriu possibilidades reais de sistemas químicos minúsculos capazes de serem caracterizados ao nível molecular. Este fato deu forças a uma palavra que resume todos estes outros: nanotecnologia. Rapidamente a idéia de sensores e dispositivos moleculares nanométricos cresceu e já é responsável por uma grande fatia do orçamento científico dos países desenvolvidos, tornando a nanotecnologia um assunto de grande interesse e o ponto de partida para uma nova fase do conhecimento humano. Isto já pode ser sentido na indústria microeletrônica onde a excessiva miniaturização está dando origem a problemas técnicos incontornáveis como por exemplo tunelamento entre segmentos próximos, e defeitos, gerados por interferência ótica nos circuitos obtidos por fotolitografia muito reduzidos.

Baseado no ideário de Lehn, onde moléculas com grande especificidade, ou propriedades extremamente específicas podem ser desenhadas sob demanda ao estilo “taylor made” [8], com a capacidade de interagir com outras, por interações fracas ou não, está sendo moldada a área da química supramolecular. Os sistemas supramoleculares, que englobam uma imensidão de sistemas como por exemplo macromoléculas, agregados físico-químicos [9], compostos de intercalação, nanocompósitos, entre outros, são a melhor fonte de “blocos de montagem” para projetar sistemas que realizem tarefas específicas como por exemplo reconhecer um determinado tipo de molécula ou transferir massa ou energia [10]. Mostramos nas Figura 1 e Figura 2 dois exemplos de sistemas químicos supramoleculares especializados desenvolvidos por Swager [11] e o outro em nosso grupo [12]. No primeiro caso, temos um sensor quimio-resistivo que consiste em uma cadeia de poli(tiofeno) modificado com éter coroa, bom hospedeiro para pequenas moléculas como metais alcalinos e sais de amônio entre outras. Na ausência de substrato, o poli(tiofeno) conduz eletricidade normalmente quando levemente oxidado, e, na presença dele, um viologênio modificado, ocorre uma diminuição desta condutividade.

Figura 1: Exemplo de um sistema químico integrado onde moléculas de viologênio modificado (a) interagem com um poli(tiofeno) ancorado a éter coroa (b) alterando a condutividade do polímero. Alojando-se na cavidade do éter coroa o dicátion viologênico cria uma barreira eletrostática (d) para os portadores de carga do polímero condutor (c) . [11]

Quando o receptor encontra o substrato, este entra na cavidade do éter e, por ser catiônico, cria uma barreira eletrostática para os portadores de carga do polímero, também catiônicos, prejudicando a condutividade do sistema. A cavidade delimitada pelo éter coroa pode ser controlada, por parâmetros de síntese.

Figura 2: Filmes automontados de macrocíclicos, no caso de porfirazina modificada com complexos foto-ativos de rutênio e uma aniônica, são capazes de gerar corrente elétrica com muito eficiência à partir da incidência de luz graças à transferência vetorial de carga dos centros de rutênio para o sistema π do empilhamento.

No segundo exemplo, temos um caso típico de agregado supramolecular que consiste na união de porfirazinas com cargas opostas que formam estruturas colunares do tipo empilhamento π . Com a incidência de luz, os grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{LCI}]^+$ são excitados e, na presença de uma espécie de sacrifício doadora de elétrons, captam elétrons que são transferidos para o sistema aromático empilhado.

Estes arranjos de supramoléculas também são chamados por Bard de sistemas químicos integrados,[13] que os distingue das supermoléculas principalmente pelo seu tamanho. Quando temos um sistema que aumenta em complexidade e tamanho, podemos chamá-lo de sistema químico integrado, continuando na escala nanométrica [14]. O mais importante no entanto é poder integrar estes sistemas com o homem, que é a peça fundamental desta tecnologia, para isto devemos ser capazes de montar e manipular com precisão estes sistemas químicos para montar o que chamamos dispositivos. Os dispositivos moleculares consistem em montagens que nos permitem explorar as propriedades, ao nível atômico, destes sistemas químicos[15]. A Figura 3 apresenta um circuito integrado que consiste em um transistor orgânico (TFT) e um diodo emissor de luz (OLED) também orgânico. O transistor recebe uma pequena corrente no seu terminal Gate, e gera uma corrente suficiente para alimentar o LED, que passa a emitir luz. Um circuito muito simples, mas é um dos primeiros circuitos que utiliza componentes eletrônicos orgânicos da literatura, mostrando que esta é uma área promissora.

Figura 3: Esquema e foto de um circuito integrado orgânico[16].

1.2.1 Montagem dos sistemas integrados: o desenho de interfaces químicas

“Our hability to arrange atoms lies at the foundation of technology.-K. Eric Drexler”

O maior obstáculo para o desenvolvimento prático de dispositivos desta natureza é justamente seu tamanho. Ainda não dispomos de métodos práticos para interagir com eles, tampouco decifrar os “eventos” moleculares que eles venham a gerar. Existe um problema de diferença de escalas e ainda não conseguimos passar da macro-escala para a micro-escala ou nano-escala.

Existem duas principais abordagens na nanotecnologia: uma que trata de conceber sistemas integrados de cima para baixo e a outra que trata do problema de forma inversa, de baixo para cima. Na primeira abordagem, a concepção dos dispositivos parte de um modelo em macro-escala, e o nanotecnólogo trata de reduzi-lo à escala nanométrica. Na segunda, o mesmo, parte de propriedades moleculares que encontra em unidades básicas de montagem de dispositivos, e tenta associá-las chegando a um dispositivo nanométrico[17]. Esta diferença de ótica da nanotecnologia é fundamental uma vez que separa duas correntes de pensamento, sendo que da primeira esperam-se resultados mais imediatos mas da Segunda, resultados mais duradouros. O sucesso, no entanto, para o desenvolvimento de dispositivos moleculares com qualquer uma destas duas óticas depende de uma série de fatores, entre eles a escolha dos materiais adequados para suportar os dispositivos e um método eficiente para manipulá-los. Para isto precisaremos de materiais com múltiplas funções:

- A primeira é a de suporte para os dispositivos, desta maneira conferimos direção, coerência a qualquer sinal gerado por, ou enviado para eles.
- A segunda é de transdutor de sinais. Muito provavelmente continuaremos trabalhando com os elétrons ou com a luz para interpretarmos respostas a estímulos nos dispositivos. Por exemplo, continuaremos provavelmente a “traduzir” variações de concentrações em potencial elétrico.
- A terceira e quarta são facultativas, dependendo do tipo de aplicação que se deseja, são as de amplificador e de controlador de sinais.

Estas são as atribuições principais das interfaces moleculares. As interfaces são o elo entre o homem e a nanotecnologia, portanto muito deverá ser investido nesta área nos próximos anos afim de tornar possível a construção dos dispositivos moleculares. Vemos no esquema abaixo quais as atribuições da interface em um sistema integrado: O evento químico altera o estado do conjunto supramolecular do estado 1 para 2. A mudança é interpretada pela interface que gera um sinal que o homem pode entender. O inverso também vale, quando não é o meio, mas sim o homem que altera o estado do sistema supramolecular por um estímulo externo. Este é traduzido e conduzido até o foco do dispositivo.

Figura 4: Representação esquemática de um sistema químico integrado da nano a macro-escala.

Costumamos nos referir a esta tarefa, entre outras, como “engenharia molecular”, que, segundo Bard, por ser tão incipiente, não merece este nome ainda. Apesar disto, é uma área que, sem dúvida, há crescer junto à nanotecnologia, pois são associadas. Os instrumentos que possuímos para projetar interfaces principalmente os materiais moleculares, que incluem as macromoléculas e os polímeros e são capazes de exercer funções específicas.

As interfaces para serem mais do que meros suportes, devem apresentar propriedades físicas que as diferenciem dos outros materiais, estas propriedades é que determinarão em que tipo de sistema são utilizáveis. A Figura 5 apresenta as

características físicas mais importantes para as interfaces moleculares e como elas podem ser aproveitadas para as mais variadas aplicações [18-20].

Figura 5: Propriedades físicas das interfaces moleculares e aplicações tecnológicas que possibilitam segundo Toma [17].

Se um novo tipo de material está sendo desenvolvido que possua uma destas características, é um forte candidato a interface molecular, e deve ser investigado com este intuito.

Os materiais desenvolvidos para estas finalidades são muito variados: polímeros especializados como politióis [21-24], ionômeros como policomplexos metálicos[25], polímeros condutores [26, 27] como o poli(pirrol) [28-32] e a poli(anilina)[33-39], nanocompósitos [40-42], óxidos metálicos como os óxidos de Ni, Fe, V, W, Sn, Ti [43, 44]e matrizes de intercalação como argilas [45], zeólitas [46]e o $V_2O_5 \cdot nH_2O$, constituem a grande maioria das interfaces em dispositivos como células fotoelétricas [47-52], janelas eletrocromicas [53-57], baterias [58], OLEDs (diodos emissores de luz orgânicos) [59-63] transístores químicos [64, 65], materiais para componentes eletrônicos [66, 67], sensores eletroanalíticos [68-78], biomiméticos [79-83] ou não, catalisadores especiais [84-89], atuadores [90, 91], e enfim, uma série imensa de coisas [92-98] cuja organização é bastante parecida com o que vemos na Figura 4. A interface

por sua vez, por constituir uma ponte, tem de estar ligada a um dispositivo que torne o conjunto utilizável para o homem, geralmente na forma de um sinal elétrico ou luminoso. Por isto a maior parte das interfaces é projetada para ligar os eventos moleculares do sistema em foco a um potenciostato ou um espectrofotômetro por intermédio de eletrodos modificados ou ainda optrodos[99]. Os eletrodos modificados, constituem um meio muito prático de imobilizar espécies de interesse na superfície de eletrodos e interagir com elas por intermédio de elétrons, e no caso dos optrodos, de fótons [100]. Vamos nos ater aqui somente aos eletrodos quimicamente modificados (EQMs), já que são o tema desta tese.

Existem muitas maneiras de imobilizar espécies na superfície de eletrodos e a maioria delas repousa na formação de ligações covalentes entre o eletrodo e o modificador [101, 102], nas interações eletrostáticas entre eles, ou simplesmente na adsorção química. Abruña e Bard escreveram artigos de revisão muito abrangentes a respeito entrando em detalhe sobre as principais características destes eletrodos do ponto de vista eletroquímico. Dos muitos tipos de eletrodo podemos citar os EQMs à base de silanos, EQMs automontados do tipo “bilayers”[103-105], e a adsorção de olefinas em metais via orbitais π e eletrodeposições, conforme mostra a Figura 6. [106-113].

Figura 6: Diagrama ilustrando algumas das maneiras de se imobilizar espécies na superfície de eletrodos. Imobilização covalente, eletrostática e quimiossorção [113].

1.2.2 Os materiais híbridos orgânicos/inorgânicos

Dentre todos os materiais utilizados em interfaces, uma classe de materiais está recebendo particular atenção nos últimos anos para esta finalidade: os nanocompósitos [114-119]. Por definição, um compósito é o resultado da união de dois ou mais materiais que lhe confere propriedades físicas ou químicas, distintas das dos seus componentes isolados e, pela própria etimologia da palavra, nanocompósitos são compósitos de escala nanométrica. Por este motivo podemos projetar interfaces com determinadas propriedades físicas, para finalidades extremamente específicas. Deste modo desenvolvemos interfaces inteligentes, capazes até de participar dos processos em foco em dispositivos. Nesta classe podemos destacar filmes estratificados automontados, compostos de intercalação, nanopartículas modificadas [120, 121], agregados eletrostáticos entre outros. Destes, os que crescem mais, são sem dúvida, os compósitos híbridos orgânicos/inorgânicos, justamente visando o desenvolvimento de dispositivos. Polímeros condutores em matrizes fosfato [122, 123], óxido de cério[124] ou de vanádio, complexos em argilas, e até polímeros em vidros são muito comuns hoje em dia na literatura [125-129]. A crescente demanda por baterias recarregáveis de alta eficiência incentivou nos últimos dez anos a pesquisa em materiais com alta capacidade de intercalação de íons pequenos, especialmente o lítio. Em um processo de carga e descarga de baterias de Lítio, temos o movimento constante de íons do metal pelo eletrólito e quanto maior for a capacidade do catodo concentrar cátions ao seu redor, maior será a carga que a bateria poderá fornecer [130]. O modelo de bateria proposto por Oyama e col. (Figura 7) [22] sugere a utilização de um poli(tiol) no catodo por sofrer uma reação reversível com a formação de ditióis/tiolatos, envolvendo um cátion. Esta sem dúvida é uma estratégia muito eficiente, tirando o fato de que estes polímeros são pouco condutores, sendo necessário o uso de poli(anilina) como aditivo no catodo para aumentar a condutividade do eletrodo.

Figura 7: Bateria recarregável de Lítio com catodo polimérico .

A reação de intercalação de metais alcalinos em matrizes lamelares de V_2O_5 por exemplo também pode ser utilizada em eletrodos desta natureza pois envolve a redução de centros de V^{5+} como segue [131]:

Esta reação é bem reversível [132] e as matrizes de V_2O_5 são condutoras, como explicaremos adiante, o que as torna bons catodos de baterias [133-136]. Recentemente, vários estudos mostraram que bronzes (sais formados da redução das matrizes de VXG) de compostos orgânicos variados tinham propriedades análogas e que poderiam ser empregados para este fim muitas vezes com maior eficiência até que as matrizes de V_2O_5 sozinhas. Uma infinidade de hóspedes foram inseridos em matrizes de vanádio buscando-se sempre um aumento de eficiência de carga em baterias. Os melhores resultados sem dúvida foram obtidos com polímeros condutores como poli(anilina), poli(pirrol) e poli(tiofeno), que além de bons cátodos possuem propriedades interessantes.

1.2.3 Bronzes de VXG/polímeros condutores.

Kanatzidis e Kannewurf [137-140] são sem dúvida uns dos pioneiros neste tipo de composto e foram os primeiros, até onde sabemos, a sintetizá-los e caracterizá-los em

1989-1990. A adição de monômeros como o pirrol, anilina e 2,2'-bitiofeno sobre as matrizes de óxido geram invariavelmente compostos de intercalação. Além disto o caráter oxidante e ácido da matriz garante a iniciação da reação de polimerização destes monômeros por um mecanismo redox. Os processo de intercalação e polimerização destes monômeros foi comprovado por difração de raios-X que atestam aumentos nas distâncias interlamelares de 11 a 17 Å com a inserção destes polímeros, além disto a dissolução das matrizes de V_2O_5 em álcalis diluídos, revela finas películas escuras de polímero condutor. Estas películas são na verdade os filmes formados no seio das matrizes. Os compósitos tem por fórmula geral $(\text{mero})_x V_2O_5 \cdot yH_2O$ com $x=0,4-0,7$ e $y=0,5-1,5$ dependendo da síntese. Todos os compósitos sintetizados desta maneira são bons condutores e a inserção de polímeros condutores nas matrizes tem participação em maior ou menor proporção no mecanismo de condução dos compósitos. Surgiram vários trabalhos parecidos com estes mas muito poucos trataram de imobilizar os compósitos de VXG com polímeros em eletrodos para estudos outros que capacidade de carga[141].

Figura 8: Capacidade de carga em termos de x íons de Li^+ por unidade de V_2O_5 de diversos materiais, note o VXG sozinho(a) e um nanocompósito com poli(anilina)(d).[114]

O pirrol, de todos estes polímeros é o que reage mais rápido com a matriz por ter um potencial de oxidação mais baixo, o que faz com que forme bronzes quase que instantaneamente com o óxido e de estequiometrias altas ($x = 0,8$) partindo de proporções equimolares. Este fato faz com seja possível sintetizá-los sobre eletrodos de maneira simples e rápida. A possibilidade de funcionalização do poli(pirrol) e a carência de material na literatura sobre seus compósitos com VXG os torna interessantes para a exploração de eletrodos modificados visando estudar suas propriedades, enquanto interfaces eletroquímicas, para futuras aplicações em dispositivos moleculares.

1.2.4 Um pouco mais sobre o Poli(pirrol) e os xerogéis de Vanádio

Antes de estudarmos com mais detalhes estes dois compostos, devemos introduzir alguns termos e conceitos, principalmente para entendermos como os dois conduzem eletricidade. Esta sem dúvida é a propriedade que nos é mais útil quando falamos de eletrodos modificados. Por isto vamos fazer algumas considerações sobre os mecanismos de condução elétrica em óxidos metálicos e em polímeros de conjugação π estendida. Uma boa parte do estudo dos polímeros condutores foi inicialmente realizado por Mc Diarmid, Shirakawa e Heeger, detentores do prêmio Nobel de 2000 de química[142, 143], assim como Diaz, Street e Brédas, que também foram pioneiros na área.

1.2.4.1 Mecanismos de condução em polímeros condutores orgânicos.

Os polímeros orgânicos que são condutores intrínsecos, também conhecidos como metais sintéticos por conduzirem as vezes tanto quanto metais[144], o fazem de uma maneira bem particular. Sendo mais parecidos com semicondutores do que com metais, envolvem tipos de carreadores de carga bem particulares. A maioria dos polímeros condutores com conjugação π estendida conduz eletricidade de maneira bastante similar e os melhores exemplos que existem para entendermos a condução no poli(pirrol) são o poli(acetileno) e o poli(p-fenileno), por terem estruturas simples. Os polímeros condutores, dependendo de sua estrutura e estado de oxidação podem ser isolantes. A maioria deles não conduz eletricidade no seu estado original, sendo preciso para isto introduzir defeitos na estrutura eletrônica dos polímeros. Isto é conseguido oxidando-se ou reduzindo-se uma pequena parte de seus meros. É o que chamamos de dopagem exatamente como em semi-condutores cristalinos.

O teorema de Peierls assume que um metal unidimensional é instável e, por um efeito *pseudo* Jahn-Teller, há quebra de simetria para uma estabilização dos seus níveis de energia [145]. Este abaixamento de energia gera uma região de energia proibida no seu nível de Fermi por distorção de rede tornando-se um semicondutor ou um isolante. A energia envolvida na distorção de retículo é compensada por energia eletrônica nos níveis ocupados gerando assim a região proibida. Em analogia com metais

unidimensionais, o *trans*-poliacetileno alterna ligações duplas e simples de comprimentos diferentes tendo em mente que os elétrons p_z não estão totalmente localizados. Além disto existe uma diferença de estabilidade entre as formas *trans*-cisóides e *cis*-*trans*óides do polímero. As distorções de retículo podem gerar duas fases degeneradas *trans*, coexistentes em uma mesma cadeia, não equivalentes, separadas por um átomo de carbono possuindo um elétron desemparelhado, o Soliton representado na Figura 9. Este é paramagnético e está, segundo cálculos teóricos, deslocalizado sobre aproximadamente 15 carbonos. Tal elétron cria um nível discreto na região proibida, conferindo ao poli(acetileno) não dopado condutividades elétricas da ordem de 10^{-7} S.cm⁻¹. Em consequência, a dopagem com um aceptor de elétrons tende a sacar este elétron, gerando o soliton positivo, que seria análogo a um íon carbônio deslocalizado. Do mesmo modo, um doador de elétrons preencheria os níveis solitônicos criando o soliton negativo, diamagnético. Por este nível solitônico ter a natureza de HOMO na oxidação do polímero e LUMO na sua redução, a formação de solitons carregados é preferível à formação de pares elétron-buraco. Solitons neutros na mesma cadeia, tendem a recombinar aniquilando-se e renovando a estrutura não deformada da cadeia. Um soliton neutro tende a se combinar com um soliton positivo, gerando um radical-cátion, conhecido como Polaron. Este por sua vez desdobra em dois o nível solitônico gerando o nível polarônico ligante e o anti-ligante, ambos na região proibida.

Figura 9: Estruturas do poli(acetileno) as estruturas degeneradas (a, b) *trans*, *trans* novamente, e com soliton de Peierls na interfase das duas (c). As estruturas d e e são as não degeneradas *trans*-*cis*óide e *cis*-*trans*óide respectivamente.

Em polímeros com conjugação aromática, o efeito de distorção Peierls é menos sentido devido a menor liberdade das cadeias, todavia o que é observado é um aumento

da estabilidade de estruturas carregadas com rearranjos de ressonância. No caso do poli-(pirrol) teríamos uma estrutura aromática dando origem a uma estrutura quinóide na presença de polarons [146, 147]. O poli-(p-fenileno) (Figura 10) é um exemplo típico disto, uma vez que forma polarons em uma primeira etapa de oxidação, em baixo nível de dopagem, forçando uma estrutura quinóide. O aumento da dopagem do poli-(p-fenileno) aumenta a população de polarons que acabam se recombinando, via emparelhamento de spin, dando origem a dicátions diamagnéticos; os bipolarons. A criação destes portadores de carga altera significativamente os níveis eletrônicos dos polímeros condutores, uma vez que os níveis discretos gerados na região proibida com os polarons, acabam assumindo a forma de bandas com o aumento da concentração de dicátions devido ao aumento das interações multi-centro que acabam se tornando importantes (Figura 11) [148]. A criação destas bandas, a menos de 1 eV da banda de valência, possibilita a ejeção de elétrons térmicos ou foto-promovidos ao LUMO, no caso a banda ligante bipolarônica, tornando estes polímeros altamente condutores como mostra a Figura 12.

Figura 10: Geração de um polaron e de um bipolaron no poli(p-fenileno). A remoção de um primeiro elétron gera um radical cátion que pode ser oxidado por sua vez formando um dicátion, o bipolaron.

Figura 11: Fusão dos níveis discretos de energia na criação de bandas eletrônicas em sólidos de maneira geral.

Figura 12: Diagramas de bandas de a): polímero neutro, b): geração de um polaron via oxidação (polímero levemente dopado), c): geração de um bipolaron via oxidação (aumento da dopagem), d): criação das bandas bipolarônicas (muito dopado).

A convivência de vários portadores em uma mesma cadeia se torna possível graças a dois fatores energéticos antagônicos. O primeiro deles é a repulsão eletrostática que advém das cargas dos bipolarons, o segundo é a desvantagem em termos energéticos da conformação quinóide que os meros adquirem. Uma vez que estes dois fatores são concorrentes, observamos a deslocalização de carga em algumas unidades monoméricas. No poli-(pirrol), por exemplo, um bipolaron ocupa 4 unidades monoméricas, segundo cálculos teóricos. O deslocamento destes portadores frente a campos elétricos, mantém este espaçamento sendo que os cátions se deslocam em pares. O deslocamento destes portadores é, em grande parte, limitado pela mobilidade dos contra-íons presentes no polímero para manter a eletroneutralidade do sistema [149].

A condução macroscópica de carga, isto é a resultante da propagação dos carreadores de carga em polímeros condutores é regida por 3 fatores determinantes na resistência global da amostra. São eles: A condução intra-cadeias, a condução inter-cadeias e a condução inter-fibras. A condução intra-cadeias é determinada pela natureza e a densidade (número por cadeia) do carreador envolvido e conseqüentemente sua velocidade em uma mesma cadeia polimérica frente a campos elétricos. A condução inter-cadeias é limitada pela transferência eletrônica entre cadeias poliméricas próximas, permitindo a transferência de carreadores entre as mesmas. Esta é limitada pela proximidade das cadeias e seu grau de 'acoplamento' eletrônico. A condução inter-fibras envolve feixes de cadeias e depende somente da morfologia e do empacotamento do polímero [150].

Figura 13: Representação esquemática do transporte macroscópico de carga, onde temos [AB]= cond. Intra-cadeia, [BC]= cond. Inter-cadeia, [CD]= cond. Inter-fibra.

A maioria dos polímeros condutores conhecida tem, originalmente, baixa grau de cristalinidade, possuindo portanto baixo grau de acoplamento eletrônico entre as cadeias poliméricas. Isto faz com que as suas condutividades sejam regidas basicamente pela condução intra-cadeias e inter-fibras. Recentemente as tentativas de se dissolver polímeros condutores como o poli(pirrol) e a poli(anilina) em solventes aromáticos, foi bem sucedida com o uso do meta-cresol [151]. As soluções resultantes dão origem por evaporação a polímeros com maior grau de cristalinidade, por permitir que as cadeias se empilhem. A recristalização destes polímeros, a maioria contendo meros aromáticos, dá origem a sistemas altamente organizados onde o empilhamento π é muito importante, daí o aumento da condutividade global via aumento da condutividade inter-cadeias. Macrocírclos, como as porfirinas, porfirazinas e ftalocianinas, conduzem eletricidade de maneira análoga, quando possuem portadores de carga disponíveis. Alguns autores

preferem chamar este fenômeno de “dopagem secundária” mas por não envolver nenhuma espécie estranha ao polímero preferimos chamá-lo de efeito de *stacking* π (do inglês *stack*, pilha) [152, 153].

1.2.4.2 Mecanismos de condução em óxidos metálicos envolvendo centros redox.

Além da condução eletrônica, como ocorre em metais ou semicondutores, existem outros tipos de condução em sólidos. Um tipo muito importante de condução é conhecido como redox ou ainda por *electron hopping* (elétrons que pulam). Quando lidamos com centros de valência mista adjacentes em um retículo, observamos transferência eletrônica de um centro para outro. A transferência pode ser facilitada ou dificultada pelo que separa estes centros, dependendo do grau de acoplamento eletrônico entre os centros redox e as “pontes”. A transferência eletrônica todavia não é tão simples quanto parece e uma analogia com a transferência eletrônica em solução não é imediata. Sistemas contendo íons metálicos, como por exemplo azuis da Prússia [154-156] ou óxidos metálicos, comportam-se freqüentemente como semi-condutores devido ao tipo de carregadores de carga envolvidos neste tipo de sistema. Estes centros metálicos tem valência mista, $\text{Fe}^{2/3+}$, $\text{V}^{4/5+}$ etc... sendo que a transferência ocorre de dois centros de menor para a maior valência. Existe, em geral, nestes sistemas um forte acoplamento elétron-fônon que dá origem ao que é chamado de *polaron pequeno*. Este tipo de portador é distinto de polaron que observamos em condutores orgânicos, mas não deixa de ser catiônico e em um dos dois centros envolvidos é paramagnético. A definição de polaron pequeno é no entanto a de um polaron confinado a uma única unidade de retículo cristalino (quase um *self-trapped electron* [157]), diferente portanto dos polarons em polímeros [158].

Figura 14: Representação das transferências eletrônicas em um condutor redox cristalino. As etapas de 1 a 3 ilustram a transferência ativada vibracionalmente, por acoplamento fonônico.

