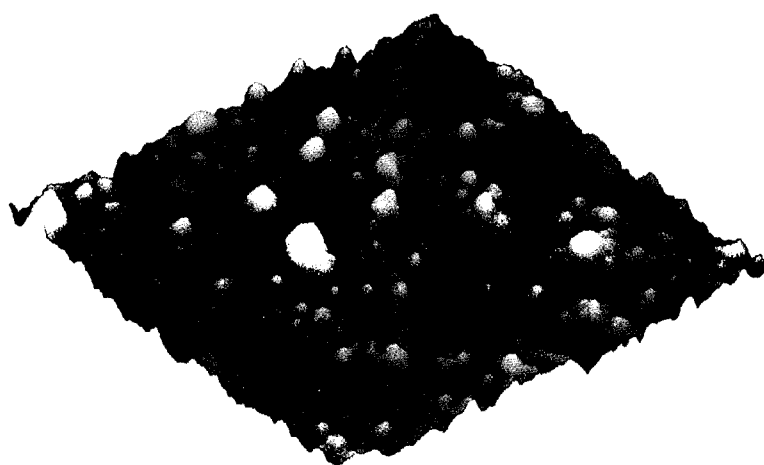


ELSA MARIA CARVALHO CERQUEIRA PEREIRA

Licenciada em Química, FCUP



**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI[Ni(SALTMe)]
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA**

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Química*



FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PORTO

2003



FC

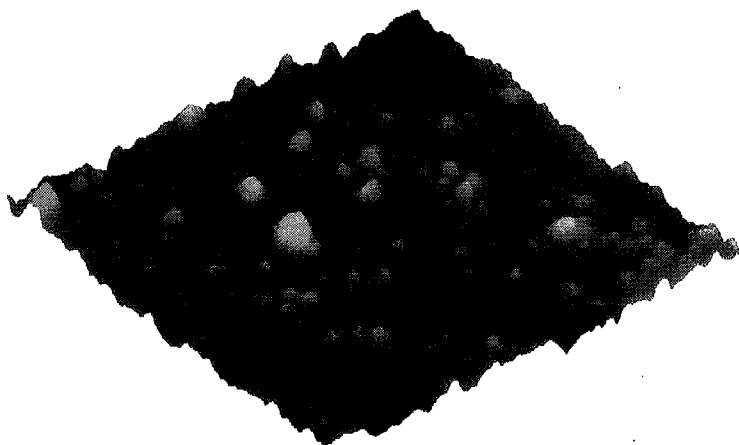
Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



0000066342

ELSA MARIA CARVALHO CERQUEIRA PEREIRA

Licenciada em Química, FCUP



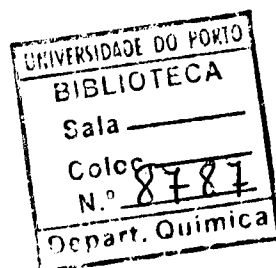
**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLI[Ni(SALTMe)]
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA**

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Química*

A Presidente Yûni

Maric Agostinho Nator

6.1.2004



FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PORTO

2003

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, por me ter aceite como aluna de Mestrado.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia, a concessão de uma Bolsa de Investigação.

À Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora, a proposta do tema de dissertação, o apoio e incentivo prestados ao longo da sua elaboração.

Ao Doutor Cosme Moura, meu co-orientador, todo o apoio e incentivo prestados.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, o ter-me aceite no seu grupo de investigação.

Ao Francisco, à Carla, à Ana Rosa, à Patrícia, à Maria José, à Laura, pela preciosa colaboração, apoio, amizade, companheirismo e boa disposição, que permitiram superar todas as dificuldades ao longo deste trabalho.

A todos os outros colegas de bancada, pelo bom ambiente de trabalho e camaradagem.

Ao Nuno, pelo apoio dado na tradução do resumo.

Aos amigos, pela paciência e presença nos momentos mais difíceis.

Por fim, mas não em último, aos meus pais e à minha irmã, pelo incentivo e apoio sempre presente.

RESUMO

O objectivo do trabalho descrito nesta dissertação é a caracterização de filmes poliméricos baseados no composto [bis(salicilaldeído)-2,3-dimetil-1,2-butanodiiminato] de níquel (II), [Ni(saltMe)], por espectroscopia de impedância electroquímica.

Os filmes de poli[Ni(saltMe)] foram preparados e caracterizados por voltametria cíclica em CH₃CN, num sistema de três eléctrodos utilizando um disco de Pt como eléctrodo de trabalho, um fio de Pt como contra eléctrodo e um eléctrodo de Ag/AgCl/NaCl 0,1 mol dm⁻³ como eléctrodo de referência.

A análise morfológica dos filmes de poli[Ni(saltMe)] por microscopia de força atómica revelou que o polímero apresenta uma morfologia compacta, granular e contínua por toda a extensão da amostra; o aumento da espessura dos filmes favorece um aumento da rugosidade destes.

Os espectros de impedância electroquímica foram obtidos num intervalo alargado de frequências (100 kHz – 0,01 Hz) em função de variáveis experimentais tais como: potencial de eléctrodo, grau de cobertura electroactiva, composição e concentração de electrólito de suporte.

A simulação dos espectros de impedância foi efectuada utilizando um circuito equivalente baseado no circuito de Randles modificado e que é constituído por: (a) uma resistência, R_0 , atribuída à resistência não compensada da solução electrolítica e do polímero, (b) um elemento Q_1 representando a capacidade da dupla camada eléctrica e as propriedades capacitivas do filme polimérico, (c) uma resistência, R_1 , associada à transferência de carga heterógena na interface eléctrodo | polímero, (d) elementos Q_2 e R_2 associados ao transporte de massa dos transportadores de carga no filme (o elemento Q_2 identifica-se, no limite, com a impedância de Warburg e a resistência R_2 é a resistência associada à difusão não linear dos transportadores de carga) e (e) um elemento Q_3 associado à saturação de carga, representando a capacidade limite do filme polimérico.

Os espectros de impedância apresentam comportamento diferente para diferentes zonas de potencial aplicado, sendo possível observar três tipos de comportamento correspondentes a três intervalos de potencial: [0,1; 0,3 V]; [0,4; 1,0 V] e [1,1; 1,3 V]. No intervalo de potenciais mais baixos, os espectros de impedância são globalmente descritos pela ausência de um processo faradaico, evidenciando uma resistência elevada à

transferência de carga. No intervalo de potenciais compreendido entre 0,4 e 1,0 V, os espectros de impedância sugerem que os filmes de poli[Ni(saltMe)] têm um comportamento condutor, que se atenua à medida que o potencial aumenta desde 1,1 até 1,3 V.

O aumento da espessura dos filmes traduz-se num aumento da carga acumulada pelo polímero.

A natureza do electrólito de suporte não introduz alterações apreciáveis nas propriedades eléctricas do filme, enquanto a variação da concentração da solução de electrólito suporte altera a condutividade do polímero.

Os resultados da simulação permitiram determinar a condutividade do filme polimérico, que é de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$, e calcular o coeficiente de difusão aparente, $D^{1/2}C$, para as diferentes condições experimentais, cujo valor médio é de $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ para o potencial de 0,9 V.

ABSTRACT

The objective of the work present in this dissertation is the characterisation of polymeric films based on the complex $[\text{Ni}(\text{saltMe})]$ by electrochemical impedance spectroscopy.

The $\text{poly}[\text{Ni}(\text{saltMe})]$ films were prepared and characterised by cyclic voltammetry in CH_3CN using a standard three electrode system: Pt disc electrode as working electrode, Pt wire electrode as counter electrode and a $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 0,1 mol dm^{-3} as reference electrode.

The surface analysis of $\text{poly}[\text{Ni}(\text{saltMe})]$ by atomic force microscopy revealed a compact, granular and continuous morphology; an increase in the thickness of the polymeric films revealed an increase in their roughness.

The electrochemical impedance studies were performed over a wide frequency range (100 kHz – 0.01 Hz) as function of experimental variables such as electrode potential, film thickness and supporting electrolyte composition and concentration.

The simulation of the impedance spectra was done with an equivalent circuit based on the Randles modified circuit, which is constituted by: (a) non-compensated electrolytic solution and polymer resistance, R_0 , (b) element Q_1 representing the electric double layer capacity and the capacitive properties of the polymeric film, (c) R_1 resistance associated to the heterogeneous charge transfer at the electrode|polymer interface, (d) elements Q_2 and R_2 associated with the mass transport of charge carriers in the film (the Q_2 element identifies itself with the Warburg impedance and the R_2 resistance is associated with the non linear diffusion of the charge carriers) and (e) element Q_3 associated with the charge saturation representing the limiting capacitance of the polymeric film.

The impedance spectra show different behaviour for different potential intervals and it is possible to observe three types of behaviour corresponding to three potential intervals: [0.1; 0.3 V]; [0.4; 1.0 V] and [1.1; 1.3 V]. In the lower potential interval, the impedance spectra are globally described by the absence of a faradaic process showing evidence of a high charge transfer resistance. In the potential interval between 0.4 and 1.0 V the impedance spectra suggest a conducting behaviour for the polymer, which diminish as the potential increases from 1.1 to 1.3 V.

An increase in the film thickness induces an increase on the charge accumulated by the polymeric film.

The supporting electrolyte nature does not introduce appreciable changes in the electrical properties of the film, but its concentration changes the polymer.

The results of the simulation allowed the calculation of the polymeric film conductivity, which is $15 \mu\text{S cm}^{-1}$, and the apparent diffusion coefficient $D^{1/2}C$, which average value is $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ for a potential of 0.9 V.

RESUMÉ

L'objectif du travail présenté dans cette dissertation a été de caractériser des films polymériques basés sur le composé [bis(salicylaldehyde)-2,3-diméthyl-1,2-butanodiimine] de nickel (II), [Ni(saltMe)], par spectrométrie d'impédance électrochimique.

Les films de poli[Ni(saltMe)] ont été préparés et caractérisés par voltamétrie cyclique en CH₃CN, dans un système de trois électrodes utilisant un disque de Pt comme électrode de travail, un fil de Pt comme contre électrode et un électrode de Ag/AgCl/NaCl 0,1 mol dm⁻³ comme électrode de référence.

L'analyse morphologique des films de poli[Ni(saltMe)] par microscopie de force atomique a révélé que le polymère présente une morphologie compacte, granulaire et continue au long de tout l'échantillon; l'augmentation de l'épaisseur des films a également aidé à augmenter leur rugosité.

Les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus dans un grand intervalle de fréquences (100 kHz – 0,01 Hz) en fonction de variables expérimentales telles comme : potentiel de l'électrode, degré de couverture électroactive, composition et concentration de l'électrolyte de support.

La simulation des spectres d'impédance a été effectuée utilisant un circuit équivalent basé sur le circuit de Randles modifié et qui est constitué par : (a) une résistance R_0 , attribuée à la résistance non compensée de la solution électrolytique et du polymère, (b) un élément Q_1 représentant la capacité de la double couche électrique et les propriétés capacitives du film polymérique, (c) une résistance R_1 , associée au transfert de charge hétérogène sur l'interface électrode | polymère, (d) éléments Q_2 et R_2 associés au transport de masse des transporteurs de charge dans le film, et (e) un élément Q_3 associé à la saturation de charge, représentant la capacité limite du film polymérique.

Les spectres d'impédance présentent un comportement différent pour différentes zones de potentiel appliqué, étant possible observer trois types de comportement correspondant à trois intervalles de potentiels: [0,1; 0,3 V]; [0,4; 1,0 V]; [1,1; 1,3 V]. Dans l'intervalle de potentiels plus bas, les spectres d'impédance sont globalement décrits par l'absence d'une procédure faradaique, présentant une résistance élevée au transfert de charge. Dans l'intervalle de potentiels situé entre 0,4 et 1,0 V, les spectres d'impédance

suggère que les films de poli[Ni(saltMe)] aient un comportement conducteur, qui diminue au fur et à mesure que le potentiel augmente de 1,1 jusqu'à 1,3 V.

L'augmentation de l'épaisseur des films se traduit par une augmentation de la charge accumulée par le polymère.

La nature de l'électrolyte de support n'a pas induit des changements appréciables sur les propriétés électriques du film, tandis que la variation de concentration de la solution d'électrolyte support change la conductivité du polymère.

Les résultats de la simulation ont permis de déterminer la conductivité du film polymérique, qui est de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$, et de calculer le coefficient de diffusion apparente, $D^{1/2}C$, pour les différentes conditions expérimentales, et la valeur moyenne est de $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ pour le potentiel de 0,9 V.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
RESUMÉ	vi
ÍNDICE GERAL	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvii
CAPÍTULO 1 ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	1
1.1 ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	2
1.1.1 ELÉCTRODOS COM MULTICAMADAS ELECTROACTIVAS	3
1.1.2 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM FILMES POLIMÉRICOS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS	4
1.1.3 TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA EM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS	6
1.1.4 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	9
1.1.5 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE Ni(II) COM BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO N ₂ O ₂	11
CAPÍTULO 2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	15
2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA	16
2.1.1 PRINCÍPIOS GERAIS DOS CIRCUITOS A.C.	17
2.1.2 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA INTERFACE COM ELÉCTRODOS NÃO MODIFICADOS	24
2.1.3 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA INTERFACE COM ELÉCTRODOS MODIFICADOS	28
2.1.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM FILMES	44

POLIMÉRICOS	
CAPÍTULO 3	EXECUÇÃO EXPERIMENTAL
3.1	SOLVENTES E REAGENTES
3.2	INSTRUMENTAÇÃO
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
3.4	ELECTROPOLIMERIZAÇÃO
3.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS
3.6	IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA
CAPÍTULO 4	ELECTROPOLIMERIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM Poli[Ni(saltMe)]
4.1	PREPARAÇÃO DO ELÉCTRODO MODIFICADO COM Poli[Ni(saltMe)]
4.2	VOLTAMETRIA DO ELÉCTRODO MODIFICADO
4.2.1	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ELECTRÓLITO DE SUPORTE
4.2.2	EFEITO DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE
4.3	ESTUDO MORFOLÓGICO DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA (AFM)
CAPÍTULO 5	ESTUDO DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM Poli[Ni(saltMe)] POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
5.1	ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA DO ELÉCTRODO DE PLATINA
5.2	ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM Poli[Ni(saltMe)]
5.2.1	EFEITO DA VARIAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO
5.2.2	EFEITO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA
5.2.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE
5.2.4	EFEITO DA NATUREZA DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE
5.2.5	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO
CAPÍTULO 6	CONCLUSÕES
CAPÍTULO 7	BIBLIOGRAFIA
ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1	Exemplos de monómeros utilizados na preparação <i>in situ</i> de polímeros: (i) porfirinas e (ii) compostos aromáticos (anilina, derivado do pirrolo, derivado do tiofeno e <i>p</i> -fenileno). vpy=4- vinilpiridina, vbpy=4-vinil-4'-metil-2,2-bipiridina e bpy=2,2'-bipiridina.	6
Figura 1-2	(a) Processo de transferência electrónica num polímero redox, <i>electron hopping</i> , DCT é o coeficiente de transporte da carga. (b) Representação dos vários passos associados com a transferência de electrões entre os vários centros electroactivos. I – centros electroactivos em equilíbrio a uma distância d_e ; II – colisão entre os dois centros electroactivos e transferência do electrão (δ representa a distância máxima entre os centros, para que ocorra a transferência); (III) – afastamento dos centros electroactivos para uma posição de equilíbrio.	7
Figura 1-3	Representação esquemática das bandas em diversos materiais. Δe é a energia necessária para promover a transição de um electrão da banda de valência para a banda de condução.	9
Figura 1-4	Reacção global de eléctrodo para um filme redox e para um filme condutor	10
Figura 1-5	Fórmula de estrutura de alguns complexos de Ni(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído com diferentes pontes de diâmina.	12
Figura 2-1	Plano complexo usado na representação vectorial da impedância	18
Figura 2-2	Esquema ilustrativo de um circuito eléctrico constituído por uma combinação em série de uma resistência e um condensador.	20
Figura 2-3	Diagrama de Nyquist para um circuito RC em série com $R = 100 \Omega$, $C = 1 \mu F$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	21
Figura 2-4	Diagrama de Bode para um circuito RC em série com $R = 100 \Omega$, $C = 1 \mu F$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	21
Figura 2-5	Esquema ilustrativo de um circuito eléctrico constituído por uma combinação em paralelo de uma resistência e um condensador.	22
Figura 2-6	Diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo com $R = 100 \Omega$, $C = 1 \mu F$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	23
Figura 2-7	Diagrama de Bode para um circuito RC em paralelo com $R = 100 \Omega$, $C = 1 \mu F$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	23

Figura 2-8	Circuito equivalente de Randles para um processo electroquímico com uma espécie electroactiva.	26
Figura 2-9	Diagrama de Nyquist típico de um circuito equivalente de Randles, com $R_0 = 100 \Omega$, $C_{DL} = 1 \mu F$, $R_{CT} = 500 \Omega$ e $W = 1 mF$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	27
Figura 2-10	Diagrama de Bode típico de um circuito equivalente de Randles com $R_0 = 100 \Omega$, $C_{DL} = 1 \mu F$, $R_{CT} = 500 \Omega$ e $W = 1 mF$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.	27
Figura 2-11	Circuito equivalente de Randles modificado.	29
Figura 2-12	Sistema de coordenadas usado na resolução da 2ª lei de Fick.	31
Figura 2-13	Diagrama de Nyquist do termo de impedância associado à difusão num polímero condutor.	33
Figura 2-14	Variação da componente em fase da impedância Z_D com o logaritmo da frequência angular.	34
Figura 2-15	Variação da componente em quadratura da impedância Z_D com o logaritmo da frequência angular.	34
Figura 2-16	Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente de Randles modificado.	35
Figura 2-17	Representação esquemática de um eléctrodo poroso.	36
Figura 2-18	Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso.	38
Figura 2-19	Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 1, equação 2.55. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita.	39
Figura 2-20	Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso. Modelo 2	39
Figura 2-21	Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 2, equação 2.23. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita. Os pontos marcados referem-se às frequências $f = \omega_L$ (●) e $f = \omega_3/2\pi$ (■)	40
Figura 2-22	Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso. Modelo 3	42
Figura 2-23	Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 3, equação 2.64. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita.	43
Figura 2-24	Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso. Modelo 4.	43

Figura 2-25	Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 4, equação 2.68. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita. Os pontos marcados referem-se às frequências $f = \omega_L$ (●) e $f = \omega_3/2\pi$ (■)	45
Figura 2-26	Circuito equivalente usado na simulação de espectros de polipirrole	46
Figura 2-27	Exemplos de circuitos equivalentes	46
Figura 2-28	Circuito equivalente usado para simular espectros de poli[Ni(dobpy)]	47
Figura 2-29	Circuito equivalente para poli[Ni(saltMe)]	48
Figura 3-1	Representação esquemática da célula electroquímica usada nos estudos electroquímicos.	51
Figura 4-1	Voltamogramas cíclicos mostrando a polimerização anódica de [Ni(saltMe)] $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ / TEAP $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ / CH_3CN entre 0,0 e 1,3 V a $0,1 \text{ V s}^{-1}$: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 4,94 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 9,43 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$).	54
Figura 4-2	Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)] numa solução contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP/ CH_3CN , no intervalo de 0,0 a 1,3 V com uma velocidade de varrimento $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Filmes preparados com: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 4,94 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 9,43 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$).	56
Figura 4-3	Voltametria cíclica de filmes de poli[Ni(saltMe)] imersos em TEAP $0,05$, $0,10$ e $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, preparados com: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($4,94 \times 10^{-9} < \Gamma < 7,30 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial. ($0,94 \times 10^{-7} < \Gamma < 5,11 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$)	57
Figura 4-4	Voltametria cíclica de filmes de poli[Ni(saltMe)] imersos nos diferentes electrólitos de suporte: (a) quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,40 \times 10^{-8} < \Gamma < 7,68 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($1,40 \times 10^{-8} < \Gamma < 7,68 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$)	59
Figura 4-5	Imagens de AFM de eléctrodo de ouro policristalino com diferentes ampliações.	60