Em óxidos de metais de transição mais precisamente, existe uma interação forte entre a rede do óxido que é polar e os elétrons desemparelhados afastando os oxigênios dos centros de menor valência, criando assim um poço de potencial onde o elétron é confinado. Este é o próprio polaron pequeno que tem energias de ligação W_p (binding energy) em torno de 0,5 eV para a maioria dos metais de transição. Este fato faz com que a transferência eletrônica só possa ocorrer quando ambos sítios tiverem energia potencial idêntica, o que só ocorre mediante distorção de rede e modos fonônicos. Por este motivo diz-se que o processo de electron-hopping tem as características de um processo difusional ativado termicamente e que sua energia de ativação é dada por $W_h = 1/2 \cdot W_p$. Este processo está representado na Figura 14. De um ponto de vista probabilístico, o processo depende preponderantemente de dois fatores:

- Um termo fonônico correspondendo “a probabilidade dos dois centros terem a mesma energia potencial.
- Um termo eletrônico correspondendo à probabilidade do elétron tunelar de um sítio para outro durante este átimo em que a condição anterior é válida.

Segundo alguns autores, o processo de difusão de pequenos polarons não é fácil, o que não quer dizer que não seja difusional, e uma equação geral para a condutividade em óxidos de metais de transição foi proposta por Mott e Austin:

$$\sigma = v \frac{e^2}{RkT} c(1-c) \exp(-2\alpha R) \exp(-\frac{W}{kT})$$

onde temos:

- v a frequência de um fônon relacionado com a temperatura de Debye θ por $h\nu = k\theta$ (Lei de Dulong e Petit)
- R é a distância entre os centros metálicos
- c é a concentração de íons de valência baixa com relação ao total de íons metálicos.
- $\exp(-2\alpha R)$ corresponde a um termo de tunelamento eletrônico.
- W é a energia de ativação térmica do processo.

Algumas considerações podem ser feitas aqui, uma delas é que W diminui com a temperatura. A altas temperaturas, ($T > \theta/2$) a transferência de polarons pequenos é

ativada por um processo multifonônico ótico e a sua energia de ativação passa a ser dada por $W = W_h + 1/2 W_d$, onde W_d corresponde a um termo de desordem no retículo. Quando a temperatura cai, o termo W_h tende a zero e a energia de ativação W cai abaixo de $\theta/2$ [159].

1.2.5. O poli(pirrol)

Um dos polímeros condutores mais comuns são os poli(pirróis), que por suas propriedades elétricas, estabilidade, e facilidade de obtenção são um dos mais estudados ao lado das poli(anilinas) [160-174] e dos poli(tiofenos) [175-182]. O poli(pirrol) é fruto da polimerização do pirrol, heterocíclico de 5 membros, que conta com um nitrogênio e insaturações entre os carbonos α e β , 2 e 3 respectivamente. A polimerização do pirrol se dá por via radicalar na presença de um oxidante e é catalizada por luz. O mecanismo de polimerização é bastante simples e está representado na Figura 15, Figura 16, e Figura 17.

Figura 15: Oxidação do pirrol e formação do radical pirrolônio

A primeira etapa de polimerização consiste na criação de radical-cátion com a retirada de um elétron gerando o cátion pirrolônio representado pela letra *a*. Dois íons pirrolônios, por recombinação radicalar se unem dando origem a um dímero carregado, um dicátion representado abaixo por *b*.

Figura 16: Formação do dímero dipirrol por adição-eliminação radicalar.

Acumulando duas cargas positivas em um dímero, há a expulsão de dois prótons e a restauração de aromaticidade, formando assim um dímero de pirrol ou o 2,2'-bipirrol. A subsequente oxidação do bipirrol gera radicais cátions, iguais aos observados na oxidação do monômero e estes radicais recombina tanto com radicais em monômeros quanto com radicais em oligômeros já formados (Figura 17). O potencial de oxidação do bipirrol é um levemente menor do que o potencial de oxidação do pirrol, o que faz com que a etapa limitante da reação de polimerização seja a oxidação do monômero, e que o processo se torne cada vez mais espontâneo uma vez que observamos pequena, porém constante queda do potencial de oxidação do poli(pirrol) à medida que sua cadeia cresce.

Figura 17: Propagação da reação de polimerização do pirrol.

A presença de água no meio reacional permite a reação lenta desta com os radicais cátions da cadeia polimérica gerando uma cetona quinóide, quebrando assim a conjugação estendida do polímero, e finalizando a reação de polimerização, e comprometendo a condutividade do polímero (Figura 18) [183-185].

Figura 18: Superoxidação de um mero pirrólico por hidroxilação em carbono β .

É sabido no entanto, que a água em pequenas quantidades ($\sim 0,5\%$), ajuda a polimerização dos pirróis, talvez porquê facilite a saída de prótons dos intermediários de reação.

Uma vez formado o poli(pirrol), observamos a formação de um orbital estendido do tipo π , pela ressonância entre as formas pirrólica e quinóide dos anéis heteroaromáticos como mostrado abaixo na Figura 19 (os hidrogênios dos heteroátomos foram omitidos por razões de clareza).

Figura 19: Estruturas de ressonância do poli(pirrol):

A): Forma pirrólica; B): Forma quinóide

Os comprimentos de ligação no poli(pirrol) variam de 1 a 1,45 Å que corresponde ao espaçamento entre os meros. Os nitrogênios encontram-se em posição alternada, devido as repulsões entre os átomos, o que torna o poli(pirrol) um polímero de tipo *trans* apto a formar hélices axialmente. Estas dimensões constam na Figura 20 [186].

Figura 20: Dimensões estimadas do poli(pirrol)

A posterior oxidação destas cadeias conjugadas é possível com oxidantes como halogênios, ácido perclórico, AsF_6^- entre outros[187]. A oxidação destas cadeias gera radicais cátions inicialmente, como os existentes na reação de polimerização do pirrol, que, com o aumento de sua população nas cadeias, vão se aniquilar em dicátions formando os bipolarons. A estrutura do polímero sofre uma modificação brutal neste ponto, uma vez que a estrutura quinóide parece ser a única capaz de acomodar estes dicátions. Os dois cátions acabam confinados em quatro unidades pirrônicas uma vez que a energia de repulsão entre eles atinge o valor da energia de interconversão estrutural do poli(pirrol) de sua forma pirrônica/quinóide e energeticamente acaba sendo mais vantajoso. As estruturas de radical-cátion e dicátion são mostradas na Figura 21.

Figura 21:Um polaron(no alto)e um bipolaron no polipirrol.

Estas duas estruturas, respectivamente chamadas de polaron e bipolaron, são as grandes responsáveis pela condução elétrica nos poli(pirróis)(ver item 1.2.5.1), uma vez que podem se mover ao longo da cadeia como qualquer outro portador de carga. A sua aparição no polímero gera novos níveis eletrônicos, na região de energia proibida do material neutro. Estas mudanças são facilmente perceptíveis nos espectros eletrônicos do poli(pirrol) em diversos estados de oxidação como mostra a Figura 22 [188].

Street e colaboradores estudaram o comportamento espectral de filmes de perclorato de poli(pirrol) com a gradual redução eletroquímica do mesmo, consequentemente a diminuição do número de portadores de carga. Inicialmente, quando a dopagem do polímero é maior, podemos observar no espectro eletrônico do polímero, 3 bandas de absorção em 1,27 e 3,6 eV (1240, 460 e 340 nm, assinaladas no gráfico por a, c e d), decrescentes respectivamente em intensidade.[188-193] Estas bandas são atribuídas às transições $\text{BVal} \rightarrow \text{BipL}$, $\text{BVal} \rightarrow \text{BipA}$ e $\text{BVal} \rightarrow \text{BC}$. A

primeira destas é visivelmente mais intensa, sendo a principal envolvida na condução eletrônica dos polipirróis. À medida que vamos reduzindo estes sítios carregados, observamos que a banda correspondente à transição BVal→BCond (d) aumenta de intensidade relativa e sofre um deslocamento batocrômico até 3,2 eV (370 nm).

Figura 22: Espectros eletrônicos do Ppy em diversos estados de oxidação (da ref. 188).

Estes deslocamentos para menor energia também são observados para as outras bandas, que sistematicamente diminuem de intensidade até desaparecerem por completo. Em situações intermediárias de oxidação, notamos a presença de uma quarta banda em torno de 1,4 eV (890 nm), atribuída à presença de polarons (assinalada por b). Esta hipótese foi comprovada por EPR. As atribuições espectroscópicas mudam um pouco agora, uma vez que a banda em 0,7 eV corresponderia à transição BVal→PolL, banda semi-preenchida, enquanto que a transição em 1,4 eV (890 nm) pode ser atribuída à transições do tipo PolL→PolA, restando a banda em 2,1 eV (590 nm) correspondente à transição BVal→PolA. Finalmente, quando o poli(pirrol) está totalmente reduzido,

observamos basicamente uma só transição em 3,2 eV (370 nm) que corresponde a E_g . Notamos também que a separação entre os níveis bipolarônicos nunca cai a zero, indicando que em nenhuma hipótese o poli(pirrol) pode ser encarado como um metal, mas sim como um semi-condutor.

1.2.5.1 Eletropolimerização de poli(pirróis).

Por se tratar de uma reação radicalar oxidativa, a reação de polimerização do pirrol, é factível eletroquimicamente. O pirrol, por sua vez, por possuir elétrons π e ser planar mostra grande afinidade com a superfície metálica de eletrodos de Pt, Au e grafite pirolítico gerando invariavelmente poli(pirrol) quimiossorvido na superfície destes mesmos. Eletrodos de carbono vítreo, ITO e FTO também mostram muita afinidade com o poli(pirrol). A consequência disto é a criação de eletrodos quimicamente modificados, que nos permitem controlar a espessura dos filmes de polímero, a sua área, a sua morfologia, e seu estado de oxidação. Sendo assim podemos parametrizar quase que totalmente a síntese de poli(pirróis) [194, 195].

As três técnicas mais empregadas para a formação de filmes de poli(pirrol) são a voltametria cíclica, a galvanostática e a potenciostática. Todas as três formam, em solvente e com eletrólito adequados [196-201], filmes muito homogêneos. Nossa experiência com filmes de poli(pirrol) mostrou que o método galvanostático gera filmes mais homogêneos e mais resistentes mecanicamente. Vários parâmetros interferem na eletrossíntese de poli(pirrol), entre eles: o contra-íon, o solvente, a corrente empregada (ou velocidade de varredura no caso da VC) o eletrodo empregado etc... Esta gama de fatores faz com seja muito difícil prever a morfologia dos filmes de poli(pirrol) e vários trabalhos na literatura mostram que existe uma grande variedade de poli(pirróis) em termos de propriedades reológicas. O que sabemos porém é que todos eles são originalmente amorfos. A Figura 23 mostra um experimento de VC onde um filme de poli(pirrol) é obtido a partir de uma solução aquosa de monômero (1%) e HCl 0,1 mol /dm³ realizado por nós, durante o período de iniciação científica.

Figura 23: Sucessivos ciclos de potencial na eletrodeposição de polipirrol em eletrodo de carbono vítreo em $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl } 0,1 \text{ mol/dm}^3$ potenciais em função do par Ag/AgCl .

Podemos observar aqui que as correntes de pico anódico crescem e sofrem um deslocamento enquanto que as correntes de pico catódico só crescem. A onda anódica tem origem em $\sim 0,3\text{V}$ (Ag/AgCl), ponto inicial da reação de eletropolimerização quando formamos dipirrol e seus centros de nucleação na superfície do eletrodo. Após este processo, observamos um aumento de corrente, devido a vários fatores associados. O primeiro é o par de reações concomitantes nesta faixa de potencial, a oxidação das cadeias insaturadas (reversível) e a oxidação de oligômeros que estão crescendo com outros oligômeros (irreversível). Além disto há um aumento de espessura do filme que acarreta um aumento de resistência elétrica do EQM, deslocando assim os E_{pa} . Um aumento de área e da quantidade de material reversivelmente oxidável do eletrodo também contribuem. As correntes catódicas simplesmente crescem sem deslocamento, pois trata-se aqui da redução dos bipolarons/polarons, uma etapa reversível e que se dá em um material condutor que está se tornando isolante, e não o contrário, o que torna esta injeção de elétrons rápida [202].

Figura 24: Dopagem e “desdopagem” (*undoping*) do poli(pirrol) com íons ClO_4^- [203].

A Figura 24 mostra a reação de oxidação e redução das cadeias de poli(pirrol) em presença de ClO_4^- , processos que correspondem às ondas que comentamos acima e, conseqüentemente, à transição do material isolante para condutor e vice-versa. Este processo é conhecido na literatura como *doping/undoping*, por analogia com os processos de geração de defeitos de estrutura eletrônica em cristais de Si ou Ge.

Uma vez sintetizado o EQM de poli(pirrol) podemos utilizá-lo em diversas aplicações como em eletrocatalise, detectores de radiação, suporte para imobilização, substrato para *stripping*, entre tantas outras. Podendo controlar o grau de oxidação do polímero, podemos modular sua condutividade e assim tornar os EQMs de poli(pirrol) muito versáteis. Entre as aplicações de EQMs de poli(pirrol) está a imobilização de centros reativos em polipirróis ancorados[204].

O termo âncora em polímeros, se refere a um ponto na cadeia de polímero, onde é possível imobilizar algum tipo de molécula de interesse [205]. No caso âncoras podem ser crown-éteres, calixarenos, simples ligantes para coordenação de metais, enfim, o que se imaginar que possa ter uma finalidade específica. Assim podemos desenvolver suportes específicos para determinadas espécies, ou detetores seletivos para determinados analitos. Cosnier, Deronzier e seus colaboradores [206-213] vêm desenvolvendo há algum tempo, poli(pirrol) modificado, via nitrogênio pirrólico, com grupos piridínicos, altamente reativos com complexos metálicos como $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ [214] e “clusteres” trigonais de Ru-Acetato, com finalidades eletrocatalíticas [215, 216] e de conversão de energia [217, 218]. Entre as estratégias empregadas na inserção de âncoras variam desde a confecção de blendas ou dispersões, até a copolimerização de monômeros modificados com as próprias âncoras para posterior funcionalização [219-222]. Outro método bem comum é a polimerização de meros previamente funcionalizados [223-225] como o fizeram os autores citados acima, ou ainda a utilização de dois ou mais monômeros para a obtenção de copolímeros [226] e blendas [227-233], esperando unir, intensificar ou somar propriedades dos polímeros.

1.2.6 O xerogel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O prefixo xeros de xerogel, significa seco. Em outras palavras, xerogéis são os materiais obtidos pela secagem de géis. Os géis de metais de transição encontram enorme variedade de aplicações principalmente na química de materiais. O gel de

pentóxido de vanádio pode ser formado de diversas maneiras como por exemplo por adição de HNO_3 a sais de vanadato, ou hidratando V_2O_5 . O melhor método no entanto é o da troca iônica onde NaVO_3 ou NH_4VO_3 é convertido a HVO_3 . Este é o ácido metavanádico, instável, e que tende a se decompor espontaneamente gerando principalmente ácido decavanádico que polimeriza em concentrações acima de 10^{-3} mol/dm^3 . O ácido decavanádico, de cor laranja, vai escurecendo com o tempo gerando polímeros de massa molar elevada (aprox $2 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$). O processo de policondensação gera uma quantidade razoável de centros V^{4+} , o que torna possível a ocorrência de transferência eletrônica no óxido, como descrito acima. As fibras de polímero formam um gel muito estável em água. A secagem deste gel faz com que as fibras se unam lateralmente formando estruturas bidimensionais semelhantes a folhas. Estas folhas, ou lamelas como são chamadas, empilham-se umas sobre as outras retendo água. A distância entre estas lamelas varia geralmente de 8 a 11 Å dependendo de uma série de parâmetros, e principalmente da hidratação da matriz [234-236]. A altas temperaturas, esta matriz lamelar muda de fase, tornando-se policristalina.

O mecanismo de formação destes géis é bastante complexo e foi elucidado por Livage [159, 237] e col. Inicialmente, a acidificação de soluções de vanadato gera um precursor monomérico em torno de $\text{pH}=2$, o $[\text{VO}(\text{OH})_3]$. Este monômero tetraédrico é altamente eletrofílico e pode sofrer ataque nucleofílico de duas maneiras distintas.

- Na primeira delas, o monômero desproporciona-se gerando uma espécie muito reativa pela presença de um radical como segue: $[\text{VO}(\text{OH})_3] \leftrightarrow [\text{VO}_2(\text{OH})_2]^- + \text{H}^+$. Quando a proporção de monômero radicalar atinge os 40 % observamos a eliminação de água como segue:

$$(x \geq 4)$$

- Na segunda, a própria água age como nucleófilo atacando os centros V^{5+} gerando um intermediário octaédrico como representado na Figura 25.

Figura 25: Mecanismo de formação de fibras de V₂O₅ no gel por olação e oxolação a partir do precursor monomérico.

Neste complexo formado existe uma ligação longa V-OH₂ no eixo z em oposição à curta ligação V=O no mesmo eixo. A outra água do complexo possui um ligante hidróxido na posição trans (plano equatorial). Pelo mecanismo de olação (formação de pontes ol M-OH-M) ocorre a formação de cadeias de [VO(OH)₃(OH₂)]_n. O mecanismo de olação predomina sobre a oxolação pelo fato da H₂O ser um bom grupo de partida e OH⁻ um bom nucleofílico. Duas destas cadeias formadas podem ligar-se lateralmente, agora por oxolação (formação de pontes oxo) onde pontes OH são convertidas em pontes oxo, mais estáveis, gerando fibras do óxido no gel. O gel é bastante viscoso e pode ser depositado facilmente sobre a maioria das superfícies.

Existem dois modelos estruturais propostos na literatura para os xerogéis de V₂O₅, gerados da secagem destes géis. O primeiro modelo proposto por Livage e um modelo mais recente, proposto por Oka e col [238, 239]. Uma análise mais detalhada da estrutura cristalina por difração de raios-X pelo método de Patterson bidimensional, o segundo modelo revela detalhes da estrutura que foi assimilada pela maioria dos grupos que lidam com V₂O₅.nH₂O. Segundo o modelo de Livage, o V₂O₅ é constituído por fitas de V₂O₅ como vimos acima com mais ou menos 1000 nm de comprimento, 10 nm de largura e 1 nm de espessura. Estas fitas são separadas por moléculas de água delimitando um espaço interlamelar como mostra o primeiro ítem da Figura 26.

Figura 26: Representação esquemática da matriz de xerogel de V_2O_5 de acordo com os modelos de Livage (1) e Oka (2).

O método de Patterson, similar ao utilizado em difração de raios-X de monocristais, permite calcular a densidade eletrônica da amostra em coordenadas cartesianas, e permitiu a Oka concluir que as lamelas são na verdade constituídas de duas fitas de $VO_{1.5}$ cofaciais separadas por 2,8 Å como mostra o item 2 da Figura 26. Ambos modelos são adotados na literatura pois na verdade a mais interessante característica deste material é o espaço entre as lamelas que o torna uma matriz de intercalação por excelência. A química *host-guest* dos xerogéis de vanádio já é bastante estudada na literatura, mas estudos recentes mostraram que ainda resta muita coisa a ser feita no campo da eletroquímica destes xerogéis. O fato de serem bons condutores, justamente por apresentarem intervalência metálica, os torna muito atraentes como modificadores de eletrodos em estudos de eletro-intercalação [240].

A eletroquímica do V_2O_5 é bastante complexa, apesar do composto apresentar, na faixa convencional de potencial da voltametria, um só par de ondas redox correspondentes ao par V^{4+}/V^{5+} . Alguns fatores afetam drasticamente a resposta dos eletrodos modificados com o óxido como por exemplo a idade do gel precursor do

VXG, a hidratação do solvente e da matriz além da quantidade de íons inseridos na matriz. A eletroquímica de EQMs (eletrodos quimicamente modificados.) de VXG (Vanadium XeroGel) é realizada em meio orgânico, já que o VXG é levemente solúvel em água, e todos os EQMs de VXG devem ser pré-condicionados. Este pré-condicionamento consiste em diversas varreduras, ou ciclos de potencial até que seja atingida uma condição estacionária na voltametria cíclica. A reação de redução do V^{5+} é acompanhada sempre pela entrada dentro da matriz de um cátion do eletrólito suporte para a manutenção da eletroneutralidade do sistema.

Figura 27: Voltamogramas cíclicos do processo de eletro-intercalação de Li^+ em matrizes de VXG de diferentes idades. O gel da matriz a) tem um mês e o B) tem 14 meses.

A reação $V_2O_5 + e^- \leftrightarrow V_2O_5M$ onde M é um metal alcalino, não é 100 % reversível e é um dos problemas do V_2O_5 para a fabricação de baterias recarregáveis. O que foi observado em artigos da literatura é que a velocidade de inserção de íons pequenos no seio da matriz é diferente da de saída dos mesmos, e que a presença de íons intercalados afeta a resposta da matriz por se tornar cada vez mais carregada. A diferença de velocidades é observada pelo fato dos voltamogramas mostrarem que o processo de oxidação de V^{4+} é fácil e rápido, pela forma e intensidade das ondas, e que

a reação inversa, no caso a redução de V^{5+} não é tão rápida. Este processo de pré-condicionamento é rápido e leva a respostas estacionárias quando a matriz está saturada.

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos do pré-condicionamento de filmes da mesma espessura mas oriundos de géis de diferentes idades na presença de íons Li^+ . O efeito da idade é marcante e por razões que não estão totalmente esclarecidas o deslocamento do potencial do par é de quase 0,5 V em um ano. Este efeito também deve ser levado em conta pois dois voltamogramas de VXG não são comparáveis a não ser que tenham a mesma idade, como demonstramos em um trabalho recente [241].

As matrizes de VXG contém muita água o que certamente influi na resposta dos eletrodos e esperamos que sua saída também altere o perfil voltamétrico em meio orgânico.

Os espectros eletrônicos do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ são bastante simples, uma vez que apresentam essencialmente duas bandas na região do visível dependendo do estado de oxidação da matriz. Uma transição do tipo transferência de carga ligante-metal (LMCT) é observada em 400 nm, seguida por uma banda acima de 1600 nm conhecida como região de Urbach, que está associada a movimento de rede (Figura 28). Uma das consequências mais imediatas da redução de centros V^{5+} é o surgimento de transições eletrônicas de baixa energia, conhecidas como transições de intervalência a partir de 600 nm e atingem o máximo em torno de 1000 nm. Este tipo de transições é tipo de sistemas de valência mista e caracterizam a presença dos polarons pequenos na rede do óxido, responsáveis pela condutividade da matriz.

Figura 28: Espectros eletrônicos de reflectância *in situ* de um EQM de Pt com aproximadamente $1 \cdot 10^{-6}$ mol/cm² de V_2O_5 em MeCN $LiClO_4$ 0,1 mol/dm³ em 1,0 e -1,0 V vs Ag/Ag⁺.

1.2.7 As matrizes lamelares de BV

Desenvolvemos recentemente em nosso laboratório uma classe de materiais inédita na literatura [242, 243]. São na verdade compósitos de V_2O_5 e bentonita, uma argila do tipo esmectita [244]. Estes compósitos são insolúveis em água e de fácil obtenção, sintetizados por simples adição à temperatura ambiente sob agitação. A união destes dois compostos, deu origem a compósitos que caracterizamos de fórmula geral $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot x(V_2O_5) \cdot yH_2O$ $x=1,5-4,0$ e $y=5,1-12$. Estes compostos, chamados de BVs, são agregados verdes, extremamente aderentes em eletrodos, muito mais que seus materiais de partida. A Figura 29 representa a formação deste compósito pela agregação de dois tipos de materiais lamelares, contendo muita água, representada por bolinhas pretas no esquema. Os dados de difração de raios-X confirmam que a estrutura lamelar é preservada e são observadas distâncias interlamelares médias de 13 Å [245]. Os dados de espectroscopia vibracional sugerem que há mais do que um simples agregado, pelo surgimento de uma banda em 835 cm^{-1} nos compósitos, provavelmente atribuível a V-O-Si pressupondo a criação de um novo tipo de ligação. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, atestam a presença de poros grandes, o que facilitaria o transporte de massa pelo material [242,243].

Figura 29: Formação das BV a partir de bentonita hidratada (a) e $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (b), formando agregados lamelares (c, d, e).

Por possuírem uma estrutura lamelar bem preservada, como seus materiais de partida, as BVs são ótimas matrizes de intercalação e se mostraram materiais muito eficientes na confecção de eletrodos modificados de pré-concentração. A inserção de espécies grandes como por exemplo o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ nas matrizes de BV é muito rápida e simples como mostra a Figura 30. Nesta figura é possível observar o comportamento voltamétrico de um eletrodo modificado com BV submetido a diversos ciclos de voltametria em uma solução do complexo. Um gradativo aumento da onda reversível em $-0,2\text{V}$ (vs Ag/AgCl), indica que à medida que ciclamos, mais Ru^{2+} é incorporado à matriz [242]. Ciclagens em eletrólito suporte puro, confirmam a presença do complexo metálico, mantendo a intensidade do sinal reversível. Esta é uma propriedade fundamental para a formação de acumuladores de carga, que podem inclusive ser empregados em baterias, como já o é o pentóxido de vanádio, mas com resultados bem mais promissores.

Figura 30: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo modificado com BV em uma solução de $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ em $\text{LiCl } 0,1 \text{ mol/dm}^3$. (ref.33)

Espectroscopicamente, as BVs são muito parecidas com o V_2O_5 puro, uma vez que apresentam uma banda de transferência de carga em torno de 380 nm e outra banda, desta vez de intervalência em torno de 1400 nm. Esta banda no NIR, indica a ocorrência de transições de intervalência entre os centros de V^{5+} e V^{4+} presentes na matriz de BV. Ainda há muito a ser feito no que diz respeito às BVs, por serem materiais novos, e podemos aplicar às BVs em meio aquoso quase tudo que se faz com $V_2O_5 \cdot nH_2O$ em meio orgânico.

1.3 OBJETIVOS

O nosso laboratório, vem estudando a química do vanádio por mais de uma década, em especial, a das matrizes lamelares de xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. As suas propriedades como matriz de intercalação foram bem exploradas em nosso grupo pelo Dr. Herenilton P. Oliveira (1994) [246] e mais recentemente pelo Dr. Fauze J. Anaissi (2000) [247] que abordou os aspectos eletroquímicos da intercalação de espécies supramoleculares nestas matrizes. Estes dois trabalhos conferiram ao grupo um grau de maturidade suficiente para explorar outros aspectos da química de intercalação do pentóxido de vanádio. Dando prosseguimento à linha de pesquisa em materiais moleculares, o trabalho que apresentaremos estuda as propriedades dos nanocompósitos de xerogel de vanádio com poli(pirrol), na qualidade de modificador de eletrodos para futuras aplicações em dispositivos moleculares. Bem conhecidos na literatura para aplicações em acumuladores de carga, os “bronzes” de poli(pirrol), como são chamados, são ainda muito pouco estudados na superfície de eletrodos. O trabalho que pretendemos desenvolver nesta tese é justamente o de montar eletrodos modificados com estes compósitos, tentando controlar sua estrutura. Isto significa que tentaremos demonstrar que é possível montar estes compósitos de duas maneiras distintas, uma delas tem o polímero dentro do espaço interlamelar do óxido, e na outra fora, ficando o polímero por cima ou por baixo do óxido. Elucidaremos também, que tipo de consequências isto acarreta nas propriedades eletroquímicas destes materiais, sempre tentando elaborar um modelo de condução adequado, já que ambos, o poli(pirrol) e o VXG são condutores elétricos diferentes.