Figura 4-6	(a) Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 1,65 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino. (b) Mesma imagem a três dimensões.	61
Figura 4-7	(a) Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 2,15 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino. (b) Ampliação da imagem de microscopia de força atômica apresentada em (a).	62
Figura 4-8	(a) Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com três ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 6,88 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino. (b) Ampliação da imagem de microscopia de força atômica apresentada em (a).	63
Figura 4-9	Comparação entre filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com: (a) imagem da esquerda - dez ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 2,92 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) e (b) imagem da direita - um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 1,6513 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$). Em baixo: ampliação da imagem de microscopia de força atômica apresentada.	64
Figura 4-10	Imagem de microscopia de força atômica de um eléctrodo de ITO. Em baixo: Ampliação da imagem apresentada.	65
Figura 4-11	Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,24 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ITO. Em baixo: Ampliação da imagem apresentada.	66
Figura 5-1	Diagramas de Nyquist para o eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ para um intervalo de potencial entre 0,1 a 1,3 V.	69
Figura 5-2	Circuito equivalente usado para a simulação dos espectros de impedância do eléctrodo de Pt.	69
Figura 5-3	Diagrama de Nyquist do eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 M para: 0,1 V (●) dados experimentais e (○) dados da simulação; 0,5 V (●) dados experimentais (●) dados da simulação; 0,9 V (●) dados experimentais (●) dados da simulação e 1,3 V (●) dados experimentais (●) dados da simulação.	70
Figura 5-4	Voltamograma cíclico do eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ velocidade de varrimento de 0,1 V s ⁻¹ .	71

Figura 5-5	Diagramas de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ / CH ₃ CN para potenciais entre 0,1 e 0,4 V.	73
Figura 5-6	Gráfico de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ / CH ₃ CN para o intervalo de potencial entre 0,5 e 1,0 V.	74
Figura 5-7	Diagrama de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ / CH ₃ CN potenciais entre 1,1 e 1,3 V.	75
Figura 5-8	Circuito equivalente para filmes de poli[Ni(saltMe)].	76
Figura 5-9	Diagramas de Nyquist para o eléctrodo modificado com poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial evidenciando os resultados experimentais e as respectivas simulações para: 0,1 V (●) dados experimentais e (*) dados da simulação; 0,5 V (●) dados experimentais (●) dados da simulação; 0,9 V (●) dados experimentais (*) dados da simulação e 1,3 V (●) dados experimentais (*) dados da simulação.	77
Figura 5-10	Variação da resistência da solução com o potencial aplicado para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial.	77
Figura 5-11	Variação do valor de Q ₂ com o potencial aplicado para o filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial.	79
Figura 5-12	(a) Variação de Q ₃ com o potencial aplicado. (b) Voltamograma cíclico de poli[Ni(saltMe)] em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ .	80
Figura 5-13	Variação da intensidade de corrente anódica observada no voltamograma cíclico de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial em função do valor de Q ₃ obtido por simulação do espectro do respectivo filme.	81
Figura 5-14	Diagramas de Nyquist de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial: (●) 5 ciclos; (●) 15 ciclos; (●) 30 ciclos e (●) 50 ciclos. Os espectros de impedância foram medidos a: (a) 0,5 e (b) 0,9 V em TEAP 0,1 mol dm ⁻³ .	82
Figura 5-15	Variação do elemento Q ₁ com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)]: (●) 0, 1 V; (●) 0, 2 V; (●) 0,3 V; (●) 0,4 V.	85

Figura 5-16	Variação do valor da resistência à transferência de carga, R_1 , com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[(Ni(satMe))]: (●) 0, 1 V; (●) 0, 2 V; (●) 0,3 V; (●) 0,4 V.	85
Figura 5-17	Variação do valor da resistência R_2 com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[(Ni(satMe))]: (●) 0, 1 V; (●) 0, 2 V; (●) 0,3 V.	86
Figura 5-18	Variação de Q_3 com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)] para um potencial aplicado de 0,9 V.	87
Figura 5-19	Diagramas de Nyquist relativos a um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²) imerso em diferentes concentrações de TEAP: (●) 0,05 mol dm ⁻³ ; (●) 0,10 mol dm ⁻³ ; (●) 0,15 mol dm ⁻³ para diferentes potenciais aplicados: (a) 0,5 V; (b) 0,9 V.	88
Figura 5-20	Variação da resistência R_0 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (●) 0,9 V.	90
Figura 5-21	Variação da capacidade Q_1 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,1 V e (●) 0,2 V; (●) 0,3 V; (●) 0,4 V.	91
Figura 5-22	Variação da resistência R_1 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,1 V e (●) 0,2 V; (●) 0,3 V; (●) 0,4 V.	91
Figura 5-23	Variação da capacidade Q_2 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (●) 0,9 V; (●) 1,2 V.	92
Figura 5-24	Variação da resistência R_2 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (●) 0,9 V; (●) 1,2 V.	93
Figura 5-25	Variação da capacidade Q_3 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (●) 0,9 V; (●) 1,2 V.	94
Figura 5-26	Diagramas de Nyquist relativos a filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imerso em diferentes electrólitos de suporte: (●) TEAP 0,1 mol dm ⁻³ ; (●) TEABF ₄ 0,1 mol dm ⁻³ ; (●) TBAP 0,1 mol dm ⁻³ e (●) TBAPF ₆ 0,1 mol dm ⁻³ , para diferentes potenciais aplicados: (a) 0,5 V; (b) 0,9 V.	95

Figura 5-27	Variação de Q_2 com a natureza do electrólito de suporte para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte e para diferentes potenciais aplicados.	97
Figura 5-28	Variação do valor de Q_2 em função do potencial aplicado, para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte: (●) TEABF ₄ ; (●) TEAP; (●) TBAP e (●) TBAPF ₆	97
Figura 5-29	Variação de Q_3 com a natureza do electrólito de suporte para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte e para diferentes potenciais aplicados.	98
Figura 5-30	Variação de $D^{1/2}C$ com o potencial aplicado para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com (●) trinta ciclos de varrimento de potencial e (●) cinquenta ciclos de varrimento de potencial.	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1	Características gerais de um polímero	33
Tabela 4-1	Raio e volume iónico dos aniões utilizados	59
Tabela 5-1	Valores da simulação dos espectros de impedância do eléctrodo de Pt.	70
Tabela 5-2	Valores obtidos através da simulação com o circuito equivalente da Figura 2-x dos resultados mostrados nas Figuras 5-5 a 5-7.	76
Tabela 5-3	Valores da simulação dos espectros de filmes de poli[Ni(saltMe)] para diferentes graus de cobertura electroactiva e diferentes potenciais aplicados.	83
Tabela 5-4	Valores da simulação dos espectros de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm ⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados.	89
Tabela 5-5	Valores da simulação dos espectros de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, para diferentes os diferentes electrólitos de suporte e diferentes potenciais aplicados	96
Tabela 5-6	Valores de $D^{1/2}C$ para filmes de poli[Ni(saltMe)] com diferentes espessuras e diferentes potenciais.	100

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de abreviaturas de compostos

[Ni(saltMe)]	[bis(salicilaldeído)-2,3-dimetil-1,2-butanodiiminato] de níquel (II)
TEAP	Perclorato de tetraetilamónio
TBAP	Perclorato de tetrabutílamónio
TEABF ₄	Tetrafluoroborato de tetraetilamónio
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutílamónio
CH ₃ CN	acetonitrilo

Lista de abreviaturas e símbolos

A	Área
C	Capacidade de um condensador
C _{DL}	Capacidade da dupla camada eléctrica
C _L	Capacidade limite
CPE	Constant phase element (elemento de fase constante)
D	Coefficiente de difusão
E	Potencial
f	Frequência
φ	Ângulo de fase
F	Constante de Faraday
η	Sobretensão
I _i	Intensidade de corrente
I ₀	Amplitude máxima da intensidade de corrente
i _d	Intensidade de corrente de difusão
l	Espessura do polímero
L	Coefficiente de auto-indução de uma bobina
N	Número de Avogadro
Q	Elemento de fase constante
q	Carga eléctrica
R	Constante dos gases perfeitos
R	Resistência
R ₀	Resistência da solução de electrólito e do polímero
R _{CT}	Resistência da transferência de carga
R _L	Resistência limite
R _p	Resistência do polímero

R_s	Resistência da solução de electrólito
R_Ω	Resistência da solução de electrólito e do polímero
σ	Coefficiente de Warburg
S	Área do eléctrodo
t	Tempo
T	Temperatura
V	Potencial
V_0	Amplitude máxima do potencial
V_M	Volume molar
ω	Frequência angular ($\omega=2\pi f$)
W, Z_w	Impedância de Warburg
ω_M	Frequência a que ocorre o valor máximo de Z''
Z	Impedância
z	Carga da espécie química
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Z_D	Elemento complexo associado à distribuição do transporte de massa
$ Z $	Módulo da impedância

**ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS**

1.1 ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A modificação da superfície de eléctrodos com espécies químicas tem constituído um dos vários focos de interesse da electroquímica nos últimos anos. A imobilização de espécies químicas na superfície de um eléctrodo sólido permite controlar a selectividade e a reactividade na interface eléctrodo/solução através da especificidade da espécie química depositada, ultrapassando o mero ajuste de potencial. A espécie química depositada pode funcionar como mediador do processo de transferência electrónica se se tratar de uma espécie electroquimicamente activa, ou como uma barreira passiva quando a espécie é electroquimicamente inactiva. Neste trabalho apenas serão abordados os eléctrodos quimicamente modificados com espécies electroquimicamente activas.

A primeira referência a eléctrodos quimicamente modificados surge em 1975, por Murray com a deposição de organossilicatos funcionalizados, por ligações covalentes a eléctrodos de dióxido de chumbo^[1], e posteriormente em eléctrodos de platina e ouro, entre outros. Grande parte destes procedimentos envolvia a imobilização de espécies químicas na superfície do eléctrodo em pequenas quantidades, correspondendo a uma monocamada (aprox. 10^{-10} mol cm⁻²), apresentando uma estabilidade reduzida, o que consequentemente condicionou a sua aplicação.

Posteriormente foram preparados eléctrodos quimicamente modificados baseados no ferroceno que apresentavam elevada estabilidade durante os vários ciclos de oxidação/redução^[2,3]. Estes trabalhos estimularam o interesse em eléctrodos quimicamente modificados com espécies químicas, nomeadamente aqueles que permitissem a preparação de eléctrodos com propriedades específicas. Após duas décadas de desenvolvimento, os eléctrodos modificados evoluíram em diversas direcções e, hoje em dia, são utilizados em diversas áreas: catálise, fotoelectroquímica, bioelectroquímica, electroanálise, polímeros condutores e protecção de metais.

Para o sucesso da aplicação dos eléctrodos modificados nas diversas áreas, é necessário conhecer as características estruturais e electrónicas da espécie imobilizada, a eficiência do processo de transferência electrónica, bem como a de todos os processos dinâmicos a ele associados, nomeadamente o mecanismo do transporte de carga no seio da espécie química imobilizada e o movimento de espécies químicas presentes em solução (solvente, iões). Estas propriedades, determinantes das funções específicas dos eléctrodos

modificados, dependem da composição da espécie imobilizada e também da sua estrutura supramolecular. Uma vez que é elevado o número de factores associados à prestação dos eléctrodos modificados, a sua caracterização recorre a várias técnicas, nomeadamente electroquímicas, espectroscópicas, microscópicas e gravimétricas, usando-se em muitos casos estas técnicas em simultâneo.

1.1.1 ELÉCTRODOS COM MULTICAMADAS ELECTROACTIVAS

A utilização de materiais poliméricos electroactivos para recobrir a superfície de eléctrodos foi um passo importante no desenvolvimento de eléctrodos modificados, devido às potenciais vantagens associadas a estes materiais.

Bard^[4] e Miller^[5] desenvolveram os primeiros trabalhos na área dos eléctrodos modificados com materiais poliméricos electroactivos para recobrir a superfície dos eléctrodos, usando filmes finos de poli(vinilferroceno) e poli(4-nitroestireno), respectivamente. Após estes estudos, surgiram publicações de outros grupos e a investigação sobre eléctrodos modificados com multicamadas poliméricas cresceu rapidamente durante as últimas décadas. Actualmente constituem um dos tipos de eléctrodos que apresentam maior variedade e versatilidade de preparação, bem como um grande número de aplicações práticas, tais como sensores químicos e dispositivos electrónicos, muito embora a electrocatálise seja a sua maior aplicação.

O filme depositado à superfície do eléctrodo funciona como uma barreira entre a solução e o eléctrodo, mediando a transferência directa de electrões entre as espécies electroactivas em solução e o eléctrodo. Existem diferenças significativas entre a situação em que as espécies electroactivas se encontram à superfície do eléctrodo e a situação em que estas estão em solução. No primeiro caso, não existem problemas de difusão significativos, pois as multicamadas imobilizadas no eléctrodo têm vantagem em relação às espécies em solução, devido ao facto das espécies electroactivas se encontrarem à superfície do eléctrodo, pelo que não devem ocorrer limitações de transporte de massa significativas, excepto se o movimento dos iões que mantêm a electroneutralidade do filme for um processo lento. Por outro lado, o elevado número de centros electroactivos concentrados na superfície do eléctrodo conduzem a um valor de corrente eléctrica mais elevada, e por conseguinte a um sinal electroquímico mais intenso.

A vantagem na utilização de multicamadas poliméricas comparativamente às monocamadas resulta fundamentalmente em três factores: maior estabilidade e durabilidade; estrutura tridimensional que permite a penetração das espécies em solução/substrato, de modo que a reacção possa ocorrer no interior do filme; elevada concentração de centros electroactivos, resultando maior sensibilidade. As duas últimas propriedades referidas permitem a este tipo de sistemas competir com sucesso com a catálise em fase homogénea.

Outro factor a considerar é a espessura das multicamadas poliméricas. Num eléctrodo modificado com multicamadas as espécies electroactivas encontram-se à superfície do eléctrodo, pelo que não devem ocorrer limitações de transporte de massa significativas, excepto se o movimento dos iões que mantêm a electroneutralidade do filme polimérico for um processo lento. Para filmes finos este factor não deverá condicionar a velocidade da reacção, no entanto, com o aumento da espessura do filme a permeabilidade do polímero poderá diminuir, e a velocidade da reacção será controlada pelo transporte de massa, à semelhança do que ocorre em solução. Ou seja, se por um lado um polímero espesso deverá em primeira análise dar origem a uma maior eficiência reaccional, já que existe uma maior concentração de espécies electroactivas, por outro lado, o aumento da espessura do filme pode dificultar a entrada do substrato para dentro do polímero, diminuindo a eficiência da reacção electroquímica. A espessura, a estrutura, a densidade e a permeabilidade do filme são por isso factores condicionantes do desempenho electroquímico dos eléctrodos modificados com multicamadas poliméricas.

A modificação da superfície de eléctrodos com multicamadas poliméricas pode ser feita com base em dois tipos diferentes de polímeros: i) polímeros electroquimicamente activos; ii) polímeros de permuta iónica.

1.1.2 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM FILMES POLIMÉRICOS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS

Os polímeros electroquimicamente activos são constituídos por substâncias electroquimicamente activas, como moléculas orgânicas, complexos organometálicos e de coordenação, ligadas a uma cadeia polimérica, ou ligadas entre si formando a cadeia polimérica. Esta classe de materiais poliméricos era já conhecida antes da investigação dos

eléctrodos modificados ter início, contudo permitiu uma melhor compreensão do seu processo de transferência electrónica.

Os eléctrodos modificados com polímeros electroquimicamente activos podem ser preparados por vários métodos, dos quais se destacam dois: os polímeros podem ser preparados previamente e depois adsorvidos à superfície do eléctrodo ou preparados directamente, *in-situ*, na superfície do eléctrodo por polimerização electroquímica. Vai apenas referir-se este último método, por ter sido o método utilizado neste trabalho.

Polimerização electroquímica *in-situ*

A polimerização electroquímica, ou electropolimerização, é o método mais usado na preparação de eléctrodos modificados. A técnica de preparação de filmes por polimerização *in-situ* foi introduzida pelos grupos de Wrighton e de Murray-Meyer^[6].

O eléctrodo funciona como um iniciador da reacção, formando espécies radicalares ou complexos de metais intermediários, na proximidade do eléctrodo, que reagem com o monómero produzindo um polímero que se deposita na superfície do eléctrodo. A velocidade da formação dos radicais ou espécies de complexos intermediárias é controlada pelo potencial do eléctrodo e quantificada pela densidade de corrente eléctrica, o que permite controlar experimentalmente a quantidade de polímero depositado.

É necessário ter em conta que nem todas as espécies radicalares ou complexos metálicos intermediários poderão dar origem ao polímero, e que nem todo o polímero se deposita no eléctrodo; a carga consumida neste processo não está necessariamente associada com a formação do polímero e, por outro lado, parte da carga dispendida poderá estar relacionada com a oxidação do próprio polímero. Na Figura 1-1, encontram-se exemplos de monómeros utilizados na preparação *in-situ* de polímeros.

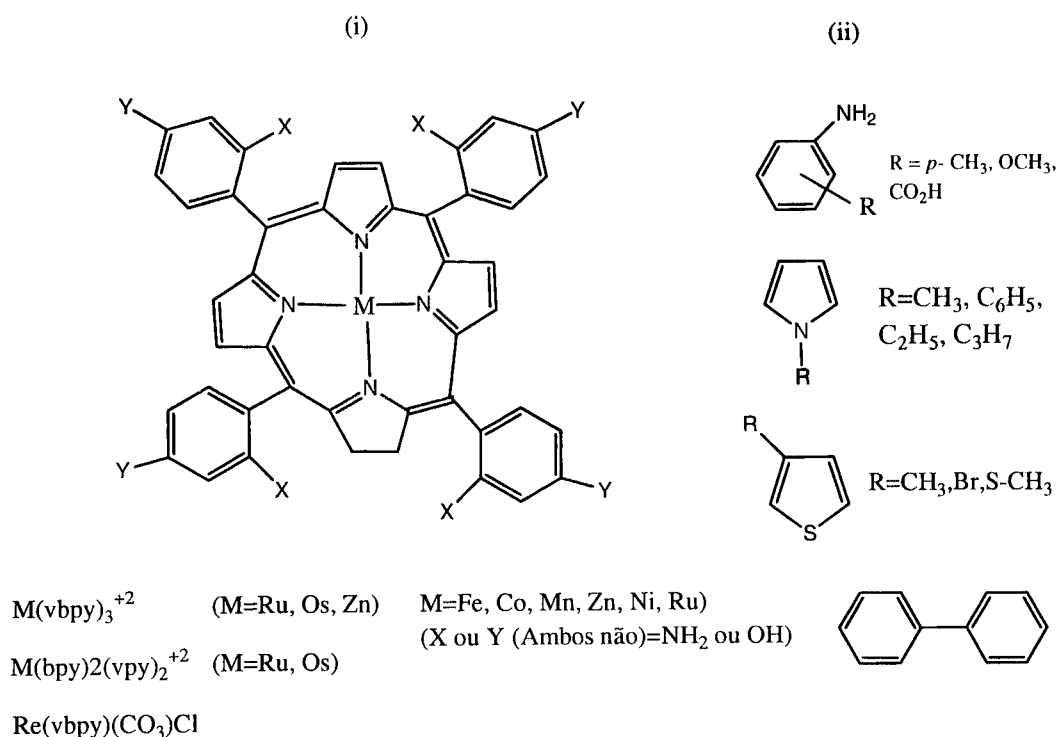


Figura 1-1 - Exemplos de monómeros utilizados na preparação *in situ* de polímeros: (i) porfirinas e (ii) compostos aromáticos (anilina, derivado do pirrole, derivado do tiofeno e *p*-fenileno).
vpy=4- vinilpiridina, vbpy=4-vinil-4'-metil-2,2'-bipiridina e bpy=2,2'-bipiridina.