Outro ponto que chama a atenção é que raríssimos trabalhos exploram as propriedades elétricas destas matrizes lamelares nas direções paralelas às lamelas de óxido. Todos os trabalhos, tratam do eixo 001, deixando os eixos 010 e 100 de lado. Mostraremos aqui que é possível trabalhar neste plano cristalográfico e medir propriedades eletroquímicas nele com a ajuda de suportes especificamente desenvolvidos para isto. Uma atenção é dada a eletropolimerização de pirrol no espaço interlamelar que pode ser orientada em uma direção preferencial, reação que gera compósitos com anisotropia elétrica tridimensional. A anisotropia tridimensional em

compósitos condutores é uma propriedade extremamente rara e abre uma série de possibilidades para a elaboração de componentes eletrônicos como por exemplo a construção de transístores de efeito de campo em filmes finos.

Outra preocupação deste trabalho é explorar as possibilidades das BVs em termos de matrizes de intercalação tentando inserir nestes materiais, poli(pirrol). Sintetizar, caracterizar e estudar o comportamento eletroquímico destes novos materiais constitui uma terceira parte da tese, onde tentamos também verificar se os compósitos de BV/Ppy são modificadores de eletrodos estáveis para o meio aquoso.

Capítulo 2

EXPERIMENTAL

2.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS

2.1.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria.

As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas em um potenciostato da marca EG&G princeton applied research mod. 283 acoplado a um micro-computador compatível com IBM-PC. Utilizamos um arranjo clássico de três eletrodos dos quais um de trabalho, um de referência e um de espiral de Pt em capilar de Luggin como eletrodo auxiliar. Quando os experimentos são realizados em meio aquoso, o eletrólito suporte é o LiCl 0,1 mol/dm³ (salvo indicação contrária) e o eletrodo de referência é o de Ag/AgCl em KCl 1M ($E = + 0,222 \text{ V vs epH}$). Quando os experimentos são realizados em meio orgânico, utilizamos LiClO₄ 0,1 mol/dm³ em acetonitrila seca como eletrólito suporte e um eletrodo de referência de Ag em AgNO₃ 0,1 mol/dm³ (+0,503 V vs epH). Utilizamos vários tipos de eletrodos de trabalho, eletrodos de disco de Pt ($\varnothing=3\text{mm}$) e também de vidro condutor FTO com 1cm² de área útil (Asahi Glass co.) ou disco de Pt (0,025 cm²). O mesmo vale os demais experimentos eletroquímicos que serão descritos no texto.

2.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Todos os experimentos de EIS foram executados em um potenciostato da marca EG&G princeton applied research mod. 283 acoplado a um gerador de frequências e a um comparador de fase de mesma marca modelo 1025 ambos acoplados a um micro-computador compatível com IBM-PC. Os espectros foram obtidos em acetonitrila contendo 0,1 mol/dm³ de LiClO₄ como eletrólito suporte. Utilizamos para isto um arranjo de 4 eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, ITO, FTO ou ainda Pt, um eletrodo de referência de Ag em AgNO₃ 0,1 mol/dm³ (+0,503 V vs epH), um eletrodo auxiliar de espiral de Pt em capilar de Luggin, e um quarto eletrodo de fio de Pt equipado com uma bolinha de vidro em sua ponta ligado ao eletrodo de referência via capacitor de 1 μF . Este último tem a função de reduzir o ruído gerado pelo eletrodo de referência em altas frequências. As medidas foram acompanhadas com auxílio de um osciloscópio para monitorar os sinais quando passíveis de ruído.

2.1.3 Espectroscopia eletrônica

Espectros eletrônicos foram realizados tanto por transmissão quanto por reflectância. No caso dos espectros eletrônicos por reflectância difusa, utilizamos um espectrofotômetro de fibra ótica de marca Guided Wave mod. 260, equipado com lâmpada de W/Halogênio e detectores de Si (de 300 a 1000 nm) e Ge (acima de 1000 nm). O feixe de fibras é do tipo sonda Wand. Os experimentos de espectroeletroquímica de eletrodos opacos foram realizados com este tipo de espectrofotômetro quando espectros dos eletrodos *in situ* são obtidos pela cela eletroquímica de quartzo (Figura 31).

Figura 31: Arranjo experimental para medidas espectroeletroquímicas por reflectância difusa.

Experimentos de espectroeletroquímica também foram realizados por transmissão, quando trabalhamos com eletrodos com boa transparência. A cela eletroquímica é na verdade uma cubeta espectrofotométrica de 1 cm de caminho ótico, onde adaptamos um eletrodo de ITO ou FTO, sobre o qual depositamos o material em estudo, adaptamos um eletrodo de referência e um de trabalho, fora do caminho ótico. Todo o arranjo é então posicionado em um espectrofotômetro de marca Hewlett-Packard mod. 8453 acoplado a um micro-computador PC-compatível. Aplicamos potencial aos eletrodos com a ajuda de um potenciostato de marca EG&G princeton applied research mod. 173.

2.1.4 Espectroscopia Vibracional

Os espectros vibracionais foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu mod. FTIR-8300. Os espectros vibracionais de eletrodos *in situ*, utilizamos este último acoplado a um microscópio de mesma marca mod. AIM 8800. Todos os dados foram registrados em micro-computador compatível com IBM-PC. Os espectros Raman foram feitos em um espectrofotômetro de marca Renishaw mod. System 300 equipado com CCD.

2.1.5 Análise Térmica

Os dados de análise térmica foram obtidos em uma termobalança Shimadzu mod. TGA 50, com rampa de 10°C em atmosfera de N₂ (fluxo de 50 ml/min.) em cadinho de Pt. Os dados foram coletados e tratados no micro-computador compatível com IBM-PC acoplado ao aparelho.

2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura /fluorescência de raios-X

As fotomicrografias eletrônicas assim como os espectros de fluorescência de Raios-X (EDX e EDS –energy dispersion spec.) foram obtidos na Escola politécnica da USP, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do departamento de Engenharia de Minas. O microscópio utilizado foi um Leica mod. Stereoscan 440 acoplado a um analisador de elementos por fluorescência. As amostras foram fixadas em suportes de Al, e em caso de carga com o feixe de elétrons, foram recobertas com Au por condensação de gás. Para certas amostras um pouco de tinta de grafite foi o suficiente para garantir uma boa condutividade elétrica das mesmas

2.1.7 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X de pó foram obtidos em um difratômetro de marca Philips mod. XPERT MPD, equipado com uma lâmpada de Cu ($k\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) e um monocromador de Níquel. As amostras foram fixadas sobre placa de vidro, e a aquisição dos dados se deu em um micro-computador compatível com IBM-PC. Este

equipamento se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais Particulados da Escola Politécnica da USP.

2.1.8 Medidas elétricas diretas no estado sólido.

Medidas elétricas no estado sólido foram realizadas com o auxílio de um multímetro FLUKE mod 175 e de um osciloscópio de duplo canal de marca Nicolet mod.310. Os arranjos para medidas de resistência elétrica em dispositivos estão descritos no texto adiante e foram obtidos com os potenciostatos de marca EG&G princeton applied research modelos 283 e 366. As medidas de resistência dos compósitos de BV com poli(pirrol) foram efetuadas recobrando eletrodos interdigitados de ouro de 4 x 2 mm contando com um pares de 17 dígitos espaçados por 30 μm .

2.1.9 Ressonância de elétrons paramagnéticos (EPR)

Ensaio de EPR foram realizados no próprio instituto de química em um aparelho de marca Bruker mod. EMX banda $\text{X}(9,5 \text{ GHz})$. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente em tubos de quartzo Wilmad de 1 cm de diâmetro. Todos os espectros foram realizados com 8 acumulações e, visando uma melhor resolução variamos a modulação de amplitude do campo de 0,7 a 15 G.

2.1.10 Programas para tratamento de dados.

O tratamento de dados de impedância eletroquímica e a obtenção de circuitos equivalentes foi realizado com o auxílio do programa EQUIVALENT CIRCUITS v.4.51 B.A. BOUCKAMP, Univ. Twente, Holanda. Os demais foram tratados e analisados com o ORIGIN 6.0 da Microcal inc. E.U.A.

2.2 SÍNTESES E REAGENTES

2.2.1 SÍNTESE DE GEL DE V_2O_5 .

Os géis de ácido polivanádico, precursores dos xerogéis, são preparados a partir de $NaVO_3$ como descrito exhaustivamente na literatura [246, 248]. Uma solução de 0,1 M de $NaVO_3$ é percolada em resina de troca iônica catiônica protonada. A solução alaranjada resultante é deixada em repouso por uma semana, tempo em que, por um processo autocatalítico de oxidação/oxidação, formam-se fitas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ na forma de um gel muito denso. Da secagem deste mesmo gel obtém-se o xerogel (xeros: sêco em grego) de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ $n=1,5-2,5$. Todos os géis empregados na síntese de compósitos com Ppy tinham idades de 10 meses aproximadamente. Os géis empregados com bentonita eram mais novos, tendo um mês de idade.

2.2.2 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BV.

Os compósitos de BV foram sintetizados pela primeira vez em nosso grupo, como consta na literatura [243], pela reação a temperatura ambiente de bentonita em suspensão aquosa com gel de V_2O_5 . Desta reação resulta um sólido verde insolúvel em água, que é separado do sobrenadante e lavado exhaustivamente até que apresente um sobrenadante incolor.

2.2.3 REAGENTES

Foram empregados os seguintes reagentes de grau de pureza analítico, sem qualquer tratamento adicional, por serem de boa procedência:

- Acetonitrila (CH_3CN)→ Carlo Erba (Grau HPLC)
- Bentonita→ Aldrich ref.28,523-4
- Cloreto de Lítio ($LiCl$)→Merck
- Ferroceno ($[Fe(C_5H_5)_2]$)→Kodak
- Metavanadato de sódio ($NaVO_3$)→Alfa Inorganics
- Perclorato de Lítio ($LiClO_4$)→Merck

-Resina Dowex 50 W-X4 catiônica forte→ J.T. Baker Chemical

-Pirrol (C_4H_5N)→Aldrich ref. 13,170-9

Capítulo 3

Eletrodos modificados à base de compósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e poli(pirrol).

Afim de entendermos melhor a eletroquímica dos nanocompósitos de VXG com poli(pirrol), confeccionamos eletrodos modificados com estes materiais. Os eletrodos modificados nos dão informações muito importantes sobre o quanto eles conduzem eletricidade e a maneira como o fazem. Nanocompósito na verdade não significa exclusivamente um composto de intercalação, mas sim um material que ofereça propriedades ao nível molecular, ou nanométrico, daí o prefixo nano. No caso dos compósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e Ppy formados sobre eletrodos, estes podem ser de dois tipos: compósitos por intercalação ou estratificados. No primeiro caso o polímero está inserido no seio do óxido, entre suas lamelas, formando um bronze, como são conhecidos na literatura. No segundo caso podemos simplesmente empilhar os dois componentes criando uma junção entre eles. Além disto podemos também escolher o material que ficará nas duas interfaces do EQM, a interface eletrólito modificador e a modificador eletrodo. Por termos dois componentes, temos ao todo três possibilidades de EQMs. Veremos adiante que é possível montar estes eletrodos destas três maneiras diferentes e que suas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas são diretamente afetadas pela maneira como foram montados. A Figura 32 apresenta de forma esquemática os três eletrodos aos quais nos referimos, que receberam cada um o nome de uma letra.

Figura 32: Representação esquemática dos três eletrodos modificados A, B e C descritos acima, onde o polipirrol é representado em cinza. O eletrodo é representado pelo retângulo sobressalente.

O eletrodo A, do tipo estratificado, é constituído por VXG sobre um eletrodo de vidro condutor FTO, sobre o qual é eletrodepositado poli(pirrol). Assim temos polímero na interface externa do EQM. No caso B, o mesmo tipo de eletrodo de vidro é modificado com VXG no qual pirrol é intercalado, e sofre polimerização redox espontânea posteriormente. Deste modo temos um compósito de intercalação, sendo as

duas interfaces iguais. Finalmente um terceiro eletrodo foi feito invertendo a sequência do eletrodo A, isto é, eletrodepositando poli(pirrol) sobre FTO e em seguida recobrimo-o com VXG. Estas variações são importantes uma vez que o poli(pirrol) e o VXG conduzem eletricidade em regiões de potencial diferentes. Sabendo que os dois componentes dos modificadores tem propriedades elétricas e potenciais de condução distintos, esperamos criar materiais de condutividade modulável com o potencial aplicado. O polipirrol, tem sua região de “doping “ em torno de 0,2 V vs Ag/Ag⁺, se bem que isto pode mudar com as condições de síntese. Neste potencial observamos na voltametria cíclica em eletrodos modificados metálicos, uma onda de oxidação. Esta onda é atribuída à formação de polarons, radicais-cátions responsáveis pela criação de níveis internos à região proibida. Em decorrência deste fato é de se esperar que a condutividade do polipirrol dê um salto em potenciais superiores a 0,2 V. No caso do V₂O₅ ocorre um processo distinto, e a condutividade do óxido se deve ao “*electron hopping*” entre íons V⁴⁺ e V⁵⁺. No equilíbrio a 0 V, encontramos predominantemente íons de V⁵⁺, e medimos uma condutividade elétrica razoável. Quando aplicamos potenciais negativos, começamos a reduzir estes íons e criar centros de V⁴⁺ que poderíamos a priori chamar de íons “dopantes” pois pequenas quantidades destes centros na matriz são responsáveis por aumentos consideráveis de condutividade da matriz de óxido. A criação destes íons gera níveis doadores de elétrons no “*gap*” [249], ao contrário do polipirrol, que possui níveis aceptores. Com a criação dos centros V⁴⁺ observamos um aumento na condutividade da matriz até o ponto em que saturamos o óxido com íons V⁴⁺ observando aí um novo decréscimo de condutividade. Esta queda é atribuída à nova estrutura de bandas cheias criada pelos íons V⁴⁺.

Unindo estes dois sistemas condutores esperamos obter compósitos com propriedades elétricas bem particulares. Observando o perfil de condutividade dos dois componentes do material a vários potenciais notamos uma “janela” na resistência global do sistema, caso as propriedades do compósitos sejam aditivas. Observando a Figura 33, podemos inferir que esta janela está situada em torno de 0V (epH), que é o ponto onde ambos os componentes do sistema não são totalmente isolantes.

Figura 33: Diagrama ilustrativo do comportamento elétrico teórico de compósitos de V_2O_5 /polipirrol frente a potencial elétrico (+ e – representam portadores de carga positivos e negativos respectivamente, X representa uma fase isolante).

Nos dois casos em que lidamos com junções, A e C, notamos que em potenciais extremos como -1 e 1 V temos, teoricamente, um dos dois componentes dos sistemas que bloqueia a passagem de corrente. No caso o polipirrol em potenciais negativos, e o V_2O_5 em potenciais positivos. Nestes dois casos esperamos uma resistência elétrica bastante alta. Em zero volts, esperamos uma maior condutividade do que nos extremos, devido à convivência de dois tipos de portadores. No caso B onde temos um bronze homogêneo devemos esperar um comportamento de SC p ou n dependendo do potencial aplicado, já que não existe barreira física à passagem de elétrons como numa junção. (Devemos notar aqui que junção tem um significado distinto do que em junções de Si, que são retificadoras. As junções descritas representam, por enquanto, apenas a junção física.) Sendo assim o sistema B há de se comportar como SC p em potenciais positivos, por causa do Ppy, e como SC n em potenciais negativos por causa do V_2O_5 . Em 0V esperamos novamente uma condutividade razoável. Estes eletrodos podem encontrar aplicações em dispositivos moleculares, uma vez que conduzem corrente em determinada faixa de potencial, isto de certa forma atuaria como um filtro de potencial.

3.1- PREPARAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM $V_2O_5 \cdot nH_2O$ E POLIPIRROL.

Os EQMs V_2O_5 /Ppy foram confeccionados sobre eletrodos de vidro condutor FTO, óxido de estanho dopado com flúor. Estes eletrodos, parecem ser os únicos capazes de garantir uma boa aderência com os compósitos. O VXG empregado nos eletrodos tem dez meses de idade aproximadamente e um pré-condicionamento é feito nas matrizes de modo que tenhamos uma resposta estável. No caso do eletrodo C ele é feito após a montagem do eletrodo. Os eletrodos descritos acima foram preparados da seguinte maneira:

- A**: Um eletrodo FTO de 1 cm^2 , modificado com $1 \text{ } \mu\text{mol}$ de V_2O_5 sobre o qual é eletropolimerizada a mesma quantidade de pirrol em acetonitrila/ LiClO_4 $0,1 \text{ dm}^{-3}$. [250]
- B**: Um eletrodo FTO de 1 cm^2 , modificado com $1 \text{ } \mu\text{mol}$ de V_2O_5 sobre o qual é depositada uma mesma quantidade de pirrol e polimerizada quimicamente por 10 horas pelo caráter ácido de matriz de V_2O_5 .
- C**: Um eletrodo FTO de 1 cm^2 , onde são eletropolimerizados $1 \text{ } \mu\text{mol}$ de pirrol em acetonitrila/ LiClO_4 $0,1 \text{ dm}^{-3}$, sobre os quais depositamos a mesma quantidade de V_2O_5 .

Todos os experimentos eletroquímicos com EQMs de V_2O_5 /Ppy foram realizados em acetonitrila/ LiClO_4 $0,1 \text{ dm}^{-3}$ e nos três casos descritos acima temos voltamogramas de síntese. No caso A, monitoramos o crescimento do filme de polipirrol na superfície do filme de V_2O_5 por diversos ciclos de voltametria. As varreduras de potencial foram realizadas a 100 mV/s para evitar que o pirrol seja eletro-intercalado, o que poderia ocorrer em velocidades de varredura mais baixas. No caso B confirmamos o fim da reação de polimerização do pirrol dentro da matriz com alguns ciclos de VC. A própria matriz se encarrega de polimerizar o polímero. Finalmente no caso C acompanhamos o crescimento do filme de polipirrol sobre o FTO antes de ser coberto com VXG. Estes três eletrodos exibiram respostas voltamétricas estáveis que foram registradas em diversas velocidades. Em todos os casos mostramos apenas os 30 primeiros ciclos de voltametria de 50, pois a resposta após estes 30 não é alterada significativamente.

A Figura 34 mostra a eletrodeposição de poli(pirrol) sobre a superfície do óxido de vanádio na montagem do eletrodo A. Observamos basicamente uma resposta parecida com a do óxido de vanádio envelhecido, consistindo em uma onda anódica bem definida em torno de 1000 mV (Ag/AgNO₃) e uma correspondente onda de redução larga em torno de 0 V.

Figura 34: 30 Ciclovoltamogramas do sistema A na sua síntese a 100 mV/s, monitorando a eletropolimerização do polipirrol sobre a matriz de VXG.

O sinal do eletrodo mostra claramente que uma reação está acontecendo na superfície do eletrodo e está afetando a resposta da interface eletrodo modificador. Em outras palavras, um processo redox está acontecendo na superfície do eletrodo e está alterando a matriz, pois cada vez menos corrente é registrada com o passar dos ciclos voltamétricos. Pela matriz já estar condicionada com Li⁺. O fato de não observarmos ondas do Ppy claramente definidas reforça a hipótese de que temos uma reação superficial na qual os monômeros pirrólicos transferem elétrons para o óxido que em seguida é oxidado acima de 1 V pelo potencial externo. Uma diminuição da intensidade da onda V⁴⁺/V⁵⁺, indica que esta transferência na interface externa cessa com o tempo.

Os voltamogramas de síntese do EQM B, representados na Figura 35, são bem mais simples e atingem a estabilidade bem mais rapidamente. O processo redox é bem mais definido apesar de ΔE_p ser bem maior que no caso A. (~2 volts). O pirrol na matriz está praticamente todo polimerizado e as mudanças no perfil voltamétrico devem corresponder a rearranjos estruturais que aliviarão tensões internas do material. Isto é como em eletrodos modificados, e por isto os primeiros ciclos de voltametria raramente são mostrados. Novamente aqui o que vemos é a resposta do vanádio, o que sugere que o Ppy entre 1 e ~-0,8 V (Ag/AgNO₃) esteja constantemente oxidado, prevalecendo assim o sinal do óxido.

Figura 35: Ciclovoltamogramas do sistema B em sua síntese a 100 mV/s, acompanhando o fim da polimerização redox no seio da matriz de VXG.

Estes indícios de transferência eletrônica interna entre o Ppy e o vanádio, reforça a hipótese de sistemas autodopados. A síntese do eletrodo C, mais precisamente a polimerização de pirrol na superfície do vidro condutor, gerou um padrão típico de poli(pirrol) em vidro condutor, onde observamos inicialmente as ondas de oxidação e redução do polímero em 0,5 e 0 V do monômero que, após um crescimento rápido, vão gradualmente se achatando e se alargando até que não mais sejam claramente visíveis como mostra a Figura 36.

Figura 36: 30 primeiros ciclovoltagemogramas da eletrodeposição de polipirrol na superfície de um FTO na síntese de C. (100 mV/s)

As respostas destes EQMs em eletrólito suporte são bastante estáveis e ao mesmo tempo bastante similares. Observamos nas Figura 37, Figura 38 e Figura 39 estas respostas a diversas velocidades varredura. Em todos os eletrodos, em maior ou menor grau podemos observar as ondas de oxidação e redução do $V^{4+/5+}$ em 1 e -1 V. O poli(pirrol) não aparece nestas voltamogramas, e fica, a priori, difícil de diferenciar os EQMs somente pelas respostas voltamétricas. A maior diferença fica por conta do EQM C, cuja intensidade da onda anódica é de quase 1/3 da dos demais eletrodos. Os três eletrodos, pela separação dos potenciais de pico com o aumento da velocidade de varredura, mostraram processos eletroquímicos extremamente lentos, pois a onda redox do vanádio costuma ser bastante reversível em EQMs, e não deveria ser afetada pela escala temporal do experimento [251].

Figura 37: Resposta voltamétrica do EQM A a 10, 20, 50 e 100 mV/s.

Figura 38: Resposta voltamétrica do EQM B a 10, 20, 50 e 100 mV/s.

Figura 39: Resposta voltamétrica do EQM C a 10, 20, 50 e 100 mV/s. Resposta de eletrodo coberto com polipirrol antes de seu recobrimento com V_2O_5 em pontilhado com offset de $-500\mu A$.

3.2- MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA.

Apesar de exibirem propriedades muito similares os 3 EQMs são indiscutivelmente diferentes. Esta diferença também é visual como veremos nas fotomicrografias ópticas e eletrônicas que estão na próxima página.

Figura 40: Micrografia ótica da superfície do EQM A.

Figura 43: Micrografia eletrônica de varredura do EQM A.

Figura 41: Micrografia ótica da superfície do EQM B.

Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura do EQM B.

Figura 42: Micrografia ótica da superfície do EQM C.

— 70 μm

Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura do EQM C.

— 3 μm

As fotomicrografias das Figura 40, Figura 41 e Figura 42 apresentam as superfícies dos EQMs A, B e C com aumento de 140 vezes sendo que as dimensões das fotos representam 476 x 350 μm .

O que podemos constatar nestas fotos é que, à primeira vista, o poli(pirrol) por cima ou dentro do vanádio gera estruturas menos regulares que quando o polímero está por baixo do V_2O_5 , dando um aspecto quebradiço aos compósitos. Isto ao nível macro e microscópico, pois o mesmo se verifica na microscopia eletrônica quando o aumento é ainda maior.

Nas Figuras 43, 44 e 45 são mostradas as superfícies dos EQMs A,B e C por microscopia eletrônica de varredura. Observamos que em algumas partes dos compósitos existem pequenas fendas, típicas de materiais pouco elásticos. Os quadrados brancos são restos de LiClO_4 na superfície, uma vez que os eletrodos em questão são mantidos em eletrólito, justamente para impedir que os filmes trinquem. Aproveitamos então o equipamento de fluorescência de raios-X acoplado ao microscópio para tentarmos verificar se realmente há uma estratificação clara nos filmes montados sobre os eletrodos. Para isto, cortamos os filmes com uma lâmina fina de maneira a expor uma seção de corte ao feixe de elétrons. Sobre a seção do corte fazemos uma varredura que começa no modificador e termina sobre o eletrodo, os pontos i e f da Figura 46.

Figura 46:Esquema de amostragem de EDS em seção de corte dos EQMs.

Nas Figura 47, Figura 48 e Figura 49 podemos observar os cortes efetuados, (traço onde o início é representado por um x). Dois parâmetros foram medidos ao longo do perfil de corte: A intensidade de contraste (IMAGE) e a intensidade de raios-X no $\text{K}\alpha$ do Vanádio ($\text{VK}\alpha$). As imagens em si não permitem a visualização das camadas de VXG ou Ppy nos eletrodos A e C.

Figura 47: Análise de perfil de corte por EDS do eletrodo A.

Figura 48: Análise de perfil de corte por EDS do eletrodo B.

Figura 49: Análise de perfil de corte por EDS do eletrodo C.

Esperávamos observar com estes cortes, um sinal mais forte de vanádio onde ele estivesse no corte: sendo no início dele para o eletrodo A, e no final para o C. Não deveríamos observar variação para o eletrodo B. Projetando a linha do corte no eixo das abcissas verificamos que os saltos de intensidade correspondem à borda do corte e o que observamos é tão somente um sinal mais forte devido a variação de espessura do material em amostragem. Atenuando o feixe de elétrons, para diminuir sua penetração no material, não conseguimos uma relação sinal/ruído aceitável. Este tipo de análise pode ser aplicado para esta finalidade mas para filmes muito mais espessos. Apesar disto, fica claro que a superfície do eletrodo B é muito mais parecida, em termos de relevo, com o eletrodo C do que com o A. O eletrodo A, apresenta uma cobertura uniforme, de poli(pirrol) enquanto que os dois outros apresentam uma superfície granular, típica do $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Isto mostra que os compósitos A e B são estruturalmente diferentes, e que no A o polímero realmente está polimerizado por cima do óxido.

3.3-ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA:

COMPORTAMENTO ESPECTROELETROQUÍMICO.

Os eletrodos quimicamente modificados com compósitos VXG/Ppy apresentam respostas espectrais, frente a potencial, muito parecidas entre si. Todos os três eletrodos comportam-se basicamente como o pentóxido de vanádio puro, uma vez que apresentam uma banda muito forte em torno de 380 nm, tipicamente uma transição LMCT do $O \rightarrow V^{(V)}$, e uma banda muito larga acima de 600 nm correspondendo a transições de intervalência.