1.1.3 TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA EM POLÍMEROS ELECTROQUIMICAMENTE ACTIVOS

A aplicabilidade dos eléctrodos modificados com filmes electroactivos está dependente da velocidade da propagação de carga ao longo do filme polimérico, pelo que se torna fundamental a caracterização da natureza dos processos de transferência/transporte de carga nestes eléctrodos modificados^[7].

A reacção de oxidação/redução nos eléctrodos modificados com polímeros electroactivos, consiste num processo heterogéneo de transferência electrónica entre o eléctrodo de suporte e a espécie electroactiva, e num processo homogéneo de transporte de electrões no interior do polímero. Devido à forte dependência no potencial do eléctrodo, a velocidade de transferência electrónica na interface eléctrodo|polímero é normalmente um processo rápido^[8], pelo que o transporte de carga é controlado pelo transporte de electrões no filme, desde que a velocidade do transporte de contra-íões necessários para manter a electroneutralidade do filme seja também um processo rápido.

O transporte de electrões em polímeros electroquimicamente activos pode ocorrer através de dois mecanismos: transferência electrónica entre os centros electroactivos

vizinhos designando-se os respectivos filmes por *polímeros redox*, ou através da deslocalização da carga (electrões) num sistema π conjugado, e neste caso os respectivos filmes designam-se por *polímeros condutores*.

Polímeros redox

Os polímeros redox consistem em materiais condutores que possuem centros electroactivos ligados covalentemente a uma matriz polimérica. O processo de transferência electrónica nestes materiais ocorre através de um mecanismo sequencial de permuta de electrões entre os centros electroactivos vizinhos, designado por *electron hopping* [6,9,10] esquematizado na Figura 1-2.

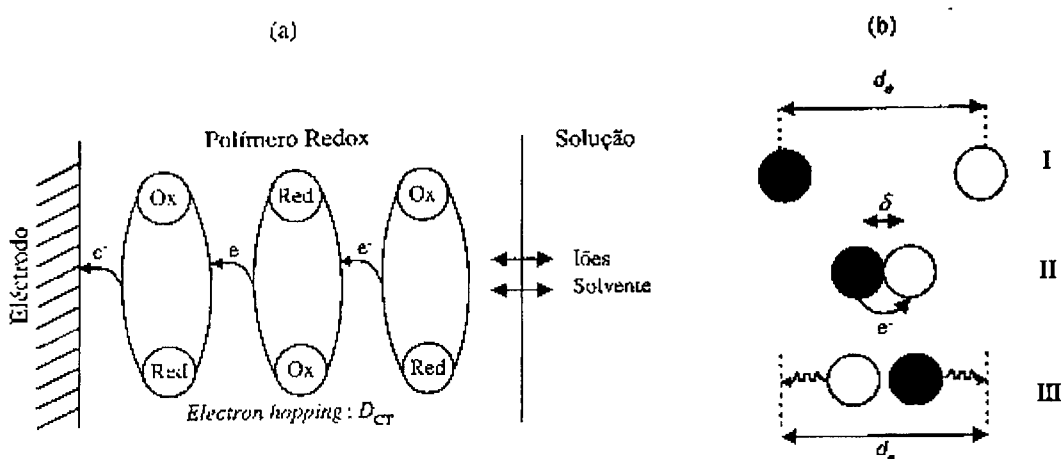


Figura 1-2 – (a) Processo de transferência electrónica num polímero redox, *electron hopping*, em que D_{CT} é o coeficiente de transporte da carga. (b) Representação dos vários passos associados com a transferência de electrões entre os vários centros electroactivos. I – centros electroactivos em equilíbrio a uma distância d_e ; II – colisão entre os dois centros electroactivos e transferência do electrão (δ representa a distância máxima entre os centros, para que ocorra a transferência); (III) – afastamento dos centros electroactivos para uma posição de equilíbrio.

As leis de Fick constituíram a base dos primeiros modelos matemáticos utilizados para descrever o mecanismo de permuta de electrões entre os centros electroactivos adjacentes. Estes modelos consideram que o transporte de carga, numa primeira aproximação, é descrito pelo gradiente de concentração do transportador de carga e pode ser quantificado em termos de um coeficiente de difusão [11,12]. Posteriormente, foram desenvolvidos modelos mais elaborados onde são considerados outros factores que

influenciam a velocidade do transporte de electrões tais como: (i) concentração dos centros electroactivos^[13]; (ii) restrições da mobilidade dos segmentos e cadeias do polímero (filmes rígidos)^[9]; (iii) migração e difusão dos contra-íões que compensam a carga do filme^[10]; (iv) morfologia do filme^[11].

Polímeros condutores

Os polímeros condutores são constituídos por moléculas orgânicas contendo ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica. Nestes materiais, o transporte de carga efectua-se através de electrões π deslocalizados e não através da permuta de electrões entre centros electroactivos localizados e bem definidos, como ocorre para os polímeros redox.

Estes materiais apresentam a capacidade de se interconverterem entre uma forma condutora e uma forma isoladora, dependendo do potencial. Este comportamento pode ser descrito com base na teoria das bandas^[12]. Num metal a banda de valência e a banda de condução estão muito próximas (o hiato energético é muito pequeno) e a energia necessária para promover um electrão de um nível para o outro é mínima, Figura 1-3. Consequentemente, os electrões de um metal apresentam uma elevada mobilidade, conferindo ao material elevada condutividade. Num material não condutor, o movimento de electrões é desfavorecido, pois o hiato energético entre a banda de valência e a banda de condução é bastante elevado. No caso de um material semiconductor, o hiato energético tem um valor intermédio entre o valor para um material condutor e um não condutor: os electrões podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução conferindo ao material alguma condutividade.

A condutividade de um semiconductor pode ser aumentada adicionando-lhe pequenas quantidades de determinadas substâncias, processo este denominado por dopagem. A dopagem pode fornecer electrões de condução através da incorporação de átomos contendo electrões em excesso sendo os semicondutores deste tipo denominados semicondutores do tipo *n*. Outro tipo de dopagem é a relativa à incorporação de substâncias deficientes em electrões originando semicondutores designados por semicondutores do tipo *p*.

O comportamento de um polímero condutor assemelha-se ao comportamento de um semiconductor. No estado neutro observam-se propriedades isoladoras devido à

elevada diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, e devido ao facto da banda de valência estar completa. Quando se oxida /reduz o polímero, criam-se novos níveis de energia entre as bandas de valência e as de condução, o que corresponde a uma dopagem do material e permite um movimento relativamente fácil dos electrões.

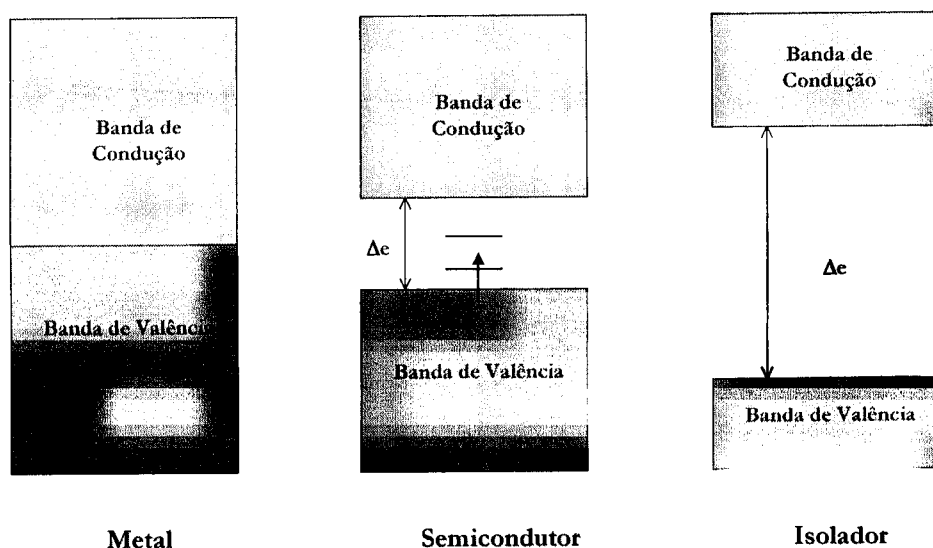


Figura 1-3 – Representação esquemática das bandas em diversos materiais. Δe é a energia necessária para promover a transição de um electrão da banda de valência para a banda de condução.

A oxidação do polímero pode ser considerada um processo de dopagem p e é acompanhada pelo movimento de iões entre a solução e o filme polimérico, de forma a compensar o desenvolvimento de carga positiva no filme; estes iões são usualmente denominados como *dopantes*. A terminologia utilizada é a mesma que nos semicondutores, contudo o processo de dopagem não é idêntico nos dois casos. A dopagem dos semicondutores envolve a substituição deliberada de átomos de material semicondutor, por outros átomos contendo electrões em excesso ou em defeito; no caso dos polímeros condutores a dopagem envolve a oxidação dos filmes poliméricos e, simultaneamente, a introdução de aniões de compensação de carga no filme.

1.1.4 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

O processo de transferência de carga em polímeros com multicamadas é um processo complexo que engloba vários passos: (i) processo de transferência electrónica heterogéneo entre o eléctrodo e o filme, (ii) processo de transferência electrónica ao longo

das cadeias poliméricas, e (iii) fluxo de iões e de solvente. Na Figura 1-4 encontra-se representado o processo de transferência de carga num eléctrodo com multicamadas poliméricas, para polímeros redox e polímeros condutores.