A Figura 50 mostra a variação de absorbância, em função do potencial, dos EQMs A, B e C, assim como os transientes de absorbância em 380 e 850 nm em um salto de potencial de 1,5 a -1,5 V. À medida que reduzimos os centros de $V(V)$ presentes nos compósitos, observamos uma diminuição de intensidade da banda de transferência de carga em 380 nm atestando ela estar diretamente relacionada com a concentração de $V(V)$ sobre o eletrodo. A banda de intervalência, por sua vez, é intensificada quando reduzimos centros de $V(V)$ a $V(IV)$. Estas transições envolvem centros metálicos com valência 4 e 5, logo um aumento de concentração de centros de valência 4 sobre o eletrodo, aumenta a intensidade destas transições. O fato desta se estender até perto de 1000 nm, deve-se à criação de níveis intermediários ao Bg a 1,7 e 1,9 eV do HOMO da matriz segundo Livage et al [237]. Estas transições estão intimamente ligadas ao mecanismo de condução eletrônica, basicamente por “*electron hopping*” que ocorre neste tipo de óxido semi-condutor.

O comportamento espectroeletroquímico do poli(pirrol) é muitíssimo parecido com o da matriz de VXG uma vez que são observáveis em seus espectros duas bandas também. A primeira banda corresponde a transições $\pi-\pi^*$ que ocorrem nos meros pirrólicos em 350 nm. Estas transições correspondem, no poli(pirrol) neutro, à energia de “*gap*” do polímero ($\sim 3,7$ eV). À medida que oxidamos o polipirrol, criamos polarons e bipolarons, radicais cátions e dicátions respectivamente. Em acetonitrila, notamos em uma grande região de potencial a presença de polarons, devido à presença de íons ClO_4^- , por uma banda de média intensidade em 600 nm. Potenciais anódicos acima de 0,65 V ($Ag/AgNO_3$) passam a alterar drasticamente o espectro eletrônico do polipirrol quando todas as bandas são intensificadas há a formação de um contínuo de energias que se estende de 600 a 1000 nm pela presença dos bipolarons, exatamente ao contrário das

matrizes de VXG. Estas bandas também estão ligadas ao aumento de condutividade elétrica do polímero, pois ambos polarons e bipolarons são os principais carreadores de carga neste tipo de polímero condutor. Retomando os espectros dos eletrodos A, B e C, constatamos que a banda acima de 600 nm cresce em potenciais catódicos e não em anódicos. Isto indica claramente uma preponderância indiscutível do V_2O_5 na espectroscopia eletrônica dos compósitos de VXG/Ppy que pode ser explicada em dois termos: A primeira hipótese é de que as intensidades das bandas dos componentes de compósito sejam muito diferentes, a ponto de permitir que só um deles seja observado durante o experimento. Isto pode ser confirmado a olho nu, uma vez que a coloração do compósitos com polipirrol é muito similar à da matriz de xerogel sozinha, apenas um pouco mais escura.

A outra é que tenhamos, por efeito da autodopagem, ou seja pelo fato do hospedeiro ser um oxidante capaz de oxidar o polímero, uma transferência eletrônica ocorrendo constantemente dentro dos compósitos deixando o polímero levemente, porém constantemente oxidado mesmo em potenciais catódicos.

EQM A

EQM B

EQM C

Figura 50: Esquerda: Comportamento espectroeletroquímico dos EQMs A, B e C obtidos por transmissão e seus respectivos transientes de absorbância (direita) após aplicação de degrau de potencial de 1,5 a -1,5V medidos em 380 (cruzes) e 850 nm.

A hipótese de autodopagem daria origem a um espectro do polímero sem grandes variações com o potencial por isto não seria observado na espectroeletroquímica.

Os transientes de absorbância, na mesma figura, revelam um aspecto interessante destes compósitos: existem diferenças grandes de tempo de resposta entre os diferentes EQMs. Observando os gráficos, vemos pela posição das flechas que indicam metade da variação total de absorbância ($\frac{Af - Ai}{2}$; onde Ai e Af são as absorbâncias inicial e final) que os compósitos estratificados são mais rápidos, quanto à sua resposta eletrocromica, do que o compósito intercalado B, que leva praticamente o dobro de tempo para atingir uma variação de absorbância do que seus análogos A e C.

Figura 51: Derivadas das variações de absorbância em função do tempo para os EQMs A, B e C em 850 nm.

Temos na verdade que separar dois conceitos, a velocidade de variação de absorbância e tempo de indução da variação espectral. Em outras palavras, a velocidade do fenômeno e o tempo que ele leva para começar. Para separarmos estes dois pontos da cinética eletrocromica, calculamos as derivadas dos transientes de absorbância da Figura 50, e estas constam na Figura 51. É visível no gráfico, de acordo com o máximo de velocidade (onde apontam as flechas), que o eletrodo A é o mais rápido dos três, seguido pelo B e pelo C, que é o mais lento. O que observamos no gráfico anterior é

explicado pelo tempo de indução à variação eletrocromica, que neste caso é diferente: o eletrodo C responde mais prontamente do que o A que é por sua vez mais suscetível do que o eletrodo B. Portanto o que vemos nos transientes é o tempo de indução e não a velocidade do processo em si. As diferenças de tempo de indução podem ser explicadas por rearranjos estruturais que ocorrem sempre em que há uma variação grande de potencial como nos experimentos. Isto é um fato que mostra que há uma maior rigidez de estrutura no compósito intercalado, o que pode explicar as trincas que observamos na figura 44. Portanto, os tempos de resposta dos EQMs são indícios importantes para nos ajudar a comprovar as estruturas que propusemos.

3.4- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Uma técnica muito empregada em espectroscopia vibracional é conhecida por ATR (Attenuated Total Reflectance) e é útil na análise de superfícies [252]. A técnica consiste no uso de uma sonda, que na verdade é um cristal, geralmente de Ge, que é pressionado sobre a superfície a ser analisada. A Figura 52 representa de forma esquemática, onde o feixe incidente de infravermelho (IR) é projetado sobre a interface de contato. Parte do feixe refletido é absorvida pela amostra, o que permite a geração de um interferograma, e consequentemente de um espectro.

Figura 52: Esquema de uma sonda de ATR/FTIR

Apesar de muito prático o ATR tem uma série de implicações que afetam os espectros obtidos, uma delas por exemplo, é a pressão que exercemos sobre a amostra. Por se tratar de eletrodos de vidro no nosso caso, tivemos de empregar pressões muito pequenas, em detrimento da qualidade dos espectros. Pequenas diferenças entre espectros obtidos por ATR e reflectância difusa e especular são normais além do que os espectros são corrigidos pela transformada de Kubelka-Munk que é de certa forma um

método de normalização de espectros obtidos desta maneira. A Figura 52 apresenta os espectros dos EQMs A,B e C assim como o dos componentes isolados dos compósitos.

Figura 53: Espectros ATR/FTIR dos EQMs A,B e C assim como de seus componentes isolados, o Ppy e o VXG antes e depois do condicionamento com Li^+ (pontilhada e linha cheia respectivamente)

Os espectros dos dois componentes individuais que constam na figura, são de eletrodos FTO modificados, da mesma maneira que os eletrodos com compósito, isto é, poli(pirrol) eletrodepositado em MeCN/LiClO_4 e o V_2O_5 depositado sobre estes eletrodos antes e depois do seu condicionamento com Li^+ , processo descrito na introdução da tese. Por termos proposto uma estrutura estratificada para os EQMs A e

C, esperaríamos que suas superfícies fossem mais parecidas com o Ppy e com o VXG respectivamente. O eletrodo B então deveria ter um espectro parecido com a soma dos dois.

O espectro do VXG condicionado apresenta basicamente 4 bandas importantes para nós, são elas em 921, 1021, 1082 e 1122 cm^{-1} . Estes modos vibracionais já foram atribuídos na literatura aos modos νVO_a para os dois primeiros enquanto que os dois outros estão relacionados com a banda larga em 1097 do VXG antes do condicionamento eletroquímico. Estas bandas não aparecem nos espectros de pó e podem estar relacionadas ao estiramento $\text{V}=\text{O}$ em lamelas orientadas. Quanto ao espectro do Ppy desta vez, podemos observar os modos de estiramento $\text{C}=\text{C}$ em 1552 cm^{-1} , $\text{N}-\text{H}$ em 1197, γ $\text{C}-\text{H}$ em 1049 além de alguns modos associados a portadores de carga polarônicos em 1196, 1227, 1308 e 1558 cm^{-1} .

A relação entre os espectros dos EQMs é clara quando os comparamos. O espectro do EQM C apresenta as três bandas típicas do VXG em 1095, 1066 e 1010 cm^{-1} , inclusive com o mesmo formato, o que não se verifica nos outros dois eletrodos. O mesmo pode ser dito do eletrodo A com relação ao poli(pirrol). As bandas em 792, 923, 974, 1049, 1197 e 1552 cm^{-1} na forma de um ombro, encontram correspondência no espectro de referência. O espectro do eletrodo B é mais complicado mas deixa bem clara a presença do VXG na superfície devido a forma do pico em 995 cm^{-1} , por algum motivo deslocado mas sem dúvida correspondente ao modo $\nu \text{V}-\text{O}_a$ em 1010 no VXG puro. Os espectros ATR-FTIR, ainda que mal resolvidos pelos motivos que já mencionamos, são uma poderosa ferramenta para determinarmos de que são compostas as superfícies dos nossos eletrodos. A presença de modos típicos de portadores, sejam eles IRAVs ou simplesmente modos de anéis quinóides, atestam que o poli(pirrol), mesmo que gerado em MeCN está dopado mas a confirmação dos modos IRAV requer uma aparelhagem mais específica como por exemplo um equipamento de elipsometria e eletroquímica in situ [40, 42, 246, 247, 252-255].

3.5- RESSONÂNCIA DE ELÉTRONS

PARAMAGNÉTICOS.

O EPR ou ainda ressonância de elétrons paramagnéticos, é uma poderosa técnica quando lidamos com elétrons desemparelhados. O V_2O_5 é composto basicamente por

V^{5+} , que por possuir uma configuração eletrônica $[3d^0]$, é silencioso no EPR. A redução de alguns sítios de V^{5+} cria centros V^{4+} , agora $[3d^1]$, e consequentemente paramagnético. Com o poli(pirrol) ocorre algo muito parecido, uma vez que temos dois tipos de portadores de carga passíveis de serem criados ao longo das cadeias, por efeito de dopagem, os polarons, paramagnéticos e os bipolarons, diamagnéticos como mostra a Figura 54. Sendo assim o poli(pirrol) gera um sinal em EPR dependendo de sua dopagem, se estiver na sua forma neutra ou muito dopado, é silencioso no EPR, mas se estiver em uma situação de dopagem intermediária, o que é mais provável, deve gerar um sinal fino, típico de radicais cátions. A Figura 55 apresenta os espectros dos EQMs A,B e C, enquanto que a Figura 56 exibe o dos componentes individuais, Ppy e VXG.

Figura 54: Os dois portadores de carga do poli(pirrol), o polaron paramagnético (em cima) e o bipolaron diamagnético (em baixo).

Figura 55: Espectros Epr dos EQMs A, B e C.

Constatamos padrões espectrais típicos de íons V^{4+} de VXG hidratado e a primeira impressão que nos passam os espectros é que são todos iguais, o que veremos que não é verdade. As posições dos sinais principais estão em torno de $g=2,004$ contando com ΔH_{pp} de aproximadamente 17 G todos estes espectros foram obtidos com os eletrodos na perpendicular ao campo, já que na paralela ao campo foi constatada uma perda de sinal, o que era esperado. Os dados da literatura dão conta de que os íons V^{4+} geram um sinal em $g=1,97$ e que seu sinal seria largo, de aproximadamente 100 G, polarons do poli(pirrol) por sua vez, gerariam um sinal centrado em $g=2.007$ contando com $\Delta H_{pp}=7$ G [42, 256-259]. Nenhum destes corresponde exatamente aos nossos espectros mas o sinal obtido, pela sua forma é muito parecido com o sinal do VXG puro da figura abaixo.

Figura 56: Espectros Epr dos componentes individuais e da dpph (marcador de referência)

O sinal do V^{4+} todavia aparece aqui mais largo ($\Delta H_{pp}=80$ G) do que no caso dos eletrodos, e em $g=1,94$. Ao que tudo indica temos a sobreposição de dois sinais indistinguíveis e mesmo levando em conta o sinal eventual do eletrodo de vidro devemos considerar a hipótese de termos a presença de polarons nas amostras ao mesmo tempo que temos a presença de V^{4+} . Este é um indicativo que os portadores podem estar acoplados, pois isto garantiria a eletroneutralidade do sistema. Uma estimativa grosseira do número de elétrons desemparelhados nos três EQMs assim como em um EQM com vanádio puro e outro de Ppy puro (nestes casos $1\mu\text{mol}$ em 1 cm^2) foi obtida por dupla integração dos sinais de EPR e estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Estimativa da concentração de elétrons desemparelhados nos EQMs ($\pm 10\%$)

Amostra	Integral (unidades arbitrárias)
vidro FTO	20
EQM de Ppy (para 2 μmol de material)	78
EQM de VXG (para 2 μmol de material)	472
EQM A	908
EQM B	875
EQM C	855

Estes valores mostram claramente que existe praticamente o dobro de portadores de carga nos compósitos do que no VXG sózinho nas mesmas condições experimentais, independente de sua estrutura. Não é possível no entanto determinarmos quais são os portadores e se existem em proporções idênticas ou ainda se se recombinam ou então se estão acoplados, mas o fato é que existem muito mais portadores de carga nos compósitos do que nos seus componentes isolados.

3.6- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.

Os espectros de impedância eletroquímica dos EQMs foram obtidos para cada eletrodo em diversos potenciais, de $-1,5$ a $1,5$ V a cada meio volt e revelam um comportamento similar para os diferentes compósitos. Os espectros de 1 a 100 kHz estão representados nas Figura 57, Figura 58, Figura 59.

Figura 57: Representações de Nyquist dos espectros de impedância do EQM A em diversos potenciais DC, de 1 a 100 kHz.

Figura 58: Representações de Nyquist dos espectros de impedância do EQM B em diversos potenciais DC, de 1 a 100 kHz.

Figura 59: Representações de Nyquist dos espectros de impedância do EQM C em diversos potenciais DC, de 1 a 100 kHz.

O que observamos basicamente em todos os espectros, é uma região ampla de controle cinético, que consiste em um semi-círculo, em alguns casos insinuando o início de uma região de Warburg. Este comportamento pode ser entendido como um circuito de Randles clássico composto pela resistência da solução (R_s), a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), uma resistência de transferência de carga R_{ct} e um elemento difusional dependente de frequência Z_d (Figura 60). No nosso caso, Z_d pode ser desprezado nesta faixa de frequências e os espectros mostraram que os sistemas são limitados cineticamente e não difusionalmente.

Figura 60: O circuito de Randles (a) e o circuito equivalente aos EQMs (b).

Existe uma infinidade de modelos para descrever filmes em eletrodos em termos de circuitos equivalentes mas este, com pequenas alterações já é bastante útil. No nosso caso C_{dl} não representa somente a capacitância da dupla camada mas sim a soma de uma série de capacitâncias, mas por razões de simplicidade continuaremos nos referindo

a ela desta maneira, mas sempre deixando claro que este é um modelo muito simplificado que só deve ser aplicado a sistemas deste tipo em casos como este, onde os espectros são simples o bastante.

O parâmetro mais importante para nós é sem dúvida R_{ct} , que nos dá, pelo menos a título comparativo, valores que podem ser relacionados à condutividade dos sistemas descritos. Calculados por extrapolação de semi-círculos nos diagramas de Nyquist e por ajuste em representações de Bode, obtivemos os valores de R_{ct} , que são inversamente proporcionais aos valores de condutividade dos compósitos. Os inversos destes valores, no caso admitâncias, foram relacionados ao potencial dos eletrodos e sobrepostos aos voltamogramas dos EQMs a 10 mV/s na Figura 61.

Figura 61: Valores de R_{ct} obtidos por EIS dos EQMs A, B e C além de um EQM de V_2O_5 puro, sobrepostos a suas respostas voltamétricas em 10 mV/s em MeCN LiClO_4 0,1 mol/dm³.

O que podemos notar claramente nestes gráficos, é que realmente existem as janelas de condutividade nos compósitos entre 0,5 e 1 volt (EpH), como havíamos previsto e que no caso A e B, que é quando temos VXG em contato com o eletrodo. O próprio VXG tem este tipo de comportamento já que sua condutividade se dá por electron hopping, esperamos que seu máximo seja no seu $E_{1/2}$. Quando o poli(pirrol) está na interface interna, caso do EQM C, observamos também um comportamento deste tipo, mas agora temos uma região de potencial onde conduz mais, diferente dos

outros dois compósitos. A medida que aumentamos o potencial de eletrodo, a condutividade vai caindo, dando um salto em 0,5 V. Isto significa que em todos os eletrodos o Ppy é quem limita a condutividade global do sistema. No caso A, a interface interna é de VXG e está recoberta com polipirrol e este compósito apresenta um comportamento quase idêntico ao VXG, mostrando que o poli(pirrol), em momento algum se comporta como interface bloqueadora, isto só é possível se o poli(pirrol) exibir alguma condutividade durante todo o intervalo de potencial, e, para isto deve possuir portadores. O eletrodo B também apresenta variação de uma ordem de grandeza, de maneira análoga ao que verificamos com o compósito anterior, indicando que o poli(pirrol), mais uma vez, tem pouca influência na condutividade. O eletrodo C por sua vez é o único a possuir Ppy na sua interface interna mas sua condutividade cai em potenciais maiores que 0,5 V. Isto pode ser explicado pelo fato do VXG, ele sim, estar atuando como interface bloqueadora no caso C.

Com o intuito de entendermos melhor a comportamento destes sistemas tentamos elaborar gráficos de Mott-Schottky, a partir de parâmetros extraídos dos espectros de impedância. A relação de Mott-Schottky, amplamente utilizada para semicondutores sólidos, associa os valores de capacitância diferencial ao valor de potencial de banda plana de um SC. Além disto nos permite saber se uma junção, pela inclinação da reta que gera, e é o que mais nos interessa, se estamos lidando com um SC do tipo **n** ou do tipo **p**. Mesmo sabendo da literatura que este procedimento não é correto em teoria, utilizamos os valores de C_{dl} para tal fim. Este não é o procedimento correto pois tal valor de capacitância envolve outras grandezas capacitivas que deveriam ser segregadas para dar origem a cálculos exatos. Todavia, por se tratar de uma análise 100 % qualitativa neste caso podemos, a título de comparação, construir os tais gráficos onde correlacionamos os valores de C^{-2} com os valores de potencial em (EpH). O que obtivemos está representado na Figura 62. Deixando de lado a interseção da reta com o eixo das abcissas, que, teoricamente nos daria o valor do potencial de banda plana da junção, observamos que as retas têm inclinações diferentes.

Segundo consta na literatura, temos aqui os dois tipos de semi-condutor: do tipo **n** , o VXG sozinho, os compósitos A e B e um semiconductor do tipo **p**, o compósito C. Este fato explica o comportamento elétrico que observamos anteriormente [177, 251].

Figura 62: Diagramas de Mott-Schottky obtidos para os eletrodos modificados com VXG e com compósitos A, B e C.

Uma terceira e última correlação foi feita com os dados de impedância eletroquímica mas desta vez com os dados de EPR da Tabela 1. Como o valor da integral do sinal de EPR nos dá um valor proporcional ao número total de spins desemparelhados que, normalmente devem ser proporcionais a $1/R_{ct}$ dos compósitos. A Figura 63 mostra que existe uma relação entre estes elétrons e a resistência de transferência de carga nos eletrodos modificados que estamos estudando aqui. (note que a linha pontilhada ilustra uma tendência, servindo apenas para ligar os pontos, e não uma previsão teórica ou correlação.)

Figura 63: Gráfico de $1/R_{ct}$ em 0 V em função da concentração de spins desemparelhados dos EQMs.

Sem sombra de dúvida, os portadores responsáveis pela condução são paramagnéticos, o que exclui a existência de bipolarons no sistema. Os dados para o vanádio puro não são coerentes com a correlação acima pois com um valor muito inferior de spins desemparelhados (472) ele atinge aproximadamente a condutividade do eletrodo B. Isto dá forças à hipótese de termos portadores acoplados, ou seja um par elétron/polaron que se deslocam juntos, para compensar carga, e que, por causa disto, se deslocam muito mais devagar do que polarons ou elétrons sozinhos. Podemos entender isto observando os transientes de absorbância da Figura 50, onde o composto B, que tem a maior área de contato entre poli(pirrol) e V_2O_5 é o mais lento dos três sistemas frente a aplicação de potencial, indicando que leva mais tempo para atingir o equilíbrio.

3.7- MEMÓRIA REDOX DOS EQMs DE VXG/PPY

Uma das possíveis aplicações dos EQMs de VXG/Ppy explora a existência de uma junção intrínseca nestes mesmos e dos componentes destas junções atuarem ora como bons condutores, ora como maus condutores. Trata-se da memória redox, ou seja a capacidade destes eletrodos manter por certo tempo concentrações constantes de sítios redox, concentrações estas que poderiam vir a ser modificadas com intervenção de um agente externo, oxidante ou redutor. Este princípio explora justamente a lentidão destes sistemas do ponto de vista eletroquímico o que pudemos observar na voltametria. O princípio destas memórias é bastante simples e pode ser muito útil em química analítica. Elas consistem em explorar as propriedades oxidantes do VXG e o processo de análise

ex-situ se dá em 2 etapas. A primeira delas é a calibração dos eletrodos. Nesta etapa aplicamos um potencial anódico elevado afim de oxidarmos a totalidade do material na superfície dos eletrodos. Uma vez feito isto, fazemos o contrário, retiramos o eletrodo do sistema eletroquímico por 10 s. e o imergimos em acetonitrila pura durante 10 s. Feito isto retornamos ao sistema eletroquímico afim de reduzimos desta vez, todo o material que recobre os eletrodos. Os cronoamperogramas obtidos nos processos de oxidação e redução dos eletrodos servem de sinal de calibração dos nossos eletrodos.

A segunda etapa consiste em re-oxidar totalmente os modificadores, retirá-los do sistema eletroquímico e expô-los por dez segundos a uma solução diluída de algum redutor. Ao reduzirmos novamente os sítios registramos uma carga diferente, obviamente menor do que registramos com o branco. Esta quantidade é proporcional a duas coisas, a concentração do analito, que é o que nos interessa, e ao tempo de exposição do eletrodo à amostra, que é inversamente proporcional ao limite de detecção de nossa análise. Uma vez medido o valor de carga podemos regenerar o eletrodo e utilizá-lo novamente. Todo o processo está representado na Figura 64.

Figura 64: Esquema de amostragem *ex situ* com o uso de memórias redox.

Para averiguarmos as possibilidades dos nossos EQMs, utilizamos uma solução de ferroceno a $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ como analito redutor contando com a reação $\text{fc} \rightarrow \text{fc}^+ + \text{e}^-$, e com a redução de sítios V(V) a V(IV), já que estes caracterizam a eletroquímica dos EQMs de VXG/Ppy. Os experimentos são realizados em três etapas após a calibração de cada eletrodo:

-1 A polarização dos eletrodos, onde aplicamos um potencial de 1,5 V e monitoramos a corrente de oxidação até que esta chegue a 0 em MeCN (LiClO_4 , $0,1 \text{ mol/dm}^3$). Este processo ocorre em até 30 segundos.

-2 A reação com o analito, onde tiramos o eletrodo modificado polarizado da cela eletroquímica e o colocamos em contato com a solução de ferroceno por 10 segundos.

-3 A leitura da concentração de analito, onde o eletrodo retorna a cela eletroquímica e onde aplicamos um potencial redutor de $-0,5 \text{ V}$ onde o que sobrou de V(V) na superfície do eletrodo é reduzido, em MeCN (LiClO_4 , $0,1 \text{ mol/dm}^3$). Os cronoamperogramas obtidos constam na Figura 65, Figura 66 e na Figura 67.

Figura 65: Cronoamperogramas de oxidação (0 a 30 sec.) e redução (depois de 30 seg.) do eletrodo modificado A, sem a presença de redutor (linhas cheias) e na presença de ferroceno a $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Figura 66: Cronoamperogramas de oxidação (0 a 30 sec.) e redução (depois de 30 seg.) do eletrodo modificado B, sem a presença de redutor (linhas cheias) e na presença de ferroceno a $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Figura 67: Cronoamperogramas de oxidação (0 a 30 sec.) e redução (depois de 30 seg.) do eletrodo modificado C, sem a presença de redutor (linhas cheias) e na presença de ferroceno a $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Em todos os casos, isto é para os eletrodos A,B e C, uma leitura de referência foi efetuada, quando simulamos a etapa 2 do processo deixando o eletrodo polarizado em acetonitrila sêca sem eletrólito, por dez segundos. Os cronoamperogramas correspondentes a estas leituras de referência estão representadas por linhas cheias nas figuras .

Quando utilizamos uma amostra real, representamos as leituras em linhas pontilhadas. A diferença de amplitude dos sinais tem, teóricamente, de ser proporcional à concentração do analito. Dos três eletrodos empregados aqui dois deles, o B e o C, mais o B, apresentaram uma boa sensibilidade, e acima de tudo uma boa reprodutibilidade já que os experimentos foram repetidos três vezes para cada eletrodo dando resultados muito similares. No caso A, a variação foi nula. O eletrodo B apresentou um corrente de leitura de 0,25 mA muito diferentes dos 4,6 mA de referência enquanto que o eletrodo C apresentou uma corrente de leitura de 4,8 mA contra 5,1 mA de referência. Este experimento mostra que o eletrodo B é o mais adequado para este tipo de aplicação.

Mostramos até aqui que os nanocompósitos de VXG/Ppy, podem ser sintetizados sobre a superfície de eletrodos de diversas maneiras diferentes, e que a maneira como são feitos altera significativamente suas propriedades eletroquímicas. Os compósitos estratificados, têm propriedades bem distintas dos tradicionais bronzes de VXG/Ppy descritos na literatura mostrando uma eficiência eletrocromica maior, e condutividade diferente dos bronzes. Os estudos de EPR mostraram que o contato do poli(pirrol) com a matriz de vanádio gera compósitos com um número muito maior de elétrons desemparelhados do que a matriz teria nas mesmas condições, mas que isto não implica em materiais necessariamente mais condutores. A voltametria cíclica mostra bem ondas semi-reversíveis indicando que as reações que se processam à superfície dos eletrodos são lentas, pois variando a velocidade de varredura, vemos que os picos se deslocam, indicando que a escala temporal do experimento é próxima às velocidades dos processos eletroquímicos dos EQMs. Em todos os eletrodos pudemos observar que o comportamento eletroquímico é típico do vanádio e que o poli(pirrol), que é o componente limitante da condução, nem mesmo em potenciais catódicos consegue agir como interface bloqueadora, o que leva a crer que polarons estão presentes a todo momento nestes compósitos, reforçando a idéia de compostos autodopados. Estes resultados são coerentes com os obtidos por Kanatzidis com compósitos do tipo B, pelos coeficientes de Seebeck que obteve de dados termoelétricos. A ausência de transições eletrônicas intensas de baixa energia nos compósitos em potenciais anódicos, exclui praticamente a existência de bipolarons neste tipo de material, mesmo que o polímero se comporte como um semicondutor **p** típico. Mais uma vez o EPR confirma este tipo de modelo, já que os sinais que apresentam são mais próximos tanto dos íons

V^{4+} e dos polarons. Quanto maior a área de contato entre o VXG e o poli(pirrol), mais lentos se torna o sistema, o que pode ser visto nos transientes de absorbância e no efeito memória descrito anteriormente.

Este mecanismo pode ser interpretado de duas maneiras: A primeira delas, assume que os portadores d' e polarônicos estejam acoplados, ou seja, que esteja próximos devido às suas cargas, e que se locomovam juntos, como um carro sobre trilhos, fazendo com que o conjunto seja mais lento. A outra assume que com a adição de polímero à matriz de óxido, há uma diminuição da liberdade das cadeias de óxido, tornando as cadeias mais rígidas, o que é prejudicial ao processo de electron hopping, como vimos na introdução. Ambas hipóteses parecem caber aqui.

Capítulo 4

Desenvolvimento de dispositivos com anisotropia elétrica à partir de compósitos de V_2O_5 e poli(pirrol)

A esmagadora maioria dos trabalhos da literatura que trata de compósitos de V_2O_5 com polímeros condutores, trata de estudar as propriedades elétricas destes materiais como sólidos não orientados. Isto pode ser explicado, pois muitas vezes não empregam xerogel de vanádio, mas V_2O_5 policristalino, obtido por processos diferentes do xerogel. O grande interesse destes materiais reside no fato de serem bons acumuladores de Li^+ principalmente, e podem ser utilizados para a confecção de baterias recarregáveis com desempenho superior ao do V_2O_5 sozinho. Os poucos autores que investigaram mais a fundo as propriedades eletroquímicas, em eletrodos modificados, destes materiais preocuparam-se essencialmente com a fenomenologia ao longo do eixo 001. Ora sabemos que os xerogéis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ são sólidos turbostráticos, e por isto suas lamelas do óxido tendem a se orientar paralelamente ao plano em que são depositadas durante sua secagem. Sabemos também que a condutividade destes materiais não pode ser igual no eixo 001 e no plano 110, por uma simples razão: o espaço que existe entre as lamelas [260]. Sendo assim pouco se sabe sobre as possibilidades que a direção perpendicular ao eixo 001 oferece. Para entendermos melhor este aspecto das matrizes lamelares, desenvolvemos suportes de vidro dotados de 4 eletrodos de ouro por intermédio dos quais podemos aplicar potencial em qualquer uma das duas direções do plano basal. O nosso objetivo com isto é justamente tentar aplicar potencial em uma direção do plano e intercalar pirrol simultaneamente. Por possuir intermediários de reação carregados, o polímero pode se orientar [261] de acordo com o campo elétrico aplicado. Se isto for confirmado teremos compósitos que conduzem mais eletricidade em uma direção do plano que na outra. Isto caracteriza um sólido com anisotropia tridimensional. Por analogia com os FETs [262-265](ver apêndice A) poderíamos criar transístores nos dispositivos com este tipo de anisotropia.

4.1 Montagem dos dispositivos anisotrópicos

Para estudarmos as propriedades anisotrópicas dos compósitos de V_2O_5 com polímeros condutores confeccionamos um suporte especial com quatro contatos de ouro. Os suportes foram feitos por CVD (*chemical vapor deposition*: deposição de vapor químico) no departamento de engenharia eletrônica da universidade do País de

Gales, Bangor com o Professor Martin Taylor. Sobre o vidro depositamos quatro eletrodos de ouro equidistantes de 2 mm, dispostos em cruz. Esta geometria simétrica nos permite medidas reprodutíveis e bidirecionais. Um esquema dos suportes está mostrado na Figura 68, detalhe **b(x2)**. Estes eletrodos recebem, para podermos explorar as duas direções do plano, cada um o nome de uma letra G1, S, G2,e D no sentido horário. O vidro então é montado sobre um suporte de bakelite dotado de contatos de cobre com fio elétricos. Os contatos de ouro são então ligados aos contatos de cobre por meio de capilares de ouro e cola condutora, assim não devemos soldar nada diretamente sobre o vidro, que é muito delicado. O gel de vanádio e o pirrol são líquidos e por isto, a deposição quantitativa de material nestes eletrodos depende de um retentor, para evitar que os líquidos escorram. Por este motivo fazemos sobre os suportes um retentor de esmalte. Exatamente no centro dos grupos de contatos, fixamos uma máscara de papel, delimitando um quadrado de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ e no limite que o papel delimita depositamos verniz nitrocelulósico viscoso e esperamos sua secagem (Figura 68).

Figura 68: Representação esquemática dos suportes dos dispositivos de quatro eletrodos.

Uma vez seco o verniz cobrimos a máscara de papel com água para solubilizar a cola que a retém sobre o vidro até que o papel saia. Várias lavagens consecutivas garantem a eliminação da cola do centro do suporte. Um jato de ar comprimido retira as fibras que eventualmente tenham ficado retidas no local. Feito isto podemos então

depositar material no centro dos dispositivos resultando em um dispositivo parecido com o da Figura 69.

Figura 69: Fotografia de um dos dispositivos com VXG

Foram montados diversos dispositivos onde procuramos explorar a influência da intensidade do campo elétrico que aplicamos e a quantidade de pirrol que depositamos. Quatro dispositivos foram montados com $2\mu\text{L}$ de gel de vanádio $0,1\text{ mol/dm}^3$ e deixados secar. Suas condutividade transversais tanto em SD quanto em G1G2 estavam em torno de $200\text{ k}\Omega$. Este é o teste que nos permite dizer se uma amostra está bem homogênea e que todos os 4 contatos estão em ordem.

4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.

Tentamos então investigar a influência de um campo elétrico forte dentro do espaço inter-lamelar das matrizes com o objetivo de orientar os monômeros de pirrol durante sua polimerização. Para isto variamos dois parâmetros, pois o número de suportes disponíveis era limitado, o campo elétrico aplicado e a quantidade de polímero nas matrizes de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Composições dos dispositivos anisotrópicos

Dispositivo	Pirrol ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$)	Potencial / V
	/ μl	(campo v/m)
VXG	0	5 (2500)
DEV A	1	5 (2500)
DEV B	2	5 (2500)
DEV C	2	7 (3500)

Para proceder à polimerização aplicamos o campo entre os eletrodos G1 e G2, sendo o primeiro o polo positivo. Após dez segundos com o campo ligado, aplicamos sobre a matriz as quantidades de monômero calculadas a partir de uma solução de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em acetonitrila, que evapora prontamente ao contato com a matriz. O campo é mantido por uma hora e depois é desligado. Imediatamente após este processo curto-circuitamos os fios dos dispositivos afim de descarregar os contatos, que geralmente apresentam carga como apresenta a Figura 70, contatos carregados poderiam acarretar erros nas medidas de resistência.

Figura 70: Potencial em SD no dispositivo DEV A logo após a retirada do campo elétrico.

Além disto depositamos sobre a área do compósito uma gota de $\text{LiCl } 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em H_2O por alguns segundos e depois lavamos a superfície com algodão embebido em água destilada. Este último procedimento é facultativo, mas por aliviar provavelmente tensões da estrutura devido ao acúmulo de cargas perto do eletrodos, nos garantiu medidas elétricas muito mais estáveis.

Medidas diretas de resistência em SD e em G1G2 mostraram que em todos os caso existe anisotropia, pois a resistência de SD é sempre menor do que a de G1G2 mesmo após alguns dias.

Tabela 3: Valores de resistência dos segmentos SD e G1G2 dos dispositivos anisotrópicos, 24 e 240 horas depois de sua montagem.

Dispositivo	R_{SD} 24 h	R_{G1G2} 24 h	Razão	R_{SD} 240 h	R_{G1G2} 240 h	Razão
	depois / $k\Omega$	depois / $k\Omega$	R_{G1G2}/R_{SD}	depois / $k\Omega$	depois / $k\Omega$	R_{G1G2}/R_{SD}
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	(24 h)	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	(240 h)
VXG	129	151	1,2	144	500	3,5
DEV A	122,5	185	1,5	100,7	111,6	1,1
DEV B	90,5	146,6	1,6	85	103	1,2
DEV C	83,4	400	4,7	82	137	1,7

Observando os valores da Tabela 3, e comparando-os com os $200 \text{ k}\Omega$ que medimos inicialmente, fica clara a influência do campo elétrico neste valores de resistência dos dois segmentos transversais dos compósitos. A matriz de VXG sozinha por exemplo, apresenta uma anisotropia crescente com o tempo, indo de uma razão de resistências de 1,2 a 3,5 em dez dias. A intensidade do campo aplicado também tem uma influência sobre a anisotropia. Se compararmos os valores das razões de resistência dos segmentos SD e G1G2 dos dispositivos DEV B e DEV C, cuja a única diferença é o valor do campo, constatamos que a anisotropia é maior com maiores campos.

Os valores de R_{SD} são sempre menores do que os valores de R_{G1G2} e parecem alterar-se menos com o tempo. As variações de resistência com o tempo dependem da composição do material. Se têm pirrol, suas resistências tendem a cair um pouco em dez dias : -17 %, -6 %, - 0,4% para os valores de R_{SD} dos DEV A, B e C respectivamente e - 39 %, -29 %, -65% para os R_{G1G2} . O VXG pelo contrário apresenta variação positiva de +11 % e +230%. Estes valores são realmente incompatíveis com os outros dispositivos

o que pode significar um mau contato, o que foi freqüente observado em outras montagens semelhantes.

A quantidade de pirrol nas matrizes influi na condutividade global dos dispositivos mas não parece afetar muito as razões de resistência transversal. Uma ligeira melhora na condutividade é constatada quando tomamos os valores de R_{SD} e R_{G1G2} de DEV A e DEV B, pois a diferença entre eles é somente a quantidade de pirrol.

4.3- MICROSCOPIA ÓTICA.

Para entendermos melhor o que está gerando anisotropia de condução foram feitas fotomicrografias de diferentes regiões dos dispositivos. Por ser muito similar ao microscópio ao dispositivo DEV A, o DEV B não será mostrado aqui.

A figura ao lado, apresenta diversas regiões dos dispositivos, apontando principalmente para as regiões limítrofes dos eletrodos. Cada letra destas representa a mesma região do dispositivo, em todos os casos.

A letra V, apresenta a região limítrofe do eletrodo G2 do dispositivo, Z a do eletrodo D e assim por diante. O amarelo das fotos das figuras 71 a 81, são as beiras dos eletrodos.

Uma análise das fotos do dispositivo com VXG puro, a Figura 71, Figura 72 e a Figura 73 nos revela que os dispositivos não possuem nenhuma heterogeneidade de composição aparente, e isto é bem claro pelo belo tom verde que vemos em todo o lugar. Uma particularidade no entanto é observada na região V. Próximo ao metal do eletrodo notamos halos coloridos típicos de franjas de refração de camada delgada. Não é por acaso pois trata-se do eletrodo G2, onde aplicamos potencial. Parece que houve migração de material por um efeito eletroforético com o campo. Um afinamento do material condutor deveria aumentar a resistência do segmento teóricamente, já que diminui a seção transversal de condutor.

Nos outros dispositivos, que contém poli(pirrol), também podemos ver estes halos mas menos claramente (Figura 74, Figura 76, Figura 79). Uma característica

interessante destes compósitos é a presença de pontos pretos em toda a área dos dispositivos (Figura 74 a Figura 81). Pelo fato de estarem presentes somente nos compósitos contendo polímero, podemos supor que se trata de poli(pirrol). Estes pontos pretos parecem estar alinhados como que num colar de pérolas estando interligados entre si. Quando olhamos mais atentamente para as fotos do DEV C notamos na Figura 81, representando a região *X* do compósito portanto o meio do segmento G1-G2, que eles estão realmente alinhados e que estas linhas ligam os eletrodos G1 e G2, direção na qual o potencial é aplicado. Observando agora os eletrodos D e S do dispositivo, pontos Y e Z ou ainda Figura 78 e Figura 80, notamos que quando são visíveis os pontos pretos, seguem uma direção perpendicular aos próprios eletrodos. Resta agora provar que se trata de poli(pirrol). O fato de termos um afinamento do filme perto do eletrodo G2 e um alinhamento das cadeias poliméricas entre G1 e G2, são fatores antagônicos, pois o primeiro prejudica e o segundo favorece a condução eletrônica na direção G1-G2.

Figura 71: Micrografia da região V (eletrodo G2) do dispositivo DEV VXG.

Figura 72: Micrografia da região Z (eletrodo D) do dispositivo DEV VXG.

Figura 73: Micrografia da região X (meio do material) do dispositivo DEV VXG.

— 70 μm

Figura 74: Micrografia da região V (eletrodo G2) do dispositivo DEV A.

Figura 75: Micrografia da região Z (eletrodo D) do dispositivo DEV A.

Figura 76: : Micrografia da região W (eletrodo G1) do dispositivo DEV A.

— 70 μm

Figura 77: Micrografia da região V (eletrodo G2) do dispositivo DEV C.

Figura 78: Micrografia da região Z (eletrodo D) do dispositivo DEV C.

Figura 79: Micrografia da região W (eletrodo G1) do dispositivo DEV C.

— 70 μm

Figura 80: Micrografia da região Y (eletrodo S) do dispositivo DEV C.

— 70 μm

Figura 81: Montagem de duas fotos da região entre os dois eletrodos G1, que está no pé da foto, e G2, que está no topo.

4.3.1 FTIR in situ.

Na tentativa de discriminar os pontos pretos das regiões verdes, visando localizar o poli(pirrol) dentro da matriz, obtivemos espectros vibracionais in situ por reflectância no próprio microscópio, tentando limitar a área de amostragem aos dois tipos de domínio observáveis. O espectro dos pontos pretos nos lembra o espectro do poli(pirrol) (cap. anterior) puro, uma vez que as bandas em 1455 , 1312 , 1094 cm^{-1} aparecem claramente no polímero puro. Já no espectro do resto do material, por exemplo a região limítrofe do eletrodo S, não temos uma correlação tão boa com poli(pirrol) uma vez que observamos a banda em 1117 cm^{-1} típica de VXG e outra em 1205 cm^{-1} , típica dos compósitos de VXG/Ppy. A banda típica do poli(pirrol), a única que achamos é a banda em 1312 cm^{-1} , que só aparece nos pontos pretos.

Figura 82: Espectros vibracionais in situ dos dois domínios, pontos pretos e área verde, do dispositivos DEV C.

Não queremos dizer com estes resultados que os pontos pretos das figuras sejam poli(pirrol) puro, mas sim que são de regiões mais ricas em polímero, pois deveríamos ter pirrol em todo o compósito, e ele deveria estar mais concentrado ao longo das linhas de campo.

4.5- MODULAÇÃO DE RESISTÊNCIA

O objetivo inicial destes dispositivos era justamente explorar a possibilidade de modulação de resistência do canal SD com imposição de potencial elétrico em G1G2, em montagem análoga a um FET [266, 267]. Como o dispositivo DEV C foi o único que continha polímero que ainda apresentava anisotropia depois de dez dias, foi escolhido para as medidas. Suspeitávamos dos contatos elétricos do dispositivo com VXG.

Para efetuar estas medidas de resistência, utilizamos dois geradores de potencial, designados por E1 e E2. E1 é um potenciostato cujos eletrodos auxiliar e referência foram ligados juntos. E2 é um outro potenciostato independente do primeiro com eletrodos ligados da mesma maneira. Os eletrodos auxiliares foram ligados entre si e ao eletrodo D do dispositivo analisado, constituindo assim um terra no experimento como mostra a Figura 83.

Figura 83: Circuito elétrico empregado para medidas de modulação de resistência em SD.

Deste modo, o eletrodo de trabalho de E1 é responsável pelo potencial S-D e o eletrodo de trabalho de E2 pelo potencial G1G2-D. As medidas de resistência são obtidas a partir dos coeficientes angulares das curvas de corrente *versus* potencial obtidas na leitura de *i*. O fato de usarmos uma rampa de potencial em E1 reside no fato de que obtemos um valor médio confiável, e que o comportamento destes segmentos, teoricamente, não é ôhmico puro, conseqüentemente linear o que é explicado no apêndice A.

As rampas de potencial em E1 foram geradas nos sentidos anódico e catódico para salientar qualquer histerese eventual com o sentido de varredura, oriunda de fenômenos capacitivos. Estas mesmas rampas foram feitas em diversos valores de potencial de E2. Os potenciais empregados foram 1,5; 0,875; 0,375; 0; -0,375; -0,875 e

-1,5 V. As curvas de $E_2 \times i$ (S-D) em função de E_2 nos sentidos anódico e catódico constam na Figura 84, assim como as retas que melhor modelam as curvas, das quais obtivemos os valores de resistência de SD.

O que podemos observar à primeira vista é que não temos um comportamento 100% linear, esperado para condutores ôhmicos puros e nem tampouco um comportamento “logarítmico” de corrente, o que seria esperado no caso de semi-condutores onde E_2 alteraria entre outras coisas a densidade de portadores de carga. Na verdade os compósitos anisotrópicos comportam-se de maneira intermediária entre os dois.

Figura 84: Curvas de corrente potencial do dispositivo DEV C.

Os valores de R_{SD} , são muito alterados, baixando muito com relação às medidas do multímetro. Isto pode ser explicado pela montagem elétrica utilizada, que não é a mais adequada, pois gera correntes de fuga entre os eletrodos. Estes foram traçados em função do potencial E2 ou, em outras palavras, o potencial de gate e o gráfico resultante está representado na Figura 85. Podemos observar que em ambos os sentidos de varredura, os valores médios de R_{SD} variam muito com V_{G1G2} , apresentando variação máxima de aproximadamente 100%. Observamos também que a resistência elétrica do segmento SD atinge um mínimo em torno de $-1,25$ V e 1 V. Comparando estes dados com os dados de condutividade axial dos eletrodos modificados com compósito observamos algo interessante, a resistência R_{SD} é máxima justamente na região de potencial onde a condutividade axial dos compósitos em eletrodos é máxima. Este fenômeno pode indicar que os mecanismos de condução radial e axial são distintos.

Figura 85: Valores de R_{SD} obtidos das curvas da figura anterior, em função do potencial $G1G2$ D no dispositivo DEV C.

4.5.1 Propriedades elétricas em corrente alternada.

É importante determinarmos a faixa de frequências na qual o dispositivo deixa passar corrente alternada e até que ponto a variação de resistência no fluxo principal (segmento SD) acompanha a imposição de um potencial AC no canal lateral ($G1G2$). Para obtermos estes dados medimos as impedâncias dos dois segmentos (principal e

lateral) e a impedância em um arranjo em cruz, onde modulamos V_{G1G2} e medimos a corrente que flui no canal central.

O arranjo empregado para as medidas de impedância varia segundo o tipo de medida. No caso das medidas de Z_{G1G2} e Z_{SD} , ligamos os conectores de Referência e Auxiliar a um dos pólos do segmento. Ao outro ligamos o conector de trabalho. No caso do arranjo em cruz ligamos os dois pólos G1 e G2 ao conector de referência e o auxiliar ao polo S. O conector de trabalho é ligado ao polo D. As frequências empregadas vão de 0,001 a 100 kHz com imposição de 10 mV ac sobre 0, 1 e -1 V dc. Os espectros EIS obtidos em frequências abaixo de 1 Hz apresentam um nível muito alto de ruído e não são adequados para a análise. As figuras 86, 87 e 88 mostram os espectros de impedância eletroquímica (EIS) do dispositivo DEV C nos três potenciais.

Figura 86: Representações de Bode fase e $|Z|$ dos espectros EIS do dispositivo DEV C nos segmentos SD, G1G2 e no arranjo em cruz a 1 V dc.

Figura 87: Representações de Bode fase e $|Z|$ dos espectros EIS do dispositivo DEV C nos segmentos SD, G1G2 e no arranjo em cruz a 0 V dc.

Figura 88: Representações de Bode fase e $|Z|$ dos espectros EIS do dispositivo DEV C nos segmentos SD, G1G2 e no arranjo em cruz a -1 V dc.

O segmento G1G2 do dispositivo apresenta uma impedância constante em quase toda a faixa de frequências em todos os potenciais, correspondente ao comportamento de um resistor puro de 100 k Ω . Quanto à defasagem dos sinais colhidos, é nula até $1,5 \cdot 10^5$ rad/s, quando passa a crescer.

Em regime alternado, a impedância do segmento SD é um pouco menor do que a resistência medida com um simples multímetro. A impedância diminui lentamente com o aumento da frequência e gera sinais em fase até 10^5 rad/s analogamente ao segmento G1G2. Este comportamento é observado em todos os potenciais analisados e é intermediário entre o resistor puro e um elemento de Warburg.

O arranjo em cruz gera um padrão espectral diferente dos demais. Em 0 V observamos uma curva típica de um circuito RC em paralelo com R valendo 10 k Ω . A

fase dos sinais é máxima até 10^4 rad/s. A aplicação de potencial DC no arranjo em G1 e G2 perturba o sinal. Em 1 V, a defasagem apresenta ligeira alta em $1,5 \cdot 10^3$ rad/s e em seguida, um salto após 10^5 rad/s, 10 vezes mais de que em 0 V. Em -1 V observamos um comportamento indutivo a partir de 10^4 rad/s. Isto porque observamos uma defasagem negativa dos sinais, ou seja, um adiantamento do sinal por indução. Baseados nestes valores de frequências limites, podemos estimar a velocidade global média e dos portadores como sendo de 161,3 m/s em 1 V, 70,5 m/s em 0 V e 65,3 m/s em -1 V.

Os suportes que utilizamos para estudar as direções paralelas ao plano 110 se mostraram bastante eficientes para a nossa proposta. A montagem dos dispositivos no entanto é um pouco complicada e deve ser repensada. Com o auxílio deles, mesmo assim, conseguimos gerar anisotropia em matrizes de VXG e em compósitos de VXG/Ppy. Os resultados da microscopia revelaram que ocorrem dois fenômenos antagônicos quando aplicamos um campo forte paralelo às lamelas de VXG: Existe migração de material por um efeito eletroforético, que diminui a condutividade do material na direção do campo, e há orientação das fibras poliméricas na mesma direção, o que teoricamente deveria aumentar a condutividade. Notamos que a razão entre as resistências transversais é baixa e tende a 1 com o tempo. Outros compósitos já foram obtidos com razões da ordem de 80, mas por enquanto não puderam ser reproduzidos. A aplicação de potencial em G1G2, altera significativamente a resistência do segmento perpendicular lembrando o que ocorre em um transistor de efeito de campo. O comportamento da resistência transversal parece ser o oposto dos EQM do capítulo anterior, parecendo que existe uma condução eletrônica do tipo “free path”, onde os portadores escolhem o caminho mais simples, seja pelo polímero, seja pelo óxido, dependendo do estado redox do conjunto. A baixa reprodutibilidade dos resultados pode ser explicada por diversas razões como por exemplo, os suportes “artesaniais”, a ausência de sala limpa, e a falta de controle de umidade na síntese dos dispositivos.

Capítulo 5

Compósitos ternários de Bentonita/V₂O₅/Poli(pirrol)

5.1-Preparação e análise elementar dos compósitos ternários.

A preparação dos compósitos ternários de poli(pirrol) com BVs é extremamente simples e rápida. Em uma primeira etapa 25 cm³ de BV (descrito na parte experimental [242, 243].) são suspensas em 50 ml de acetonitrila seca por 24 h. Após a decantação do material trocamos a acetonitrila e substituímo-la por mais solvente seco. Este procedimento é repetido por 5 vezes até que a maior parte da água tenha sido removida do compósito. Este tratamento se mostrou eficiente, uma vez que os resultados de análise elementar e de termogravimetria atestam a ausência água nos sólidos resultantes. Desta BV pré-tratada, tomamos três alíquotas de 5 cm³ que colocamos em béqueres. Aos béqueres adicionamos então 1, 5 e 20 cm³ de uma solução de pirrol a 0,1 mol.dm⁻³ (10⁻⁴, 5.10⁻⁴ e 2.10⁻³ mol de pirrol respectivamente). O volume da mistura é então completado até 50 cm³ com acetonitrila seca. As misturas são então agitadas por 24 h a temperatura ambiente. Após este período, obtemos sólidos verdes escuros, que são separados do sobrenadante por centrifugação (1h a 5000 rpm). Os compósitos são lavados com acetonitrila seca por três vezes para a eventual remoção de pirrol em excesso, e finalmente, são mantidos neste mesmo solvente. Filmes deste compósitos são facilmente confeccionadas depositando alíquotas dos decantados sobre superfícies e deixando a acetonitrila evaporar. As composições aproximadas dos compósitos ternários estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Análise elementar dos compósitos ternários de BV com pirrol.

Razão V/Si (dados EDS)	Ppy % (massa)	Fórmula aproximada	%C;%N (Calc/Encontrado)
1,3	0	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .3V ₂ O ₅	(0;0 / 0,23;0,09)
1,85	4,36	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .3V ₂ O ₅ .0,3(C ₄ H ₄ N)	(1,55;0,45 / 1,46;0,53)
2,12	8,32	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .3V ₂ O ₅ .0,9(C ₄ H ₄ N)	(4,41;1,29 / 4,57;1,69)
1,8	12,64	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .3V ₂ O ₅ .1,8 (C ₄ H ₄ N)	(8,19;2,39 / 8,26;2,20)

Estes compósitos serão, por razões de praticidade, rebatizados de **BV pura**, **BV(Ppy)_{0,3}**, **BV(Ppy)_{0,9}** e **BV(Ppy)_{1,8}** respectivamente.