A velocidade de transferência electrónica na interface eléctrodo/polímero é normalmente rápida, e por essa razão a velocidade do processo global é usualmente controlada pela cinética do transporte electrónico através do polímero. Estes processos são acompanhados por um fluxo de iões de modo a manter a electroneutralidade da estrutura polimérica; durante a redução das espécies electroquimicamente activas, os catiões do electrólito de suporte migram da solução para o interior do polímero, ou os aniões inicialmente presentes no interior deste, são expelidos do polímero para a solução. A ocorrência de uma destas situações depende do polímero e das condições experimentais usadas e esta velocidade pode, em determinadas situações, ser suficientemente lenta tornando-se o passo mais lento e, conseqüentemente, o processo de transferência de carga passa a ser controlada pela difusão dos iões.

Pode-se concluir que o processo de transferência de carga nestes agregados moleculares organizados depende significativamente da estrutura tridimensional do polímero, visto que esta influencia quer a velocidade de transporte de electrões entre os centros activos, quer a velocidade de entrada e de saída de solvente e iões, que ocorre simultaneamente^[14].

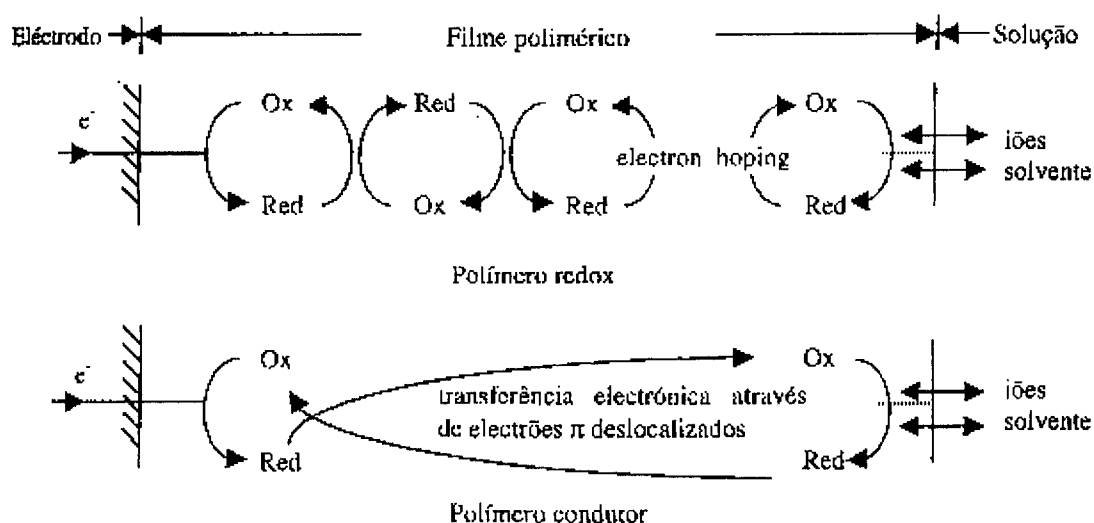


Figura 1-4 – Reacção global de eléctrodo para um filme redox e para um filme condutor.

A natureza complexa do processo de transferência de carga nos polímeros electroquimicamente activos implica a utilização de um elevado número de técnicas^[15] para a caracterização deste processo: técnicas electroquímicas como a voltametria cíclica, a cronoamperometria, a voltametria de impulso normal e a impedância electroquímica permitem obter informação sobre as propriedades electroquímicas do filme; as técnicas espectroscópicas sob controlo electroquímico, como o ultravioleta-visível, o infravermelho com transformada de Fourier, Raman, ressonância paramagnética electrónica e a elipsometria permitem obter informação sobre a estrutura electrónica, as propriedades ópticas do polímero, o mecanismo do transporte de carga, a espessura do filme e analisar de uma forma qualitativa o movimento de iões e solvente entre o filme e a solução; a microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico (EQCM) e a deflexão de raio laser (PBD) permitem determinar, qualitativamente e quantitativamente, a transferência de espécies químicas, iões/solvente, entre o filme e a solução, e de uma forma discriminada.

1.1.5 ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM COMPLEXOS DE Ni(II) COM BASES DE SCHIFF TETRADENTADAS DO TIPO N₂O₂

Os complexos de Ni(II) com bases de Schiff tetradentadas do tipo N₂O₂ derivadas do salicilaldeído são oxidados a complexos de Ni(III) hexacoordenados em solventes fortemente coordenantes, tais como (CH₃)₂NCO e (CH₃)₂SO^[16-21], enquanto que em solventes com moderado/fraco poder de coordenação, de que é exemplo o CH₃CN, os complexos polimerizam na superfície do eléctrodo de trabalho, originando filmes electroactivos^[22-32].

Os estudos de electropolimerização de complexos de Ni(II) com este tipo de ligandos foram iniciados por Goldsby e seus colaboradores^[26,27], que começaram por electropolimerizar vários complexos de Ni(II), nomeadamente [Ni(salen)] e seus derivados, em eléctrodos de Pt e óxido de estanho dopado com índio. Posteriormente, Audebert^[28-31] e Dahm^[32] electropolimerizaram este tipo de complexos usando essencialmente a voltametria cíclica e a coulometria a potencial constante.

Inicialmente, o mecanismo de polimerização, bem como o comportamento electroquímico de oxidação dos eléctrodos modificados, não se encontravam completamente compreendidos, e dos vários estudos feitos identificaram-se dois tipos

distintos de comportamento. Goldsby propôs que a polimerização ocorre por um processo de oxidação baseado no ligando. Por seu lado, Audebert^[26-31] e Dahm^[32] propuseram um processo de oxidação centrado no metal, seguido da formação irreversível de ligações fenil-fenil entre monómeros de Ni(III). Em relação ao comportamento electroquímico de oxidação, Dahm^[32] e Audebert^[26-31] consideraram-no também centrado no metal, enquanto que Goldsby propõem que o sítio electroquimicamente activo no polímero é o ligando.

Vilas-Boas^[22] utilizando os conjuntos de técnicas espectroscópicas, IVTF e UV-VIS (*in situ*) e RPE (*ex-situ*), obteve resultados que evidenciam, claramente, uma electroactividade centrada no ligando.

Os estudos de electropolimerização deste tipo de complexos de Ni(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído com diferentes pontes de diimina foram alvo de estudo exaustivo no nosso laboratório. A fórmula de estrutura dos complexos estudados encontra-se representada na Figura 1-5.

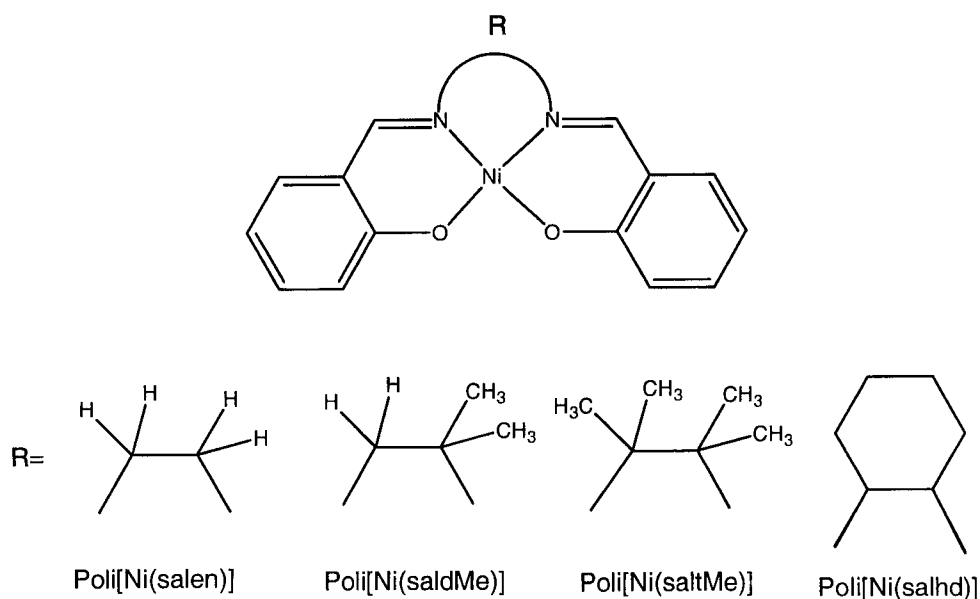


Figura 1-5 – Fórmula de estrutura de alguns complexos de Ni(II) com bases de Schiff do tipo N_2O_2 derivadas do salicilaldeído com diferentes pontes de diimina.

Dos polímeros estudados, os filmes poliméricos obtidos pela electropolimerização oxidativa de [Ni(saltMe)] apresentam comportamento electroquímico reversível num

intervalo alargado de potencial (0 – 1,3 V), elevada condutibilidade, estabilidade e durabilidade electroquímica e, por conseguinte, tem sido alvo de uma caracterização exaustiva.

Os estudos electroquímicos de filmes de poli[Ni(saltMe)] por voltametria cíclica e cronoamperometria, mostraram que o regime de controlo do processo de transferência de carga destes polímeros pode ser modificado pela alteração da espessura dos filmes ou pela escala de tempo experimental. Para filmes preparados com número reduzido de ciclos de varrimento de potencial (filmes finos) a forma do voltamograma cíclico é determinada pela escala de tempo associada a esta técnica, pelo que o filme apresenta comportamento típico de monocamada, em que a velocidade da transferência de carga é controlada cineticamente. Com o aumento da espessura do filme e/ou velocidade de varrimento, observa-se uma variação no passo limitante do processo de transferência electrónica, de um regime controlado cineticamente para um regime controlado por difusão. A caracterização dos eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)] (expostos a uma solução de perclorato de tetraetilamónio 0,1 mol dm⁻³ em acetonitrilo) por voltametria cíclica e cronoamperometria^[22,23], permitiu ainda caracterizar o mecanismo de transporte de carga neste filmes poliméricos, tendo-se obtido valores para os coeficientes de difusão. A comparação dos coeficientes de difusão associados às reacções electroquímicas catódica e anódica, assim como a sua dependência na espessura do filme, foi interpretada com base numa possível entrada de anião perclorato e de acetonitrilo durante o processo de oxidação do filme, sugerindo a participação destas espécies na transferência de carga no filme de poli[Ni(saltMe)].