Duas amostras adicionais foram feitas com muito mais pirrol no meio reacional. Numa delas havia $5 \cdot 10^{-3}$ e noutra $5 \cdot 10^{-2}$ mol de pirrol. As amostras em questão apresentaram estequiometrias aproximadas de $BV.(Ppy)_{1,9}$ e $BV.(Ppy)_{2,1}$ mostrando claramente que a matriz de BV parece saturar-se de polipirrol a partir de uma estequiometria de duas unidades pirrônicas por “unidade” de BV. Por serem tão parecidas em todos os aspectos às demais amostras as duas não foram utilizadas no estudo das $BV.(Ppy)_x$. Dados de análise térmica dos compósitos mostram que a perda de massa em um aquecimento até 500 °C ocorre sempre em uma só etapa. A BV hidratada sozinha perde massa até aproximadamente 140 °C, o que corresponde a água fracamente ligada no espaço interlamelar. O fato de tratarmos a BV em acetonitrila muda esta temperatura, e a maior perda de massa passa a ocorrer em torno de 71 °C. Nos compósitos com poli(pirrol) é a mesma coisa e as temperaturas de perda não parecem estar ligadas ao teor de polímero nas matrizes já que o valor desta temperatura varia em torno de 75 °C. Este dado é importante no que diz respeito à composição das matrizes e das consequências de um tratamento em acetonitrila, mostrando que a água é substituída na sua quase totalidade.

5.2-Microscopia eletrônica

Todas as amostras de compósito ternário apresentam aparência similar ao microscópio eletrônico de varredura, sendo ela muito regular como mostram a Figura 89 e a Figura 90. As amostras analisadas, aparentemente não apresentaram dificuldade na focalização com um feixe de elétrons de 20 kV e nem se mostraram muito sensíveis a este, diferentemente dos pirróis puros. Estes são indícios de que não verificamos acúmulo de carga na superfície dos materiais, não necessitando as amostras de qualquer tratamento prévio às medidas como por exemplo “sputtering” de ouro, indicando assim bons condutores eletrônicos. No mesmo experimento foram tomados os dados de fluorescência de raios-X, que nos permitiram inferir a proporção de Si/V nas amostras e não os outros átomos, já que a técnica de EDS não é confiável para átomos leves.

Figura 89: Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de BV pura após o tratamento em acetonitrila.

As figuras 89 e 90, mostram a aparência da BV puro e com poli(pirrol). Notamos que ambas tem morfologia bastante similar sendo bem homogêneas. A presença do poli(pirrol) no entanto parece tornar a superfície do material mais rugosa dando um aspecto fibroso ao material como um todo.

Figura 90: Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de BV(Ppy)_{1.8}.

5.3-Espectroscopia eletrônica

Como no pentóxido de vanádio e nos compósitos de BV sozinhos, os espectros eletrônicos dos compósitos de BV/Ppy são bem típicos de compostos com intervalência metálica. Observamos o fim de uma banda em torno de 400 nm e um contínuo de absorção acima destes comprimentos de onda como nos mostra a Figura 91. A banda em 380-400 nm já fora bem atribuída à transição MLCT $O \rightarrow V$ para xerogéis contendo $V^{(IV)}$ e $V^{(V)}$ respectivamente e nos parece lógico assumir isto para os compósitos ternários. Além disto já descrevemos anteriormente a banda de intervalência metálica $V^{(IV)}/V^{(V)}$ que ocorre nos estados de valência mista no VXG e na BV. O que fica claro em todos os espectros no entanto, é que à medida que adicionamos poli(pirrol) à matriz de BV, ocorre uma intensificação da banda em torno de 600 a 700 nm mesmo que não seja possível dizer que trata-se de uma banda exclusiva do polímero, já que aparece, mesmo que fraca, na BV sozinha.

Figura 91: Espectros eletrônicos de reflectância difusa da BV e de seus compósitos com poli(pirrol).

Como sabemos, o poli(pirrol) também absorve nesta região do espectro quando oxidado, e esta intensificação pode ser atribuída a duas coisas simultâneas: Existe um aumento da população de centros $V^{(IV)}$, o que intensifica a transição de intervalência, e

ao mesmo tempo, há sobreposição da banda BVal→BCond do poli(pirrol) (isto inclui as transições bipolarônicas), o que sugere um efeito de auto-dopagem do polímero. Esta hipótese explica bem a mudança de cor da BV de verde para preto do contato com pirrol. Temos aí um indício forte de que existe uma interação entre os portadores de carga de ambos componentes do compósito.

5.4-Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais FTIR e Raman dos compósitos ternários assim como o da BV tratada em MeCN, constam nas Figura 92 e Figura 93. Tanto em um caso como no outro é clara a mudança do padrão espectral à medida que adicionamos o polímero condutor à matriz BV.

Figura 92: Espectros vibracionais dos compósitos de BV pura tratada em MeCN; BV(Ppy)_{0,3} ; BV(Ppy)_{0,9} e BV (Ppy)_{1,8}

No FTIR, apresentado na Figura 92, notamos mudanças importantes com a adição de polímero. A banda em 1625 cm^{-1} presente na BV que corresponde a $\nu(\text{O-H})$, sofre uma deformação com o aparecimento de um ombro em 1700 cm^{-1} , que aumenta com a quantidade de poli(pirrol) nos compósitos. Absorções nesta região não são típicas de poli(pirrol) oxidado uma vez que a conjugação estendida e os níveis eletrônicos polarônicos/bipolarônicos dão origem a transições eletrônicas de baixíssima energia abrangendo toda a faixa espectral acima de 1600 cm^{-1} . [268] Absorções acima de 1600 cm^{-1} são todavia possíveis quando lidamos com poli(pirrol) neutro ou muito pouco dopado, que não absorve mais nesta região. Na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} encontramos tanto no Raman quanto no IR convencional, o modo de estiramento de $\text{C}=\text{C}$ (backbone) aromático que se situa tipicamente entre 1550 e 1612 cm^{-1} dependendo do estado de oxidação da cadeia polimérica e de outros parâmetros de síntese [158, 189, 190, 192, 269, 270]. Absorções acima desta faixa de frequências são típicas de um terceiro tipo de poli(pirrol): o poli(pirrol) superoxidado. A presença de resquícios de água ou mesmo de oxigênio ou grupos OH^- em um ambiente fortemente oxidante, como é o caso das BVs, favorece e muito a hidroxilação em carbono β . A carbonila em carbono beta, do equilíbrio ceto-enólico, absorve em torno de 1700 cm^{-1} . Este fato já diminui a possibilidade de termos um polímero altamente conjugado, já que a hidroxilação em carbono beta afeta a conjugação estendida e, conseqüentemente, a condutividade do polímero como um todo. Espectros de poli(pirrol) superoxidado confirmam esta hipótese (não mostrado). As bandas novas em 1414 e 1340 cm^{-1} , são atribuídas na literatura a modos de estiramento do anel aromático. Nesta faixa de frequências não observamos nenhuma IRAV (Infra-red active vibration) [271] o que reforça a hipótese de um polímeros pouco condutor. Um ombro nesta região já fora observado em compósitos de poli(pirrol) e confirma a presença do polímero na matriz inorgânica. Em frequências mais baixas observamos a banda em 738 cm^{-1} , que corresponde a estiramento V-O-V , mais estreita com relação à matriz pura ($\sim 705\text{ cm}^{-1}$) Este pode ser um sinal de alteração de simetria do modo e conseqüente alteração de degenerescência ou simplesmente uma superposição deste modo com a absorção do cromóforo C-H de pirróis β -substituídos. Este é um sinal importante e mostra que a presença do polímero afeta os modos do óxido de vanádio, sinal claro de interação forte. As outras bandas presentes nos espectros pertencem basicamente à matriz de BV. Podemos observar no espectro da BV, além das bandas descritas anteriormente, as

bandas correspondentes a $\nu(\text{Si-O})$ em 1049 cm^{-1} , $\nu(\text{V=O})$ em 1010 e $\nu_s(\text{V=O}_a)$ em 910 cm^{-1} e o modo V-O-Si em torno de 824 cm^{-1} , um pouco deslocado com relação ao mesmo modo em matrizes de BV contendo poli(pirrol) em 831 cm^{-1} [269].

A Figura 93 apresenta os espectros Raman dos compostos ternários assim como da matriz de BV sem polímero.

Figura 93: Espectros Raman dos compósitos de BV(a); BV(Ppy)_{0,3} (b); BV(Ppy)_{0,9} (c); BV(Ppy)_{1,8}

O espectro da BV apresenta pouca atividade no Raman, apresentando somente uma banda em 707 cm^{-1} que corresponde muito provavelmente ao estiramento V-O-V , descrito acima. Quando adicionamos Ppy à matriz, notamos uma fluorescência muito forte da amostra, sinal claro da presença de poli(pirrol) oxidado pelo menos parcialmente, que absorve acima de 600 nm , e o aparecimento de duas bandas largas em 1347 e 1599 . Estas duas bandas são típicas de poli(pirrol), uma vez que correspondem aos modos de estiramento C=C [270, 272] e pelo menos um deles, 1347 cm^{-1} é ativo, se bem que pouco, no IR convencional. A presença do poli(pirrol) nos compostos ternários é confirmado pela intensificação destas bandas à medida que aumenta a porção

orgânica dos compostos (BV(Ppy)_{0.9} e BV(Ppy)_{1.8}). Além destas duas bandas notamos também o surgimento de três bandas em 938, 989 e 1057 cm⁻¹. Estas segundo Furukawa et al. estariam associadas a modos típicos dos portadores de carga, mas não correspondem aos modos IR-IV ativos no IR convencional.

Podemos assim concluir que o poli(pirrol) está presente na matriz inorgânica e que se encontra parcialmente oxidado, pelos dados do Raman, e que parte dele está superoxidado, pelos dados do FTIR. Este dado pode explicar as variações de condutividade observadas nos compósitos ternários, que não conduzem necessariamente mais por conter mais polímero, uma vez que cadeias superoxidadas são reconhecidamente pouco condutoras.

Não é raro no entanto encontrar atribuições de espectroscopia vibracional distintas na literatura. Mesmo sabendo que todas tem forte embasamento, ainda é difícil uma atribuição 100% inequívoca dos modos vibracionais do poli(pirrol) no IR convencional e no Raman. Por parte do V₂O₅, a coisa é bem mais simples uma vez que os espectros são simples e que existe um consenso entre a maioria dos autores.

5.5-Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X da BV e de seus análogos com poli(pirrol) estão representados na Figura 94. Estes padrões de difração são típicos de sólidos bidimensionais, contendo essencialmente com um só halo de difração, e algumas harmônicas do mesmo. Os halos que observamos correspondem na sua maioria aos halos de V₂O₅, já que não observamos a segunda harmônica do sinal de referência. Esta característica é típica do óxido, e está bem descrita na literatura sendo que o halo 002 só aparece em condições de pouca hidratação da matriz. Os sinais da bentonita podem ou estar sobrepostos aos do V₂O₅, já que também é um composto lamelar de dimensões compatíveis com as do óxido ou então são menos intensos que os do óxido e por isto ocultos. Os dados cristalográficos dos compostos ternários estão representados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados cristalográficos da BV e de seus compósitos com poli(pirrol).

<i>00l</i> Ordem de difração	001	003	004	005	Distância média (Å)	Integral do espalhamento incoerente de fundo (U.A.) ($\pm 5.10^{-5}$)
<i>Amostra</i>						
BV pura	11,96	10,69	10,80	10,89	$11,08 \pm 0,58$	0,018
BV.(Ppy) _{0,3}	11,93	10,59	10,71	10,89	$11,03 \pm 0,65$	0,0209
BV.(Ppy) _{0,9}	11,32	10,61	10,66	10,74	$10,83 \pm 0,32$	0,0302
BV.(Ppy) _{1,8}	11,18	10,65	10,61	10,62	$10,76 \pm 0,27$	0,0528

Figura 94: Padrões de difração de Raios-X de pó dos compósitos de BV com poli(pirrol). Integral do espalhamento incoerente de fundo em função da composição dos compostos ternários (em cima).

Observando as distâncias interplanares calculadas notamos que não há praticamente nenhuma variação de distâncias basais com a adição de polímero, pois variações da ordem de 0,3 não chegam a ser significativas. Segundo Livage [159] e seus colaboradores a intercalação de uma molécula como o pirrol só ocorreria sem aumento das distâncias se estivesse na horizontal, totalmente paralela às lamelas do óxido. Por se tratar de um polímero, esta hipótese é remota, mas não impossível.

O poli(pirrol) é um polímero amorfo e como sabemos, sólidos amorfos não dão sinais na difração de raios-x de pó. Todavia, polímeros parcialmente cristalinos geram um certo padrão de difração, onde observamos halos, gerados pela porção cristalina do polímero sobre uma linha base extremamente arqueada. Esta deformação da linha base é gerada pela fração amorfa do polímero e é conhecida como espalhamento incoerente de fundo, que é proporcional à fração amorfa do polímero.

Se observarmos atentamente os padrões de difração dos compósitos na figura, percebemos que quanto maior a quantidade de polímero nas BVs, mais deformada a linha base do difratograma assumindo exatamente a forma de arcos. A título comparativo, podemos utilizar as áreas destes arcos, integrando os espectros nos intervalos dos difratogramas quando normalizados pelo halo 001 das amostras para se estimar a proporção amorfa destes compósitos, partindo do pressuposto que as BV.(Ppy)_x comportem-se como polímeros parcialmente cristalinos. Os valores destas integrais constam na Tabela 4 e foram relacionados às quantidades de pirrol na amostras no topo da Figura 94. Parece haver uma relação entre os dois e esta curva parece tender ao limite de ~1,9-2,0 pirróis por BV. Novamente nos deparamos com este limite de estequiometria de polímero no compósitos.

Caso o poli(pirrol) esteja intercalado, o que esperamos é um compósito orientado, portanto cristalino, como verificado nos bronzes de V₂O₅ com polímeros condutores como a poli(anilina), poli(tiofeno) e o poli(pirrol), o que não é condizente com o que observamos. Isto reforça a hipótese que o poli(pirrol) está em outro lugar que o espaço interlamelar. Agora por que observamos um limite de estequiometria de 2 pirróis por BV? O que podemos supor é que existam na BV outros sítios de intercalação bem mais amplos do que o espaço interlamelar das BVs. É possível que tenhamos vãos no retículo que estejam recebendo o polímero, que os preenche polimerizando a esmo, sem orientação. Uma vez cheios, os vãos não recebem mais polímero e um limite de 2 pirróis por BV é mantido. A outra hipótese, na minha opinião menos provável é que o

poli(pirrol) esteja no interior dos espaços interlamelares ocupando o espaço da água, conseqüentemente na posição horizontal. Os dados de análise térmica no entanto não parecem acusar uma grande diferença de hidratação da BV sozinha, tratada em MeCN, com os compósitos ternários de BV.(Ppy)_x.

5.6-Comportamento eletroquímico

5.6.1 Voltametria cíclica

Como foi observado para a BV pura, os compostos ternários são extremamente porosos e intercalam pequenos íons com muita facilidade este processo pode ser acompanhado por voltametria cíclica e é conhecido como condicionamento eletroquímico, analogamente ao processo que ocorre em matrizes de VXG puro. A Figura 95 mostra os 20 primeiros ciclos de voltametria em H₂O / LiCl 0,1 mol/dm³ de 0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl) de eletrodos modificados com BV, BV.(Ppy)_{0,3-1,8}. Estes voltamogramas mostram uma onda catódica intensa nos primeiros ciclos de um par semi-reversível que parece diminuir de intensidade à medida que ciclamos potencial. Este par de ondas em torno de 0 V. ($\Delta E_p = 800$ mV) parece estar associado ao par $V^{4+/5+}$, uma vez que aparece em matrizes de BV sem polímero e mesmo em matrizes de VXG puro [242, 243].

A diferença mais marcante aqui é a velocidade com que a inserção ocorre em cada caso. Após aproximadamente dez a vinte ciclos de potencial, obtemos um sinal estável, o que indica o fim do processo de intercalação de Li⁺. A resposta destes eletrodos modificados após o processo está representada na Figura 96. Podemos observar claramente nesta figura que a matriz de BV não apresenta mais o par de ondas observado no começo mas apenas um leve esboço. Os compostos ternários por sua vez apresentam sim algum tipo de resposta redox após o condicionamento como podemos observar nos casos b, c e d da figura. Parece que neste processo de condicionamento e supressão de resposta voltamétrica há participação da água de alguma forma, já que quando condicionamos matrizes hidratadas, não observamos nenhuma resposta redox. Quando a matriz de BV é tratada em MeCN e que ocorre troca de solvente, observamos este par de ondas. Este par de ondas também é observado em matrizes de VXG em MeCN. Em outras palavras, o fato de ainda observarmos o sinal “reversível” em

compósitos contendo poli(pirrol), pode ser um indicativo de que o polímero esteja ocupando o lugar das moléculas de água ou ainda simplesmente impedindo a entrada de água na matriz de BV.

Figura 95: Voltamogramas cíclicos do processo de condicionamento de eletrodos modificados com BV(a); BV(Ppy)_{0,3} (b); BV(Ppy)_{0,9} (c); BV (Ppy)_{1,8} em LiCl 0,1 mol/dm³.

Figura 96: Resposta voltamétrica dos eletrodos modificados com BV(a); BV(Ppy)_{0,3} (b); BV(Ppy)_{0,9} (c); BV (Ppy)_{1,8} após condicionamento eletroquímico em LiCl 0,1 mol/dm³.

Os testes de eletro-intercalação de espécies grandes como o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ exatamente iguais aos que fizemos para BV pura [242] mostraram que não ocorre praticamente nenhuma inserção de complexo nas matrizes contendo polímeros e por este motivo não apresentamos seus voltamogramas.

Isto dito, temos matrizes semi-permeáveis a íons mas com condutividade eletrônica. Com a ajuda dos eletrodos interdigitados (descritos na parte de métodos. - Figura 97), que não são os mais adequados para isto, pudemos ter valores médios de condutividade eletrônica dos compósitos.

Figura 97: Arranjo de eletrodos interdigitados sobre os quais são depositadas as amostras para a obtenção de medidas de condutividade eletrônica a seco (Ω , representa um ohmímetro).

Os valores medidos variam de 10^{-7} a 10^{-5} S.cm⁻¹, dependendo do teor de polímero que contém e estão representados no gráfico da Figura 98.

Figura 98: Valores condutividade média (esq.) e de velocidade de inserção de Li⁺ (dir) em função da composição dos compósitos de BV/Poli(pirrol).

Duas observações importantes podem se feitas aqui: A primeira é que a presença do poli(pirrol) aumenta muito a condutividade da BV. A palavra “muito”, significa aqui, pelo menos duas ordens de grandeza. A outra é que muito polímero acaba prejudicando a condução eletrônica destes compósitos como podemos observar para as composições mais ricas em polímero. Este fato talvez seja devido à grande parte do poli(pirrol) estar superoxidado no seio dos compósitos como atestam os espectros vibracionais com a banda em torno de 1700 cm⁻¹.

Voltando agora aos voltamogramas cíclicos do condicionamento dos compósitos (Figura 95), podemos, considerando que a quantidade de modificador na superfície dos eletrodos seja muito próxima, calcular velocidade relativas de incorporação de Li^+ . Para isto construímos um gráfico de I_{pc} em função de n , o número de ciclos voltamétricos. O gráfico é então normalizado de 0 a 100 % tomando por referência a intensidade de corrente de pico do primeiro ciclo como 100 % e do sinal do eletrodo condicionado como 0%. Da parte linear dos gráficos obtidos, o que corresponde aos primeiros ciclos, calculamos os coeficientes angulares. Assim obtemos uma derivada que representa a variação de corrente catódica de pico por ciclo voltamétrico na forma de um valor adimensional (na verdade $\Delta(I_{pc})\%/\Delta n$). Fazendo agora um paralelo entre a condutividade eletrônica e as velocidade relativas de inserção de Li^+ , observamos que as duas grandezas estão intimamente ligadas, sendo que de maneira geral, quanto mais condutor o compósito, mais rápida é a inserção de Li^+ . Este fato faz sentido se considerarmos que um eletrodo mais condutor deve ser mais polarizável e que responde mais rápido a uma perturbação externa, incorporando Li^+ mais rápido.

O que podemos concluir é que o poli(pirrol) reage com matrizes de BV assim como o faz com matrizes de VXG, gerando sistemas autodopados e razoavelmente condutores. O fato de não observarmos aumento do espaçamento interlamelar das matrizes deixa a entender que ou o poli(pirrol) está intercalado paralelamente aos planos das matrizes ou então ele não se encontra no espaço interlamelar. Em vários experimentos observamos que existe uma tendência da matriz se saturar de polímero limitando a estequiometria dos compósitos a duas unidades de pirrol por unidade de BV. Mostramos também a presença de uma banda no espectro vibracional em 1700 cm^{-1} que é típica de estiramento —OH em carbono β . Esta forma do poli(pirrol) não é condutora e parece ser uma boa razão para verificarmos uma diminuição da condutividade dos compósitos com o aumento de pirrol superoxidado. Isto no entanto não quer dizer que todo o polímero esteja nesta forma, pois pequenas quantidades de polímero até aumentam a condutividade dos compósitos. Os difratogramas de raios-X mostram uma diminuição de cristalinidade parcial dos compósitos com a presença do polímero, o que seria incompatível com a intercalação no espaço interlamelar. Já foi observado também que matrizes de V_2O_5 sozinhas dificilmente intercalam pirrol na proporção de 1:1 sendo os bronzes de fórmula aproximada $\text{V}_2\text{O}_5(\text{py})_{0,7}$ portanto não deveríamos esperar que o BV o fizesse. Um fato no entanto é importante. Certas fotomicrografias (figura 99), dependendo de como é seco, mostram um BV cheio de

galerias de aproximadamente 1 μm de diâmetro, e a facilidade com que intercala moléculas grandes, não exclui a possibilidade do polímero estar justamente dentro destas galerias. O fato de entrar em contato com V^{5+} no momento de sua síntese, faz com que o pirrol seja oxidado e polimerize. Uma vez recobertas as paredes internas destas galerias com um poli(pirrol) pouco condutor, seja pelo fato de ser feito em MeCN seja pelo fato de possuir meros superoxidados, a quantidade de V^{5+} deve ser muito menor e a reação deve cessar. Talvez este seja um dos motivos por observarmos uma saturação das BVs com polímero.

Figura 99: Micrografia eletrônica de varredura de uma BV, onde podemos observar a presença de pequenas galerias.

Capítulo 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido nesta tese revelou muitos aspectos interessantes dos nanocompósitos de VXG/Ppy e BV/Ppy, explorando em detalhe as conseqüências da estrutura nas propriedades elétricas e eletroquímicas destes materiais. A maioria dos trabalhos na literatura tem outro enfoque, centralizando a utilização destes materiais em acumuladores de carga, deixando outras potencialidades de lado. Mostramos por exemplo que é possível montar eletrodos modificados com compósitos de VXG/Ppy com estrutura controlada, e que esta estrutura determina algumas propriedades como por exemplo eficiência eletrocromica, condutividade, natureza do material semicondutor e morfologia [273].

Mostramos também que além das propriedades elétricas do eixo 001, podemos explorar as mesmas no plano 110 e até mesmo controlar algumas delas, como por exemplo gerar anisotropia elétrica tridimensional. Em dispositivos que montamos pudemos alterar artificialmente a condutividade nos eixos 100 e 010 das matrizes de VXG e de seus compósitos com pirrol. Este tipo de dispositivo mostrou potencialidades para o desenvolvimento de transistores de efeito de campo. Uma outra parte do trabalho tratou de levar a eletroquímica dos nanocompósitos de VXG/Ppy para o meio aquoso, o que não havia sido feito antes, lançando mão do uso de matrizes de vanádio estabilizadas com bentonita, materiais estes conhecidos como BVs. Estes materiais também geram compósitos com poli(pirrol) e se mostram bons modificadores de eletrodos, mostraram também que o pirrol tem uma função importante nestes materiais e que está envolvido na condutividade elétrica destes compósitos.

Este trabalho está no entanto longe de ter explorado todas as possibilidades destes sistemas, uma vez que muitas questões devem ser abordadas. O primeiro ponto é, sem dúvida medir a capacidade de carga, dos compósitos estratificados de VXG/Ppy e dos compósitos de BV com Ppy. Pela importância econômica das baterias no mercado tecnológico atual, devemos avaliar como se comportam estes materiais. Os compósitos estratificados certamente não terão o mesmo comportamento, frente a carga e descarga de íons alcalinos por exemplo, do que os bronzes clássicos de VXG/Ppy. Além disto, os compósitos de BV com o polímero já se mostraram boas matrizes de intercalação para íons pequenos que deve lhes conferir ótimas propriedades para eletrodos de baterias.

Ainda no que diz respeito a estes compósitos de VXG/Ppy em eletrodos, podemos elaborar dispositivos que atuem como uma espécie de filtro de corrente

elétrica. Aproveitando a janela de condutividade que possuem estes materiais podemos elaborar um tipo de “filtro de amplitude” de sinais muito amplos. O princípio destes filtros é muito simples: Os compósitos mostraram que são mais condutores em certos potenciais, consequentemente a corrente que eles deixam passar é maior nos mesmos. Se por ventura aplicarmos uma onda senoidal sobre estes potenciais que no caso agora seriam potenciais de bias (ou de base) a resposta do eletrodo vai depender somente da amplitude do sinal e da posição do potencial de bias dentro da janela de potencial do eletrodo (Figura 100). Caso o sinal aplicado exceda os limites da janela de condução ele é cortado, pois a resistência do eletrodo aumenta.

Figura 100: Esquema de filtragem de intensidade de um sinal senoidal de grande amplitude.

Isto é o que poderíamos chamar de “filtro passa faixa de amplitude”. Medidas deste tipo de efeito poderiam ser realizadas com o equipamento de impedância com algumas adaptações. Das aplicações alternativas para estes compósitos destacamos também o efeito de memória química que constatamos nesta tese. Estas memórias químicas são com certeza muito úteis quando pensamos em análises de campo baratas e confiáveis. O fato de sabermos que são eficientes sondas de prova, nos leva a questionar qual seu limite de detecção e o número de vezes que podem ser reutilizadas. Testamos somente o ferroceno como analito, mas talvez a imobilização de outras espécies na superfícies destes compósitos, como por exemplo éteres coroa ou ligantes especiais, torne os sistemas mais complexos mas seletivos. Assim um estudo analítico mais aprofundado pode dar origem a uma série de memórias redox seletivas, e, pelo visto com limites de detecção extremamente baixos.

Os compósitos anisotrópicos constituem outro tópico de interesse, se pensarmos no desenvolvimento de transístores, pois se mostraram viáveis para este tipo de aplicação. Uma série de fatores devem no entanto ser estudados de maneira mais aprofundada. Ainda não se sabe com precisão quanto tempo duram estes dispositivos e quais os efeitos do tempo. Deveríamos ser capazes de determinar um método de montagem com resultados reprodutíveis, já que a reprodutibilidade destes compósitos ainda é baixa, mesmo que todos apresentem anisotropia, a razão das condutividades radiais ainda apresenta flutuações. O efeito da intensidade do campo e da composição dos materiais ainda não foi claramente determinado, sendo para isto necessários centenas de ensaios, conseqüentemente centenas de suportes de vidro. Outros polímeros como a poli(anilina) e o poli(tiofeno) já foram testados em matrizes de VXG para esta finalidade apresentando bons resultados, mas todo o estudo ainda é qualitativo. A literatura mostra que campos magnéticos fortes são capazes de orientar tanto fibrilas de V_2O_5 na formação de xerogéis quanto cadeias de poli(pirrol). Seria então interessante tentarmos reproduzir este efeito mas com campo magnético desta vez, evitando assim os efeitos eletroforéticos que observamos com os campos elétricos.