Estes resultados levaram ao estudo destes filmes por elipsometria e EQCM-PBD^[24]. A elipsometria revelou um aumento da espessura do filme durante a oxidação, devido ao movimento de iões de perclorato e solvente para o seu interior. A variação da espessura do filme entre o estado neutro e o estado oxidado corresponde a aproximadamente 20%, o que indica um aumento considerável do volume do filme polimérico durante a oxidação. A movimentação de iões e solvente foi confirmada por EQCM-PBD, evidenciando a entrada de solvente e aniões acompanhada de um movimento inverso de catiões, mas com uma contribuição bastante inferior.

Os resultados obtidos por diferentes técnicas espectroscópicas^[25], tais como IV, UV-Vis e EPR, formam um conjunto coerente e mostraram que a oxidação do polímero é

um processo baseado no ligando, em que o centro metálico de Ni(II) participa apenas de uma forma indirecta, servindo de ponte para a deslocalização da carga. O cruzamento dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas espectroscópicas sugere também que os principais transportadores de carga nos filmes de poli[Ni(saltMe)] são polarões.

A oxidação de ferroceno e 1,1'-dimetilferroceno com eléctrodos modificados com filmes de poli[Ni(saltMe)] permitiu ainda avaliar a permeabilidade e as características mediadoras destes filmes e determinar as condições experimentais adequadas para a posterior utilização em reacções de mediação. Para a oxidação destes dois substractos verificou-se que as condições experimentais que maximizam a oxidação mediada pelo polímero são a utilização de filmes espessos de modo a minimizar a reacção directa do substracto no eléctrodo de platina e a utilização de concentrações moderadas de substracto para que a reacção ocorra numa zona mais alargada do polímero. Estes estudos permitiram também verificar que os filmes são porosos e selectivos, relativamente à dimensão das moléculas de substracto^[33].

O objectivo do trabalho descrito nesta dissertação é a caracterização de filmes de poli[Ni(saltMe)] por espectroscopia de impedância electroquímica. Este filme foi escolhido pela sua estabilidade electroquímica e pelo facto de ter sido previamente estudado por várias técnicas: voltametria cíclica, cronoamperometria, EQCM/PBD, IV, UV-Vis e EPR. A espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) surge assim como uma técnica complementar das técnicas já referidas; permitirá obter um panorama geral do processo de transporte de carga que ocorre nestes polímeros, fornecendo informação quantitativa acerca dos processos electroquímicos que ocorrem a diferentes velocidades e podendo corroborar a informação já obtida pelas diferentes técnicas usadas.



2

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELECTROQUÍMICA**

2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

Os sistemas electroquímicos podem ser estudados por aplicação da técnica de medição de impedância. Esta técnica consiste em perturbar a posição de equilíbrio do sistema electroquímico através de um sinal sinusoidal de pequena amplitude, ao contrário do que acontece com as técnicas voltamétricas mais comuns, em que a perturbação é de grande amplitude e aplicada longe da posição de equilíbrio.

A pequena perturbação imposta pode ser um potencial ou uma corrente eléctrica alterna, cuja onda sinusoidal pode tomar mais do que uma frequência. Quando a técnica de impedância faz uso de um intervalo suficientemente alargado de frequências da onda sinusoidal, o sistema electroquímico é examinado perante várias escalas de tempo numa única experiência, o que é uma enorme vantagem comparativamente às técnicas electroquímicas vulgarmente usadas.

A resposta à perturbação sinusoidal é ainda um sinal sinusoidal, que pode diferir em fase e em amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de amplitude entre os dois sinais sinusoidais, designada por impedância, permite analisar o processo de eléctrodo em relação às contribuições da difusão da espécie electroactiva, da cinética de transferência de carga eléctrica, da dupla camada eléctrica, de reacções homogéneas acopladas, etc.

Esta técnica tem aplicações importantes em estudos de corrosão, membranas, sólidos iónicos, electrólitos sólidos, polímeros condutores e interfaces líquido-líquido.

A interpretação dos resultados das medições de impedância é habitualmente conseguida através da comparação entre a célula electroquímica e um circuito eléctrico equivalente constituído por combinações de resistências, condensadores e bobines. No caso de uma célula electroquímica em que ocorre apenas um processo de eléctrodo simples, o circuito equivalente será constituído por um componente representativo do transporte de massa por difusão, um componente representativo da cinética de transferência de carga eléctrica (puramente resistivo) e um outro representativo da capacidade da dupla camada eléctrica.

2.1.1 PRINCÍPIOS GERAIS DOS CIRCUITOS A.C.

A resposta electroquímica a uma perturbação a.c. não pode ser entendida sem o conhecimento prévio dos princípios fundamentais de circuitos a.c..

Quando um potencial alterno, expresso por:

$$V = V_0 \sin \omega t \quad (2.1)$$

onde V_0 é a amplitude, ω é a frequência angular (rad s^{-1}) e t é o tempo, é aplicado aos terminais de uma célula electroquímica, surge no circuito, como consequência, uma corrente alterna caracterizada por:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.2)$$

em que I_0 é a amplitude da corrente alterna e ϕ é o ângulo de fase entre os sinais sinusoidais da perturbação e a da consequente resposta.

A comparação entre as funções de onda da perturbação de potencial e da corrente eléctrica permite extrair informação qualitativa e quantitativa sobre os processos electroquímicos que ocorrem no interior da célula. Esta comparação é feita de modo apropriado através da propriedade física que resulta da razão entre o potencial aplicado e a intensidade de corrente e que é denominada por *impedância*, Z .

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (2.3)$$

O comportamento de um circuito eléctrico, que é formado por vários elementos passivos (resistências, condensadores e bobinas) é naturalmente uma função do comportamento individual dos elementos constituintes e do modo como estes se inserem no circuito. Para cada elemento, a corrente eléctrica que passa quando sujeita a um potencial sinusoidal de frequência ω e amplitude V_0 , é caracterizada por:

- a) para o caso de uma resistência

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \quad (2.4)$$

- b) para o caso de um condensador

$$I(t) = \omega C V_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (2.5)$$

onde C é a capacidade do condensador

- c) para o caso de uma bobina

$$I(t) = \frac{V_0}{\omega L} \text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.6)$$

onde L é o coeficiente de auto-indução da bobina.

Por sua vez, as impedâncias de uma resistência, R , de um condensador, C , e de uma bobina, L , são respectivamente:

$$Z_R = R \quad Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad Z_L = j\omega L \quad (2.7)$$

A impedância total do circuito pode ser obtida através das leis de Kirchoff. Para um circuito simples constituído por dois elementos em série, a respectiva impedância total é dada por:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (2.8)$$

Enquanto a combinação em paralelo de dois elementos conduz a uma impedância total que é definida por:

$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (2.9)$$

sendo Z_1 e Z_2 as impedâncias dos elementos presentes no circuito.

A impedância é uma grandeza vectorial pelo que pode ser convenientemente representada por duas componentes vectoriais dependentes do referencial adoptado. Deste modo, a impedância é definida por $|Z|$ e ϕ ou pelas duas componentes Z' e Z'' resultantes da projecção do vector Z sobre os eixos de um referencial ortonormal, Figura 2-1, vulgarmente conhecido por plano complexo.

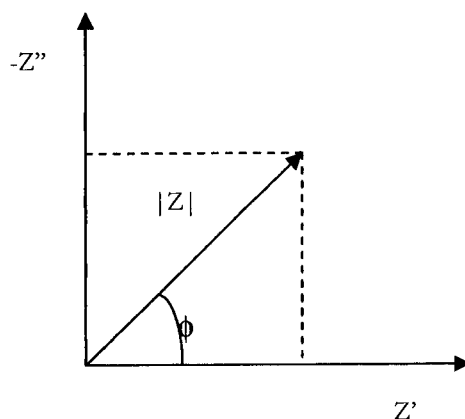


Figura 2-1 – Plano complexo usado na representação vectorial da impedância.

As duas formas de representação da impedância podem ser convertidas uma na outra através da relação de Euler:

$$e^{j\alpha} = \cos(\alpha) + j \sin(\alpha) \quad (2.10)$$

Atendendo a esta relação, a expressão (2.3) pode ser rescrita sob a forma:

$$Z = \frac{V_0}{I_0} \frac{e^{j\alpha}}{e^{j(\alpha+\phi)}} = |Z| e^{-j\phi} \quad (2.11)$$

Tendo em conta que

$$\cos \phi = \frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \quad (2.12)$$

e

$$\sin \phi = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \quad (2.13)$$

obtém-se

$$\begin{aligned} |Z| e^{-j\phi} &= (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \left[\frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} - j \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \right] \\ |Z| e^{-j\phi} &= Z' - jZ'' \end{aligned} \quad (2.14)$$

Deste modo, a impedância pode ser separada numa parte real, Z' , que está em fase com o sinal perturbador, e numa parte imaginária, Z'' , que se encontra desfasada do sinal perturbador de 90° .