Afim de obtermos melhores resultados com os dispositivos para utilizá-los como transístores, devemos tentar utilizar suportes de vidro onde os eletrodos G1 e G2 fossem recobertos com uma fina camada de algum óxido isolante. Isto porquê temos uma série de efeitos secundários que interferem nas medidas elétricas, como por exemplo correntes de fuga etc... Contatos deste tipo seriam algo parecido aos usados na tecnologia MOSFET, e com certeza garantiriam um controle mais eficiente da resistência do canal SD pela aplicação de potencial em G1G2.

Os BVs com poli(pirrol) são materiais muito úteis e promissores, deveríamos no entanto estudar melhor as suas propriedades de matriz de intercalação afim de obtermos o máximo deles em termos de materiais para eletrodos modificados de pré-concentração para fins eletro-analíticos. Além disto já estão sendo estudados os compósitos de BV com outros polímeros condutores, revelando valiosos materiais para a confecção de baterias recarregáveis.

APÊNDICE A: UM POUCO DOS TRANSÍSTORES FET.

O advento do transistor na década de 50 transformou profundamente os conceitos da eletrônica analógica. Tornou-se possível descartar o uso das válvulas a vácuo que trabalhavam a tensões muito elevadas (acima de 60 V) com muito ruído para tarefas de amplificação, modulação e comutação de corrente. Um transistor bipolar típico é constituído de duas junções entre semicondutores p ou n em um tipo sanduíche onde temos tipicamente uma p-n e outra n-p, chamados de transístores pnp ou, trocando a natureza dos semi-condutores, npn, onde temos uma junção n-p e outra p-n. Estes são chamados de transístores bipolares.

Outro tipo de transistor mais recente são os transístores de efeito de campo ou FETs (Field Effect Transistor) estudados por Schockley em 1952. Estes são tão eficientes quanto os bipolares e de mais fácil construção. Seu corpo todo consiste em um bloco de semi-condutor do tipo n com um contato em cada extremidade. Estes contatos são batizados de Source (ou fonte de elétrons, S) e Drain (dreno de elétrons, D). Entre estes dois contatos ohmicos flui uma corrente I_{SD} frente a uma ddp. Nas laterais deste bloco, a característica do semi-condutor é alterada por difusão de dopante, de modo que se crie uma região com características de semi-condutor p (figura A1). No encontro destes dois tipos de semicondutor, há a criação de uma região de depleção com o nivelamento dos respectivos níveis de Fermi. Com isto temos um canal para o fluxo de elétrons do meio do dispositivo. Perpendicularmente aos eletrodos S e D é colocado um terceiro chamado de Gate (comporta de elétrons, G.) Com a aplicação de uma ddp entre G e D, alteramos significativamente os níveis do semicondutor p e assim alteramos a amplitude e forma da zona de depleção da junção. Criamos de certa forma um estreitamento na passagem de elétrons vindo de S e indo para D. Variando então o potencial de G (V_G) podemos modular o sinal principal I_{SD} , o que é o objetivo principal de um transistor (figura A2).¹

Figura A1: Representação esquemática de um transistor FET de Si típico.

Dependendo dos materiais empregados, dimensões e geometria do arranjo, é possível alterar as propriedades do FET significativamente, por esta razão os fabricantes emitem o que chamam de curvas típicas (figura A3). Estas curvas apresentam as respostas em termos de corrente de dreno (I_{SD}), frente a potenciais entre a fonte e o dreno, (V_{SD}) em vários potenciais de comporta (V_{GS} ou simplesmente V_G).

Figura A2: Configuração elétrica para a obtenção de curvas típicas de um transistor FET em dois potenciais V_G diferentes.

Os potenciais V_G alteram o fluxo de elétrons em I_{SD} e a amplitude desta alteração depende diretamente deste potencial.

¹ S.M.Sze : "Physics of semiconductor devices." Ed. Willey, New York, 2ª edição 1981.

Figura A3: Curvas típicas de um transistor FET comum.

Outro Parâmetro importante, é o tempo de resposta do dispositivo. Em outras palavras, o tempo que ele leva para que o efeito de campo seja sentido. Se quisermos utilizar correntes alternadas, precisamos deste parâmetro para estimar as frequências limites de operação do dispositivo.²

Existem infinitas variantes dos FETs feitos com semicondutores convencionais como por exemplo MOSFET (feito com óxido metálico), JFET (FET de junção) MESFET, MISFET, IGFET, HEXFET etc... A maior parte dos transístores dos atuais circuitos integrados são do tipo FET, pela sua eficiência e facilidade de construção.

Wrighton e colaboradores foram uns dos pioneiros na fabricação de ChemFETS, ou seja dispositivos químicos capazes de reproduzir o comportamento elétrico de um transístor FET³. Os primeiros ChemFETS consistiam em um duplo eletrodo de trabalho (dois eletrodos paralelos W1 e W2), recoberto com material eletroativo, no caso poli(pirrol), de maneira que o polímero cubra os dois eletrodos. Este eletrodo de trabalho era colocado em uma célula eletroquímica com um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

² Mello H.A., Intrator E.: “Dispositivos semicondutores”, Livros técnicos e científicos S.A., 2ª ed. 1977

³ White, H. S., G. P. Kittlesen, et al.. (1984) J. Am. Chem. Soc. **106**: 5375-5377.

Figura A4: Representação esquemática de um ChemFet desenvolvido por Wrighton e cols. em 1984.

Ao aplicarmos um potencial entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, suficiente para oxidar o polímero e torná-lo condutor, é possível observar uma corrente surgindo entre W1 e W2 frente a uma ddp constante. Aumentando ou diminuindo o grau de dopagem do polímero por intermédio do potenciostato, observamos uma variação na condutividade do mesmo e consequentemente uma variação de I_{W1W2} . Desta maneira é possível modular a resistência do polímero de maneira indireta e atuar no sinal elétrico entre os eletrodos de trabalho (figura A5). A eliminação de eletrólito e de célula eletroquímica, o que simplificaria muito a construção destes dispositivos ainda constitui um desafio para a obtenção de dispositivos de estado sólido com relativa eficiência.

Figura A5: Curvas típicas de um ChemFet de poli(pirrol).

Seguindo este modelo com várias alterações, foram surgindo na literatura diversos modelos de ChemFET, inclusive os de estado³ sólido. Estes dispositivos são sem dúvida a alternativa para o silício em um futuro próximo, por razões essencialmente econômicas, visto que a produção de transístores FET orgânicos (OFETs) é infinitas vezes mais barata que a dos transístores tradicionais. Estes OFETs não necessitam de monocristais de Si ou Ge nem de tratamentos a altas temperaturas, como os atuais transístores^{4,5,6,7,8,9,10}.

⁴ Graeff, C. F. O., R. K. Onmori, et al. (1999). Synth. Met. 105: 151-153.

⁵ Horowitz, G., R. Hajlaoui, et al. (1999). Synth. Met. 101: 401-404.

⁶ Hu, W., Y. Liu, et al. (1999). Synth. Met. 104: 19-26.

⁷ Kudo, K., D. X. Wang, et al. (2000). Synth. Met. 111-112: 11-14.

⁸ Roth, S., S. Blumentritt, et al. (1998). Synth. Met. 94: 105-110.

⁹ Sirringhaus, H., P. J. Brown, et al. (2000). Synth. Met. 111-112: 129-132.

¹⁰ Taylor, D. M., H. L. Gomes, et al. (1991). J.Phys. D: Appl. Phys. 24: 2032-2038.

APÊNDICE B: ATIVIDADES PARALELAS

Como foi anunciado na apresentação da tese, apresentaremos aqui alguns outros tópicos abordados durante o período de doutoramento, ilustrados com cópias de artigos no CD-ROM da contra-capa da tese.

- Eletroquímica do VXG.

Durante os vários anos que estudamos o VXG, tivemos a oportunidade de observar algumas incoerências na literatura no que diz respeito às suas propriedades eletroquímicas. Os voltamogramas das matrizes nunca eram iguais nos trabalhos publicados. Este fato nos levou a estudar o efeito da idade dos géis na resposta eletroquímica do VXG (vide introdução) e da pré-inserção de eletrólito na matriz antes de sua utilização em eletroquímica. Deste trabalho resultaram dois artigos importantes para quem quer que trabalhe com a eletroquímica dos xerogéis de vanádio. [132, 241]

- Investigação sobre a eletroquímica dos eletrodos modificados com macrocíclicos empilhados.

A química de macrocíclicos como as porfirinas e ftalocianinas é bastante conhecida, sendo possível hoje em dia sintetizar uma grande variedade de moléculas com as mais diversas características. Assim podemos obter em particular, anéis com grupos periféricos carregados catiônicos ou aniônicos. A união de anéis porfirínicos de carga alternada forma, sobre superfícies, agregados supramoleculares extremamente regulares, na forma de filmes de espessura controlável ao nível nanométrico como mostra a microscopia de força atômica. Estes filmes automontados formam estruturas colunares perpendiculares às superfícies que as suportam, por meio do “stacking” ou empilhamento dos orbitais pi dos anéis além das interações eletrostáticas entre grupos carregados periféricos como mostra o esquema B1.

Esquema B1: Representação simplificada de um agregado de macrocíclicos empilhados eletrostaticamente . Os números da figura são explicados no texto.

O esquema representa de forma sucinta 4 tipos de transporte de carga através destas estruturas auto-montadas designadas pelos números 1 a 4. A primeira, é a transferência vetorial de elétrons dos grupos periféricos para o centro dos anéis, a segunda é o “hopping” redox entre grupos periféricos adjacentes, a terceira é via “hopping” entre os íons metálicos centrais e a quarta é realizada pelo sistema pi estendido. Controlando o estado de oxidação global do sistemas, podemos fazer com que uma ou mais formas de condução prevaleça sobre as outras, sendo assim possível controlar o tipo de condutividade e o mecanismo envolvido no transporte de carga nestes materiais. A espectroscopia de impedância eletroquímica é a melhor ferramenta à nossa disposição para investigarmos os mecanismos de condução em agregados deste tipo e nos forneceu resultados importantes, aliada a outras técnicas, sobre agregados de profirinas e porfirazinas, mostrando que possuem mecanismos totalmente diferentes de condução [12].

- Eletroquímica de polímeros contendo enxofre

Outro tipo de macromolécula, um polímero desta vez, que vem ganhando interesse é o poli(4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina), polímero (figura B3) formado da oxidação dos grupos R-SH para a formação de pontes dissulfeto na 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina, representada na fig. B2.

Figura B2: A 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina

Figura B3: O poli(4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina) formada por ligações dissulfeto.

O poli(4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina), fig. B3, assim como a maior parte dos polímeros com enxofre estudados por Oyama et al. é interessante do ponto de vista de dispositivos por três motivos principais: O primeiro deles é que é um polímero que contém enxofre, logo tem grande afinidade por superfícies de ouro e platina, o que o torna um bom “conector” com contatos elétricos. O segundo motivo é que a reação de formação das ligações dissulfeto é reversível, como mostra a Equação 1, sendo possível montar e desmontar a cadeia polimérica com energia elétrica. Esta reação também é viável com tiolatos de Li^+ , o que torna este tipo de polímero um acumulador de carga.

Equação 1: Formação reversível das ligações dissulfeto.

Esta particularidade dos polímero contendo enxofre já é explorada na indústria de baterias recarregáveis, onde associado a polímeros condutores ou eletrólitos sólidos, forma os catodos das baterias de lítio. A função dos polímeros condutores aí é garantir um mínimo de

condutividade elétrica no catodo já que os polímeros de enxofre empregados em baterias conduzem muito pouco .

O terceiro ponto de interesse é que estes polímeros contém uma quantidade enorme de átomos de nitrogênio sob a forma de amins primárias e nos anéis heterocíclicos. Isto faz com que cada mero se torne um ligante para complexos metálicos em potencial. Uma vez que ligamos complexos às cadeias poliméricas, criamos ionômeros carregados, isto é um polímero condutor do tipo redox. A eletrodeposição deste polímero sobre eletrodos de ouro é muito simples, podendo ser levada a cabo em acetonitrila por voltametria cíclica como mostra a fig. B4. A crescente onda anódica indica a formação de um filme razoavelmente condutor, pela oxidação de grupos SH do monômero. A síntese de complexos metálicos de Ru, Fe, Cu, e Co, com estes ligantes contendo enxofre é viável e gera compostos muito interessantes como modificadores de eletrodos, como por exemplo o $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{tmbipy})]^{2+}$, onde tmbipy=4,4'-di(mercaptometiltio)-2,2'-bipiridina. Estes complexos geram filmes bastante homogêneos sobre eletrodos de ouro [24, 218].

Figura B4: Eletrodeposição por voltametria cíclica de 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina em acetonitrila (sat.) + LiClO_4 0,1 mol.dm³, sobre disco de ouro.(Ø=3mm)

Dois trabalhos foram publicados abordando estas características e um terceiro está em preparação.

- Química das BVs.

Por serem inéditas as BVs, todo o trabalho de síntese e caracterização além de sua utilização como eletrodo de pré-concentração foi reportado em dois artigos que já foram citados na introdução desta tese [242, 243].

- Poli(pirróis) ancorados

Estamos desenvolvendo também um trabalho envolvendo a eletrossíntese de poli(pirrol-co-3 e 4 pirrol-ilmetilpiridinas) em diversas composições. A 3 e 4 pirrol-ilmetilpiridina, são pirróis modificados que apresentam uma piridina disponível para coordenação com complexos metálicos. A síntese de poli(pirrol-ilmetilpiridinas) puras revela forte impedimentos estéricos pelas suas estruturas. A inserção de pirrol nas cadeias gera copolímeros menos impedidos, consequentemente mais aptos à coordenação de espécies grandes como por exemplo clusteres trigonais de Ru para fins eletro-catalíticos.

Figura B5: A 3-pirrol-ilmetil-piridinas (a) e a 4-pirrol-ilmetil-piridinas (b).

Bibliografia

1. S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Willey & sons, New York, 1981.
2. H. D. Abruña, Electrochemical interfaces, VCH, New York, 1991.
3. J.-M. Lehn, Supramolecular chemistry, concepts e perspectives., VCH, Weinheim, 1995.
4. H. S. White, G. P. Kittlesen, e M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 106:5375 (1984).
5. I. C. Jeon e F. C. Anson, Anal.Chem. 64:2021 (1992).
6. P. J. Kinlen, V. Menon, e Y. W. Ding, Journal of the Electrochemical Society 146:3690 (1999).
7. H. Morgan e D. M. Taylor, Appl. Phys. Lett. 64:1330 (1994).
8. P. Cox, Chem. in Britain:44 (1997).
9. B. Lacaze, L'Usine Nouvelle:64 (1997).
10. H. E. Toma e K. Araki, Coord. Chem. Rev. 196:307 (2000).
11. T. M. Swager, Acc. Chem. Res. 31:201 (1998).
12. M. M. Toyama, G. J. F. Demets, K. Araki, e H. E. Toma, Electrochem. Commun. 2:749 (2000).
13. J. A. Bard, Integrated chemical systems, a chemical approach to nanotechnology, John Willey & sons, New York, 1994.
14. D. J. Maia, S. D. Neves, O. L. Alves, e M. A. De Paoli, Synth. Met. 102:1153 (1999).
15. C. E. D. Chidsey e R. C. Murray, Science 231:25 (1986).
16. J. A. Rogers, Z. Bao, M. Meier, A. Dodabalapur, O. J. A. Schueller, e G. M. Whitesides, Synth. Met. 115:5 (2000).
17. H. E. Toma, An. Acad. Bras. Ci. 72:5 (2000).
18. S. Nespurek e J. Sworakowski, IEEE Engineering in Medicine and Biology Fev/Março:45 (1994).
19. S. Roth, S. Blumentritt, M. Burghard, E. Cammi, D. Carroll, S. Curran, G. Düsberg, K. Liu, J. Muster, G. Philipp, e T. Rabenau, Synth. Met. 94:105 (1998).
20. T. Nagaoka, H. Nakao, T. Suyama, e K. Ogura, Anal. Chem. 69:1030 (1997).

21. E. Shouji, H. Matsui, e N. Oyama, J. Electroanal. Chem. 417:17 (1996).
22. N. Oyama, T. Tatsuma, e T. Sotomura, J. of Power Sources 68:135 (1997).
23. J. M. Pope, T. Sato, E. Shoji, D. A. Buttry, T. Sotomura, e N. Oyama, J. of Power Sources 68:739 (1997).
24. G. J. F. Demets, H. E. Toma, M. C. R. de Castro, e C. L. Donnici, J. Chem. Research (S):110 (2001).
25. T. J. Marks, Science 22:881 (1985).
26. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, e W. Y. Lee, J. Electroanal. Chem. 129:115 (1981).
27. Diaz e Bargon, in Handbook of conducting polymers, Vol. 2, 1992, p. 82.
28. M. A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, e B. Scrosati, Electrochimica Acta 7:35 (1990).
29. M. A. De Paoli, S. Panero, S. Paserini, e B. Scrosati, Adv. Mat. Commun. 2:480 (1990).
30. M. S. Passos, M. A. Queiros, T. L. Gall, S. K. Ibrahim, e C. J. Pickett, J. Electroanal. Chem. 435:189 (1997).
31. G. Appel, D. Schmeisser, J. Bauer, M. Bauer, H. J. Egelhaaf, e D. Oelkrug, Synth. Met. 99:69 (1999).
32. J. M. L. Arcos, L. Rodriguez, e M. Roteta, Nuclear instr. & methods in phy. res. 5:312 (1992).
33. M. G. Kanatzidis, Chem. Eng. News 68:491 (1990).
34. A. G. Macdiarmid, Synth. Met. 21:79 (1987).
35. A. Macdiarmid, J. Chiang, A. Richter, e A. Epstein, Synth. Met. 18:285 (1987).
36. M. Delvaux, J. Duchet, P.-Y. Stavaux, R. Legras, e S. Demoustier-Champagne, Synth. Met. 113:275 (2000).
37. S. Roberts e G. Ondrey, Chem. Eng.:44 (1996).
38. K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, e T. Yoshida, Synth. Met. 18:365 (1987).
39. D. Bloor e A. Monkman, Synth. Met. 21:175 (1987).
40. H. P. Oliveira, F. J. Anaissi, e H. E. Toma, Mat. Res. Bull. 33:1783 (1998).
41. H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. A. Brunello, e E. M. Guerra, J. of non-crystalline solids 273:193 (2000).
42. H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. L. P. S. Zanta, A. C. Galina, e P. J. Gonçalves, J. Mater. Chem. 10:371 (2000).
43. B. Jelle, G. Hagen, e R. Odegård, Electrochim. Acta 37:1377 (1992).

44. S. I. C. de Torresi, *Electrochimica Acta* 40:1101 (1995).
45. C. O. Oriakhi e M. M. Lerner, *Mat. Res. Bull.* 30:723 (1995).
46. M. Huang, S. Shan, C. Yuan, Y. Li, e Q. Wang, *Zeolites* 10:772 (1990).
47. D. Wohrle e D. Meissner, *Adv. Mater.* 3:129 (1991).
48. A. F. Nogueira e M. A. De Paoli, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61:135 (2000).
49. A. F. Nogueira, N. Alonso-Vante, e M. A. De Paoli, *Synth. Met.* 105:23 (1999).
50. S. das Neves, C. N. P. da Fonseca, e M. A. De Paoli, *Synth. Met.* 89:167 (1997).
51. W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Girotto, M. C. Gallazzi, e M. A. De Paoli, *Synth. Met.* 108:151 (2000).
52. D. Gust, T. A. Moore, e A. L. Moore, *IEEE Engineering in medicine and biology* Feb/March:58 (1994).
53. F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, e J. C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* 148:299 (1983).
54. W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M. C. Gallazzi, e M. A. De Paoli, *Electrochimica Acta* 44:1965 (1999).
55. J. C. Lacroix, K. K. Kanazawa, e A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.* 136:1308 (1989).
56. P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky, e R. Rose, *Solid State Ionics* 28-30:1722 (1988).
57. J. Scarmino, A. Lourenço, e A. Gorenstein, *Thin solid films* 302:66 (1997).
58. W. A. Gazotti, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, M. A. De Paoli, e A. M. Fishera, *Synth. Met.* 90:31 (1997).
59. Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, e O. Inganas, *Synth. Met.* 113:103 (2000).
60. R. B. Fletcher, D. G. Lidsey, D. D. C. Bradley, S. Walker, M. Inbasekaran, e E. P. Woo, *Synth. Met.* 111-112:151 (2000).
61. N. Tessler, D. J. Pinner, V. Cleave, P. K. H. Ho, R. H. Friend, G. Yahiolglu, P. L. Barny, J. Gray, M. de Souza, e G. Rumbles, *Synth. Met.* 115:57 (2000).
62. K. Chondroudís e D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* 11:3028 (1999).
63. A. Edwards, S. Blumstengel, I. Sokolik, H. Yun, Y. Okamoto, e R. Dorsinville, *Synth. Met.* 84:639 (1997).
64. G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. B. Bourguiga, e H. Hajlaoui, *Synth. Met.* 101:401 (1999).
65. W. Hu, Y. Liu, Y. Xu, S. Liu, S. Zhou, e D. Zhu, *Synth. Met.* 104:19 (1999).

66. K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, e H. Suzuki, *Chemistry Lett. Chem.Soc. Jpn*:489 (1984).
67. H. Yanagi, K. Tsukatani, H. Yamaguchi, M. Ashida, D. Schlettwein, e D. Wöhrle, *J. Electrochem. Soc.* 140:1942 (1993).
68. R. Dobay, G. Harsanyi, e C. Visy, *Electroanalysis* 11:804 (1999).
69. D. Ellis, M. Zakin, L. Bernstein, e M. F. Rubner, *Anal. Chem.* 68:817 (1996).
70. J. W. Grate, M. Klusty, R. Barger, e A. W. Snow, *Anal. Chem.* 62:1927 (1990).
71. M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, e T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 117:9842 (1995).
72. I. Turyan e D. Mandler, *Anal. Chem.* 65:2089 (1993).
73. J. Wang, G. D. Rayson, Z. Lu, e H. Wu, *Anal. Chem.* 62:1924 (1990).
74. C. L. d. Armentia, C. Sampedro, M. A. Goicolea, Z. G. d. Balugera, E. Rodríguez, e R. J. Barrio, *Electroanalysis* 11:1222 (1999).
75. K. Kamata, T. Suzuki, T. Kawai, e T. Iyoda, *J. Electroanal. Chem.* 473:145 (1999).
76. Z. Liu, O. Niwa, R. Kurita, e T. Horiushi, *Anal. Chem.* 72:1315 (2000).
77. S. X. Guo e S. B. Khoo, *Electroanalysis* 11:891 (1999).
78. S. M. Hendrickson, M. Krejcek, e C. M. Elliott, *Anal. Chem.* 69:718 (1997).
79. G. Arai, S. Takahashi, e I. Yasumori, *J. Electroanal. Chem.* 410:173 (1996).
80. R. Garjonyte e A. Malinauskas, *Sensors and Actuators B* 63:122 (2000).
81. F. Garnier, H. Korri-Youssoufi, P. Srivastava, e B. Mandrand, *Synth. Met.* 100:89 (1999).
82. A. Senillou, N. Jaffrezic, C. Martelet, e S. Cosnier, *Anal. Chim. Acta* 401:117 (1999).
83. M. Yasuzawa e A. Kunugi, *Electrochem. Commun.* 1:459 (1999).
84. A. P. Doherty, R. J. Forster, M. R. Smyth, e J. G. Vos, *Anal. Chem.* 64:572 (1992).
85. C. Coutanceau, A. E. Hourch, P. Crouigneau, J. M. Leger, e C. Lamy, *Electrochimica Acta* 40:2739 (1995).
86. C. Coutanceau, A. Rakotondrainibe, P. Crouigneau, J. M. Léger, e C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 386:173 (1995).
87. R. C. Murray, A. G. Ewing, e R. A. Durst, *Anal. Chem.* 59:379 (1987).
88. B. R. Saunders, K. S. Murray, R. J. Fleming, e D. G. McCulloch, *Synth. Met.* 69:363 (1995).

89. D. Schlettwein, M. Kaneko, A. Yamada, D. Wöhrle, e N. I. Jaeger, *J. Phys. Chem.* 95:1748 (1991).
90. J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan, C. J. Brennan, e I. W. Hunter, *Synth. Met.* 105:61 (1999).
91. A. S. Hutchison, T. W. Lewis, S. E. Moulton, G. M. Spinks, e G. G. Wallace, *Synth. Met.* 113:121 (2000).
92. P. Barta, J. Sanetra, P. Grybos, S. Niziol, e M. Trznadel, *Synth. Met.* 94:115 (1998).
93. T. Johansson, W. Mammo, M. R. Andersson, e O. Inganäs, *Chem. Mater.* 11:3133 (1999).
94. M. Adami, P. Faraci, M. K. Ram, e C. Nicolini, Hipertexto:<http://foresight.org/conference/MNT05/Papers/Nicolini4/index.html>: 1 (1999).
95. J. Bruinink, C. G. Kregting, e J. J. Ponjeé, *J. electrochem. Soc.* 124:1854 (1977).
96. K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, e K. Tanaka, *Synth. Met.* 111-112:11 (2000).
97. H. Kobayashi, S. Kanbe, S. Seki, H. Kigchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C. R. Towns, J. H. Burroughes, e R. H. Friend, *Synth. Met.* 111-112:125 (2000).
98. G. P. Kittelsen, H. S. White, e M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106:7389 (1984).
99. M. D. P. T. Sotomayor, M. A. De Paoli, e W. A. de Oliveira, *Anal. Chim. Acta* 353:275 (1997).
100. W. J. Albery, Z. Chen, B. R. Horrocks, A. R. Mount, P. J. Wilson, D. Bloor, A. T. Monkman, e C. M. Elliott, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88:247 (1989).
101. A. J. Bard, *J. of Chem. Edu.* 60:302 (1983).
102. A. P. Brown e F. C. Anson, *Analytical Chemistry* 49 (1977).
103. H. Morgan, D. M. Taylor, H. Fukushima, e C. D'Silva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 235:121 (1993).
104. K. Araki, M. J. Wagner, e M. S. Wrighton, *Langmuir* 12:5393 (1996).
105. K. Araki, L. Angnes, e H. E. Toma, *Adv. Mat. Commun.* 7:554 (1995).
106. H. D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.* 86:135 (1988).
107. F. M. Matsumoto, Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1995).

108. P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, G. Zacler, e G. Lecayon, J. Electroanal. Chem. 470:14 (1999).
109. N. Baute, L. Martinot, e R. Jérôme, J. Electroanal. Chem. 472:83 (1999).
110. F. Beck, Electrochimica Acta 33:839 (1988).
111. A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, e C. Chevrot, Synth. Met. 93:33 (1998).
112. M. J. González-Tejera, I. C. Ramiro, e I. Hernández-Fuentes, Electrochimica Acta 45:1973 (2000).
113. Y. Degani e A. Heller, J. Am. Chem. Soc. 111:2357 (1989).
114. M. Lira-Cantú e P. Gómez-Romero, J. Electrochem. Soc. 146:2029 (1999).
115. M. Lira-Cantú e P. Gómez-Romero, J. of Solid State Chem. 147:601 (1999).
116. M. Lira-Cantú e P. Gómez-Romero, Chem. Mater. 10:698 (1998).
117. Z. Shi, L. Zhang, G. Zhu, G. Yang, J. Hua, H. Ding, e S. Feng, Chem. Mater. 11:3565 (1999).
118. H. Nakajima e G. E. Matsubayashi, J. Mater. Chem. 5:105 (1995).
119. P. Gómez-Romero e M. Lira-Cantú, Adv. Mater. 9:144 (1997).
120. M. Hepel, J. Electrochem. Soc. 145:124 (1998).
121. A. Zouaoui, O. Stephan, M. Carrier, e J. C. Moutet, J. Electroanal. Chem. 474:113 (1999).
122. A. B. Gonçalves, A. S. Mangrich, e A. J. G. Zarbin, Synth. Met. 114:119 (2000).
123. D. J. Maia, O. L. Alves, e M. A. De Paoli, Synth. Met. 90:37 (1997).
124. A. Galembeck e O. L. Alves, Synth. Met. 84:151 (1997).
125. A. J. G. Zarbin, M. A. De Paoli, e O. L. Alves, Synth. Met. 84:107 (1997).
126. A. J. G. Zarbin, D. J. Maia, M. A. De Paoli, e O. L. Alves, Synth. Met. 102:1277 (1999).
127. A. J. G. Zarbin, M. A. De Paoli, e O. L. Alves, Synth. Met. 99:227 (1999).
128. T. Ohtsuka, T. Wakabayashi, e H. Einaga, Synth. Met. 79:235 (1996).
129. I. F. Gimenez e O. L. Alves, J. Braz. Chem. Soc. 10:167 (1999).
130. B. J. Feldman, P. Burgmayer, e R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 107:872 (1985).
131. V. Vivier, J. Farcy, e J. P. Pereira-Ramos, Electrochimica Acta 44:831 (1998).
132. F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, e H. E. Toma, Electrochem. Commun. 1:332 (1999).
133. J. Dai, S. F. Y. Li, Z. Gao, e K. S. Siow, Chem. Mater. 11:3086 (1999).

134. M. D. Levi, L. Zhonghua, Y. Gofer, Y. Cohen, Y. Cohen, D. Aurbach, E. Vieil, e J. Seroase, *J. Electroanal. Chem.* 479:12 (1999).
135. S. Kuwabata, S. Masui, H. Tomiyori, e H. Yoneyama, *Electrochimica Acta* 46:91 (2000).
136. J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, e J. H. Harding, *Chem. Mater.* 11:1990 (1999).
137. M. G. Kanatzidis, C. C. Wu, M. O. Marcy, e C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* 111:**4139** (1989).
138. M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, H. O. Marcy, D. C. DeGroot, e C. R. Kannewurf, *Chem. Mater.* 2:222 (1990).
139. C. G. Wu, M. G. Kanatzidis, H. O. Marcy, D. C. DeGroot, e C. R. Kannewurf, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61:969 (1989).
140. Y. J. Liu, J. L. Schindler, D. C. DeGroot, C. R. Kannewurf, W. Hirpo, e M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 8:525 (1996).
141. H. P. Wong, B. C. Dave, F. Leroux, J. Harreld, B. Dunn, e L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 8:1019 (1998).
142. B. Nordén e E. Krutmeijer, Hipertexto: www.kva.se The Royal Swedish Academy Of Sciences. 2000 (2000).
143. O. Inganas e I. Lundström, *Synth. Met.* 21:13 (1987).
144. R. A. Zoppi e M. A. De Paoli, *Quimica Nova* 16:560 (1993).
145. J. L. Rivail, *Éléments de Chimie Quantique*, Interéditeurs e CNRS editions, Paris, 1994.
146. J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, e R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* 105:6555 (1983).
147. G. Brocks e A. Tol, *Synth. Met.* 101:516 (1999).
148. I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos, e J. L. Brédas, *Chemical Physical Letters* 317:444 (2000).
149. A. Michalska, A. Ivaska, e A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 69:4060 (1997).
150. J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, e J. L. Brédas, *Synth. Met.* 101:492 (1999).
151. I. W. Kim, J. Y. Lee, e H. Lee, *Synth. Met.* 78:177 (1996).
152. T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 29:857 (1990).
153. C. W. Spangler e K. O. Havelka, *New J. Chem.* 15:125 (1991).

154. J. J. García-Jareño, J. J. Navarro, A. F. Roig, H. Scholl, e F. Vicente, *Electrochimica Acta* 40:1113 (1994).
155. J. J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, e F. Vicente, *Electrochimica Acta* 41:835 (1995).
156. F. M. Matsumoto, M. L. A. Temperini, e H. E. Toma, *Electrochimica Acta* 39:385 (1994).
157. W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover inc., New York, 1979.
158. M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1996.
159. J. Livage, M. Henry, e C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* 18:259 (1989).
160. M. Angelopoulos, A. Ray, A. Macdiarmid, e A. Epstein, *Synth. Met.* 21:21 (1987).
161. P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, e M. Lira-Cantú, *Solid State Ionics* 101-103:875 (1997).
162. C. F. O. Graeff, R. K. Onmori, F. E. G. Guimaraes, e R. M. Faria, *Synth. Met.* 105:151 (1999).
163. H. H. Javadi, M. Angelopoulos, A. Macdiarmid, e A. J. Epstein, *Synth. Met.* 26:1 (1988).
164. T. Komura, K. Mori, T. Yamagushi, e K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73:19 (2000).
165. H. Okamoto, Y. Ando, e T. Kotaka, *Synth. Met.* 96:7 (1998).
166. M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi, e M. Tsuji, *Synth. Met.* 18:347 (1987).
167. H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R. S. Srinivasa, R. Lal, e A. Q. Contractor, *Anal. Chem.* 68:779 (1996).
168. S.I.C. de Torresi, S. L. d. A. Maranhão, e R. M. Torresi, *Synth. Met.* 101:797 (1999).
169. B. Wang, J. Tang, e F. Wang, *Synth. Met.* 18:323 (1987).
170. F. Zuo, M. Angelopolous, A. G. MacDiarmid, e A. J. Epstein, *Physical Review B* 36:3475 (1987).
171. N. S. Sariciftci e H. Kuzmany, *Synth. Met.* 21:157 (1987).
172. P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, e J. J. Verbist, *Synth. Met.* 21:181 (1987).
173. F. A. Viva, E. M. Andrade, F. V. Molina, e M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem* 471:180 (1999).

174. S. L. d. A. Maranhão e R. M. Torresi, J. Electrochem. Soc. 146:4179 (1999).
175. Z. Mekhalif, J. Delhalle, P. Lang, F. Garnier, e R. Caudano, J. Electrochem. Soc. 146:2913 (1999).
176. L. Micaroni e M. A. De Paoli, Solar Energy Materials and Solar Cells 43:79 (1996).
177. L. Micaroni, C. N. P. da Foseca, F. Decker, e M. A. De Paoli, Solar Energy Materials & Solar Cells 60:27 (2000).
178. R. D. McCullough e R. D. Lowe, J. Chem. Soc. Commun.:70 (1992).
179. S. Akoudad e J. Roncali, Synth. Met. 93:111 (1998).
180. N. Sakmeche, J. J. Aaron, S. Aeiyaeh, e P. C. Lacaze, Electrochimica Acta 45:1921 (2000).
181. X. Hu, G. Wang, e T. K. S. Wong, Synth. Met. 106:145 (1999).
182. F. Mohammad, Synth. Met. 99:149 (1999).
183. P. A. Christensen e A. Hamnett, Electrochimica Acta 36:1263 (1991).
184. C. C. Hsueh e A. Brajter-Toth, Anal. Chem. 66:2458 (1994).
185. B. Geffroy, L. Breivik, H. Kauppinen, L. Liszkay, e M. F. Barthe, Synth. Met. 101:383 (1999).
186. M. Yurtsever e E. Yurtsever, Synth. Met. 98:221 (1999).
187. A. Yfantis, G. Appel, D. Schmeisser, e D. Yfantis, Synth. Met. 106:187 (1999).
188. K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clarke, e G. B. Street, J. Chem. Phys. 79:4774 (1983).
189. G. B. Street, em Handbook of conducting polymers, Vol. 2, 1992, p. 266.
190. G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzari, e K. J. Wynne, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 118:137 (1985).
191. P. Pfluger, M. Krounbi, e G. B. Street, J. Chem. Phys. 78:3212 (1983).
192. G. B. Street, T. C. Clarke, M. Kounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, e G. weiser, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 83:253 (1982).
193. E. M. Genies, G. Bidan, e A. F. Diaz, J. Electroanal. Chem. 149:101 (1983).
194. M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, e J. M. Pernaut, J. Braz. Chem. Soc. 1:50 (1990).
195. S.I.C. de Torresi, R. M. Torresi, e E. R. Gonzalez, Synth. Met. 101:800 (1999).
196. W. Zhang e S. Dong, Electrochimica Acta 38:441 (1993).
197. L. F. Warren e D. P. Anderson, J. Electrochem. Soc. 134:101 (1987).
198. R. Turcu, M. Brie, G. Leising, e A. Niko, Synth. Met. 100:217 (1999).
199. G. C. Teare e N. M. Ratcliffe, J. Mater. Chem. 6:301 (1996).

200. A. Kaynak, *Mat. Res. Bull.* **32**:271 (1997).
201. J. Duchet, R. Legras, e S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* **98**:113 (1998).
202. D. Fermin e B. R. Sharifker, *J. Electroanal. Chem.* **365**:35 (1992).
203. E. W. Tsai, G. W. Jang, e K. Rajeshwar, *J. Chem. Soc. Commun.*:1776 (1987).
204. J. Bosch, D. Mauleón, M. Feliz, e R. Granados, *J. Org. Chem.* **48**:4836 (1983).
205. M. Iwaku, T. Haseba, T. Tatsuma, e N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.* **442**:27 (1998).
206. S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F. P. Montforts, e M. Wedel, *J. Electroanal. Chem.* **488**:83 (2000).
207. S. Cosnier, A. Deronzier, e J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* **193**:193 (1985).
208. S. Cosnier, A. Deronzier, e J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem.* **285**:133 (1990).
209. S. Cosnier, A. Deronzier, e A. Liobet, *J. Electroanal. Chem.* **280** (1990).
210. S. Cosnier e H. Gunther, *J. Electroanal. Chem.* **315**:307 (1991).
211. S. Cosnier, M. Stoytcheva, A. Senillou, H. Perrot, R. P. M. Furriel, e F. Leone, *Anal. Chem.* **71**:3692 (1999).
212. A. Deronzier e J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* **147**:339 (1996).
213. C. Mangeney, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Jouini, A. Adenier, e P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **108**:237 (2000).
214. A. J. Downard, N. A. Surridge, S. Gould, T. J. Meyer, A. Deronzier, e J. C. Moutet, *J. Phys. Chem.* **94**:6754 (1990).
215. D. Akashi, H. Kido, Y. Sasaki, e T. Ito, *Chem.Soc. Jpn., Chem. Lett.* **1992**:143 (1992).
216. A. E. Hourch, A. Rakotondrainibe, B. Beden, P. Crouigneau, J. M. Léger, C. Lamy, A. A. Tanaka, e E. R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* **39**:889 (1994).
217. V. Vijayanathan, S. Venkatachalan, e V. N. Krishnamurthy, *Synth. Met.* **114**:273 (2000).
218. H. E. Toma, R. M. Serrasqueiro, R. C. Rocha, G. J. F. Demets, H. Winnischofer, K. Araki, P. E. A. Ribeiro, e C. L. Donnici, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **135**:185 (2000).
219. V. Castelvetro, A. Colligiani, F. Ciardelli, G. Ruggeriand, e M. Giordano, *New Polymeric Mat* **2**:93 (1990).
220. M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi, e J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**:265 (1982).

221. G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, A. Geri, A. Berlin, e R. Campesato, *Electrochimica Acta* 44:4781 (1999).
222. S. C. Paulson e N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.* 470:166 (1999).
223. C. Yang e S. Dong, *Electroanalysis* 10:173 (1998).
224. U. Geissler, M. L. Hallensleben, e N. Rohde, *Synth. Met.* 84:173 (1997).
225. J. P. Ferraris, R. G. Andrus, R. Wiser-Halladay, e D. C. Hrnecir, *New polym. Mat.* 2:41 (1990).
226. E. Kalaycioglu, L. Toppare, e Y. Yagci, *Synth. Met.* 108:1 (2000).
227. B. Sari e M. Talu, *Synth. Met.* 94:221 (1998).
228. W. Su e J. O. Iroh, *Synth. Met.* 114:225 (2000).
229. E. L. Tassi e M. A. De Paoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2 (1990).
230. P. H. Aubert, A. Neudeck, L. Dunsch, P. Audebert, P. Capdevielle, e M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.* 470:77 (1999).
231. M. Can, K. Pekmez, N. Pekmez, e A. Yildiz, *Synth. Met.* 104:9 (1999).
232. E. Dalas, S. Sakkopoulos, e E. Vitoratos, *Synth. Met.* 114:365 (2000).
233. C. Jérôme, D. Labaye, I. Bodart, e R. Jérôme, *Synth. Met.* 101:3 (1999).
234. M. Schindler, F. C. Hawthorne, e W. H. Baur, *Chem. Mater.* 12:1248 (2000).
235. M. Witko, R. Tokarz, e J. Haber, *App. Cat. A: General* 157:23 (1997).
236. J. Haber, M. Witko, e R. Tokarz, *App. Cat. A: General* 157:3 (1997).
237. J. Livage, *Solid State Ionics* 86-88:935 (1996).
238. T. Yao, Y. Oka, e N. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.* 27:669 (1992).
239. T. Yao e Y. Oka, *Solid State Ionics* 96:127 (1997).
240. R. M. Torresi, S.I.C. de Torresi, e E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 461:161 (1999).
241. F. J. Anaissi, G. J.-F. Demets, E. B. Alvarez, M. J. Politi, e H. E. Toma, *Electrochimica Acta* 47:441 (2001).
242. F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, H. E. Toma, e A. C. V. Coelho, *J. Electroanal. Chem.* 464:48 (1999).
243. F. J. Anaissi, G. J.-F. Demets, H. E. Toma, S. Dovidauskas, e A. C. V. Coelho, *Mat. Res. Bull.* 36:289 (2001).
244. H. Goodman, *American Professional Pharmacist* 10:469 (1944).
245. B. E. Warren, *Phys. Rev.* 59:693 (1941).
246. H. P. Oliveira, Tese de doutoramento IQ-USP São Paulo (1995).
247. F. J. Anaissi, Tese de doutoramento IQ-USP São Paulo, (2000)

248. C. Gharbi, J. Sanchez, J. Livage, L. Lemerle, L. Nejem, e J. Lefebvre, *Inorg. Chem.* 21:2758 (1982).
249. S. W. Keller e T. E. Mallouk, *J.Chem.Edu.* 70:855 (1993).
250. M. Saçak, U. Akbulut, e D. Batchelder, *Polymer* 39:4735 (1998).
251. B. Trémillon, *Électrochimie analytique et réactions en solution*, Masson, Paris, 1993.
252. Z. Ping, P. Friederspiel, A. Grünberger, e G. E. Nauer, *Synth. Met.* 84:837 (1997).
253. K. Kaneto, F. Uesugi, e K. Yoshino, *J. of the phys. Soc. Japan* 56:3703 (1987).
254. Y. Kim, C. Foster, J. Chiang, e A. J. Heeger, *Synth. Met.* 26:49 (1988).
255. M. E. G. Lyons, *Electroactive polymer electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1996.
256. P. Franck, R. M. K. Carlson, e K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* 25:470 (1986).
257. E. M. Serwicka, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*.:87 (1990).
258. F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, e M. Salmon, *Phys. Ver. Lett.* 55:118 (1985).
259. M. W. Anderson, M. L. Occelli, e S. L. Suib, *J. of Catalysis* 122:374 (1990).
260. J. C. Hutchison, R. Bissessur, e D. F. Shriver, *Chem. Mater.* 8:1597 (1996).
261. B. Faye, M. Mauzac, e J. P. Parneix, *Synth. Met.* 99:115 (1999).
262. H. L. Gomes e D. M. Taylor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 236:151 (1993).
263. D. M. Taylor, H. L. Gomes, A. E. Underhill, S. Edge, e P. I. Clemenson, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 24:2032 (1991).
264. D. M. Taylor e H. L. Gomes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28:2554 (1995).
265. J. M. Phelps e D. M. Taylor, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 26:1080 (1996).
266. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, e E. W. Meijer, *Synth. Met.* 111-112:129 (2000).
267. P. J. Brown, H. Sirringhaus, e R. H. Friend, *Synth. Met.* 101:557 (1999).
268. M. E. Nicho e H. Hu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63:423 (2000).
269. S. Ghosh, G. Bowmaker, R. P. Cooney, e J. M. Seakins, *Synth. Met.* 95:63 (1998).
270. Y.-C. Liu e B.-J. Hwang, *Synth. Met.* 113:203 (2000).
271. F. Moraes, H. Schaffer, M. Kobayashi, A. J. Heeger, e F. Wudl, *Physical Review B* 30:2948 (1984).

- 272. Y.-C. Liu, B.-J. Hwang, W.-J. Jian, e R. Santhanam, Thin Solid Films 374:85 (2000).
- 273. G. J. F. Demets, F. J. Anaissi, e H. E. Toma, Electrochimica Acta 46:547 (2000).

Súmula Curricular

Grégoire Jean-François Demets

Nascido em São Paulo S.P., a 12 de março de 1973, solteiro.

Email: gdemets@iq.usp.br

Educação:

Curso experimental bilingüe fundação Lycée Pasteur São Paulo S.P.

Brevet des collèges (1987) e Baccalauréat série D - Matemática e ciências da natureza.(1990-91) pela Académie de Poitiers, França.

Formação superior:

Universidade de São Paulo, São Paulo S.P.

Bacharel em Química. (1996)

Publicações:

1-Anaissi F. J., Demets G. J.-F. e Toma H. E., **"Modified Electrodes Based on Mixed Bentonite Vanadium(V) Oxide Xerogel"**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 464 (1999) 48-53.

2-Anaissi F. J., Demets G. J.-F. e Toma H. E., **"Electrochemical conditioning of vanadium(V) pentoxide xerogel films"**, Electrochemistry Communications 1: 8 (1999) 332-335.

3-Toma H.E., Serrasquero R.M., Rocha R.C., Demets G.J.-F., Winnischofer H., Araki K., Ribeiro P.E.A e Donnici C.L., **"Photophysical and photoelectrochemical properties of the bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dimethylthio-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complex"**, J. Photoch. Photobio. A 135: (2-3) (2000) 185-191.

4- Toyama M.M., Demets G.J.-F., Araki K., e Toma H.E., **"Highly conductive electrostatically assembled porphyrazine films"**, Electrochemistry communications 2: 11 (2000) 749-753.

5-Anaissi F.J., Demets G.J.-F., Dovidauskas S., Vieira A.C. e Toma H.E., **"Characterization and properties of mixed bentonite-Vanadium(V) oxide xerogels"** Mat. Res.Bull., 36-2 (2001)

6-Demets G.J.-F., Anaissi F.J. e Toma H.E., **"Electrochemical properties of assembled poly(pyrrole)/V₂O₅ xerogel films"**; Electrochimica Acta, 46 (2000) 547-554.

7-Demets G. J.-F. , Toma H. E. , de Castro M. C.R. e Donnici C. L. , **" Synthesis and in situ spectroscopic characterization of electropolymerized films of 4,4'-bis[thio(mercaptomethyl)]-2,2'-bipyridine."**; J. Chem. Research (S) (2001) 110-112.

8-Anaissi F. J., Demets G. J.-F., Alvarez E.B. , Politi M. J. e Toma H. E. , **"Long term aging of V₂O₅.nH₂O xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications."**; Electrochimica Acta Electrochimica Acta 47 (2001) 441-450.

9-Rodrigues M.A., Demets G.J.-F., Politi M.J. e Brochsztain S., **"1,4,5,8-Naphtalenediimide thin films and layered bulky materials self-assembled by the zirconium phosphonate method."**; J. Mat. Chem. (no prelo) (2001).

10-Demets G.J.-F.,Anaissi F.J.,Fontes M.B.A. e Toma H.E.,**"Preparation and properties of Polypyrrole/Bentonite/Vanadium(V) oxide ternary nanocomposites."**; Mat.Res.Bull. (no prelo) (2001)

11-Anaissi F.J., Demets G. J.-F., Timm R.A. e Toma H.E.,**"New polyaniline/mixed bentonite-vanadium(V) oxide nanocomposite."**; (submetido)(2001)

12- Da Rocha J. R. C., Demets G. J.-F., Bertotti M., Araki K. e Toma H. E., **"Charge transfer at electrostatically assembled tetraruthenated porphyrin modified electrodes."**; J. Electroanal. Chem. (no prelo)(2001)

13-Demets G.J.-F., Mills C., Taylor D.M. e Toma H.E., **"The effect of strong basal plane electric fields on V₂O₅.nH₂O xerogel matrices."**(em preparação) (prev jan. 2002)

14-Demets G.J.-F., Nikolaou S., e Toma H.E., **" Properties of electrogenerated poly(4,5-diamino-2,6-dimercaptopyrimidine) films."**(em preparação)(prev jan.2002)

Encontros científicos

IX Semana da Química

-Demets G.J.-F. , Araki K. e Toma H.E., “**Polímeros condutores intrínsecos à base de pirrolil-piridinas.**” IQ.USP. outubro 1992.

2º Simpósio de Iniciação científica-USP-CNPq

-Demets G.J.-F. e Toma H.E., “ **Polímeros condutores à base de polipirróis ancorados.** (apresentação oral)” FAU-USP novembro 1994.

Reuniões anuais da Sociedade Brasileira de Química:

16ª -Caxambú, MG, maio 1993:

-Demets G.J.-F. e Toma H. E.; “**Eletrodos modificados com polímeros condutores à base de pirroil-piridinas.**(apresentação oral)”

18ª -Caxambú, MG, maio 1995:

-Demets G.J.-F. e Toma H. E.; “**Intercalação de polipirróis modificados com N-metil-piridinas em matrizes lamelares de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.**”

19ª -Poços de Caldas, MG, maio 1996:

-Demets G.J.-F. e Toma H. E.; “**Anisotropia de condução elétrica em nanocompósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ /polímeros condutores.**”

22ª -Poços de Caldas, MG, maio 1999:

-Demets G.J.-F. e Toma H.E.; “**Estudo comparativo de compósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ /Poli(pirrol) obtidos quimicamente (redox) e eletroquimicamente.**”

-Anaissi F.J., Demets G.J.-F., Dovidauskas S. e Toma H.E.; “**Síntese e caracterização de um xerogel misto de óxido de vanádio(V) e bentonita.**”

23ª Poços de Caldas, MG, maio 2000:

-Toyama M. M., Demets G. J.-F., Araki K. e Toma H. E.; “**Propriedades fotoeletroquímicas de filmes supramoleculares de porfirazina montados eletrostaticamente.**”

-Toma H. E., Demets G. J.-F. e Anaissi F. J.; "Interação de zeólitas **13X com xerogel de vanádio e aplicações em eletrodos modificados.**"

XI SIBEE: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Maragogi, Alagoas, Abril 1999:

-Anaissi F.J., Demets G.J.-F., Vieira A.C. e Toma H.E.; "**Eletrodos modificados com xerogel misto de óxido de vanádio(V) e bentonita.**"

8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Suíça, julho 2000.

-Toma H. E., Anaissi F. J. e Demets G. J.-F., "**Electrochemical sensors based on Vanadim(V)-oxide composites.**"

XII SIBEE: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, Rio Gde, do Sul, Abril 2001:

-G.J.-F. Demets and H. E. Toma; " **Caracterização de dispositivos com anisotropia elétrica tridimensional em nanocompósitos de pentóxido de vanádio/poli(pirrol).**" (apresentação oral)

-14th ENQA Encontro nacional de química analítica; Campinas, São Paulo Brasil, Setembro 2001.

-Demets G.J.F. e Toma H.E., " **Memórias redox baseadas em compósitos de V₂O₅/poli(pirrol) para a determinação de analitos redutores.**"

9a Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, Santa Clara, California, E.U.A., Novembro, 2001

-Toma H.E., Araki K., Toyama M.M. e Demets G.J.-F., "Supramolecular assemblies of polymetallic porphyrins and porphyrazines for molecular electronics and devices."

Cursos:

NOVOS MATERIAIS: Departamento de engenharia de materiais, Escola Politécnica USP, julho de 1993.

QUÍMICA ESTRUTURAL: Departamento de química fundamental, IQUSP, julho de 1993.

CURSO INTENSIVO DE HOLANDÊS: Departamento de letras modernas FFLCH, agosto de 1997.

Atividades de ensino:

-Professor voluntário de química do curso preparatório de vestibulares INTRA, ligado ao CEQHR.(2000)

-Membro da banca corretora de química/biologia do vestibular da Pontificia Universidade Católica de São Paulo.(1996 a 1999)

-Monitor das disciplinas de graduação no IQ-USP:

2º Semestre de 1996

"Química inorgânica básica" sob supervisão do Prof. Dr. Koiti Araki. Para farmácia noturno.

1º Semestre de 1997

“Fundamentos da química, transformações.” sob supervisão da Profa. Ana Maria da Costa Ferreira. Para Química.

1º Semestre de 1999

“Fundamentos de química, transformações.” sob supervisão das Profs. Drs. Ana-Maria da Costa Ferreira, Neyde Iha e Liliana Marzoratti. Para Química.

2º Semestre de 1999

“Eletroquímica e interfaces.” sob supervisão do prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo. Para Química.

1º Semestre de 2000

“Fundamentos da química, estrutura” sob supervisão das Profas. Dras. Denise de Oliveira e Vera C. Leopoldo. Para Química.