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.15)$$

O valor do módulo da impedância pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.16)$$

No plano complexo, a projecção do vector Z sobre o eixo das ordenadas corresponde à componente imaginária da impedância, enquanto a projecção sobre o eixo das abcissas corresponde à parte real, de onde resulta que:

$$Z' = |Z| \cos \phi \text{ e } Z'' = |Z| \sin \phi \quad (2.17)$$

Por sua vez, o valor de ϕ pode ser calculado a partir da expressão

$$\phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (2.18)$$

O valor da impedância varia com a frequência do sinal sinusoidal aplicado (potencial ou corrente eléctrica) pelo que para se conhecer os elementos eléctricos que compõe um circuito e a forma como estão distribuídos é necessário medir a impedância a várias frequências. Os valores medidos de Z' e Z'' são representados num plano complexo com cada ponto a corresponder a uma frequência diferente. O diagrama obtido é habitualmente designado por diagrama de Nyquist. Outra representação comum é o diagrama de Bode, onde se representam conjuntamente as funções $\log |Z|$ vs $\log \omega$ e ϕ vs $\log \omega$, o que permite visualizar mais facilmente o tipo de elementos eléctricos presentes no circuito e o intervalo de frequências em que a influência de cada um deles é predominante.

Circuito Constituído por uma Resistência e um Condensador em Série

A combinação em série de uma resistência e um condensador constitui um circuito eléctrico simples, Figura 2-2, cuja impedância é definida por:

$$Z = Z_R + Z_C \quad (2.19)$$

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (2.20)$$



Figura 2-2 – Esquema ilustrativo de um circuito eléctrico constituído por uma combinação em série de uma resistência e um condensador.

A componente real da impedância depende apenas da resistência R , enquanto a componente imaginária depende da capacidade do condensador e da frequência angular do sinal sinusoidal. O espectro de impedância representado na forma de diagrama de Nyquist, Figura 2-3, é então constituído por um conjunto de pontos que se alinham paralelamente ao eixo imaginário e que se afastam cada vez mais do eixo real à medida que a frequência diminui. A projecção do alinhamento vertical sobre o eixo real identifica-se com o valor da resistência do circuito.

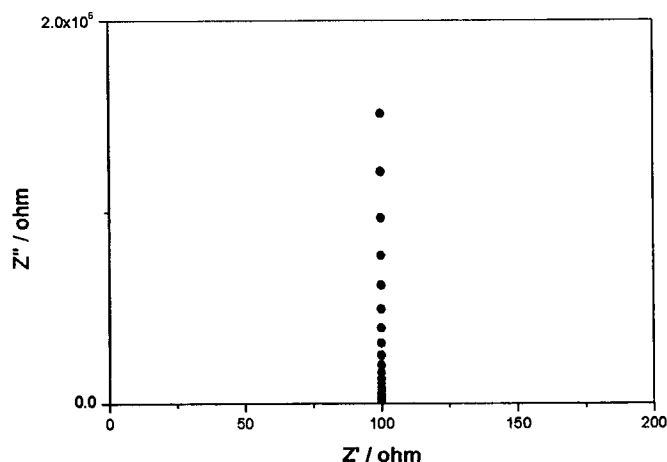


Figura 2-3 – Diagrama de Nyquist para um circuito RC em série com $R = 100 \, \Omega$, $C = 1 \, \mu\text{F}$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

O correspondente diagrama de Bode encontra-se representado na Figura 2-4. Para frequências elevadas verifica-se a desigualdade:

$$R \gg \frac{1}{\omega C} \quad (2.21)$$

o que leva a que $|Z|$ seja independente da frequência.

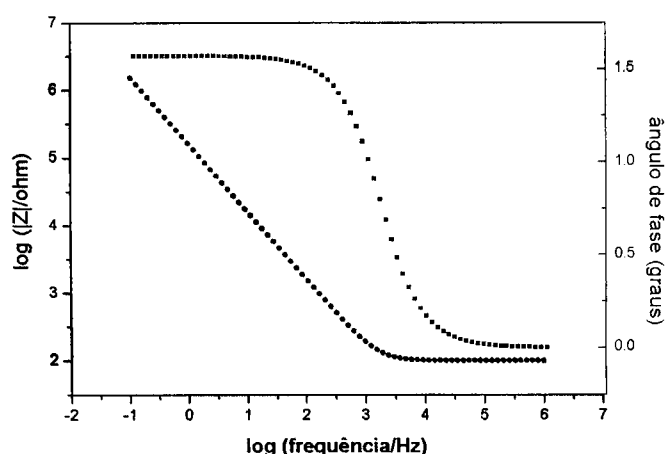


Figura 2-4 – Diagrama de Bode para um circuito RC em série com $R = 100 \, \Omega$, $C = 1 \, \mu\text{F}$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

Por sua vez, para baixas frequências a impedância deixa de sofrer a influência da resistência, uma vez que:

$$R \ll \frac{1}{\omega C} \quad (2.22)$$

pelo que o $\log |Z|$ passa a depender linearmente de $\log \omega$, sendo o declive igual a -1 .

Dado que a impedância é predominantemente resistiva para frequências elevadas e predominantemente capacitiva para frequências baixas, o ângulo da diferença de fase é aproximadamente nulo para frequências elevadas e tende para 90° à medida que a frequência diminui.

Circuito Constituído por uma Resistência e um Condensador em Paralelo

A combinação em paralelo de uma resistência e um condensador constitui um outro exemplo de um circuito eléctrico simples, Figura 2-5, cuja impedância total é definida por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.23)$$

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.24)$$

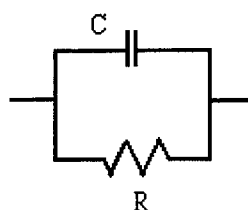


Figura 2-5 – Esquema ilustrativo de um circuito eléctrico constituído por uma combinação em paralelo de uma resistência e um condensador.

Para melhor se compreender o espectro de impedância do circuito RC em paralelo, é conveniente rescrever a expressão anterior da impedância total em termos de Z' e Z'' .

$$\left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (2.25)$$

Esta equação descreve uma circunferência centrada no ponto $R/2$ do eixo real e com um raio de $R/2$, cuja representação no plano complexo está esquematizada na Figura 2-6. Deste modo, o valor da resistência identifica-se com o diâmetro da semicircunferência. O valor da capacidade pode igualmente ser obtido a partir do espectro de impedância. Para o efeito, é necessário conhecer a frequência, ω_m , a que ocorre o valor máximo de Z'' , para

além da resistência R , uma vez que a capacidade relaciona-se com estes parâmetros através da expressão:

$$C = \frac{1}{\omega_m R} \quad (2.26)$$

O diagrama de Bode para este circuito, Figura 2-7, evidencia uma relação linear, com declive -1 , entre o $\log |Z|$ e o $\log \omega$ para frequências elevadas. Para baixas frequências, a dependência anterior deixa de se observar, passando o valor de Z a ser independente da frequência do sinal perturbador e a identificar-se com o valor de R .

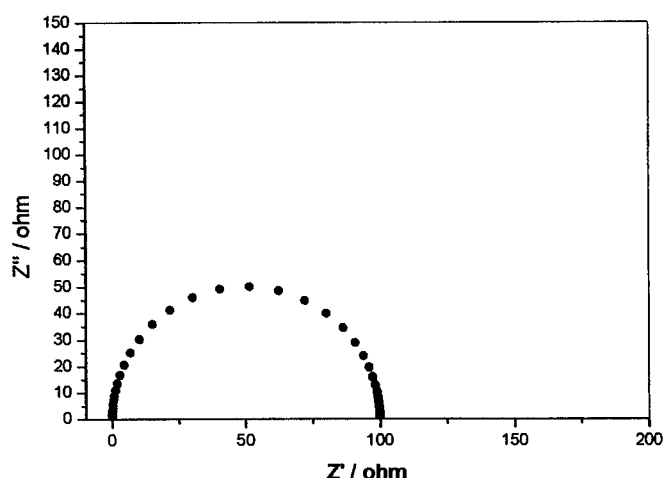


Figura 2-6 – Diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo com $R = 100 \, \Omega$, $C = 1 \, \mu\text{F}$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

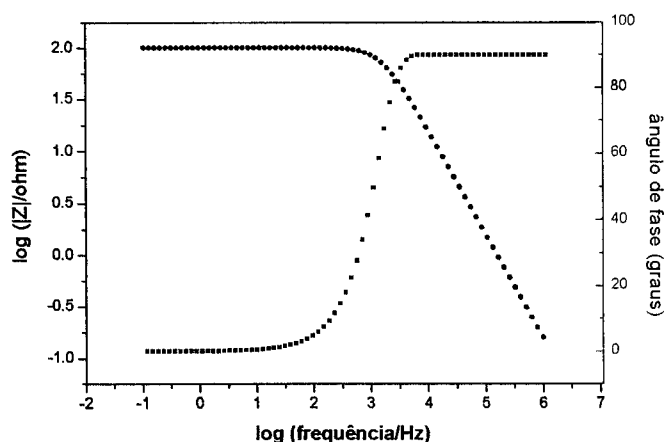


Figura 2-7 – Diagrama de Bode para um circuito RC em paralelo com $R = 100 \, \Omega$, $C = 1 \, \mu\text{F}$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

O comportamento dos diagramas de Nyquist e de Bode são justificados a partir da discussão da expressão da impedância total.

Assim, para frequências elevadas, a impedância total reduz-se ao termo:

$$Z = -j \frac{1}{\omega C} \quad (2.27)$$

uma vez que:

$$1 \ll \omega^2 C^2 R^2 \quad (2.28)$$

e

$$R \ll \omega C R^2 \quad (2.29)$$

Para as baixas frequências, a impedância total identifica-se com R:

$$Z = R \quad (2.30)$$

dado que:

$$1 \gg \omega^2 C^2 R^2 \quad (2.31)$$

e

$$R \gg \omega C R^2 \quad (2.32)$$

Uma vez que a impedância total é predominantemente capacitiva para frequências elevadas e predominantemente resistiva para frequências baixas, o ângulo da diferença de fase é aproximadamente igual a 90° para frequências elevadas, diminuindo à medida que a frequência diminui até se anular para frequências suficientemente baixas.

O espectro de impedância de uma célula electroquímica não é tão simples como os espectros acabados de descrever. No entanto, a sua interpretação pode ser razoavelmente feita usando uma combinação adequada de resistências e condensadores, habitualmente designada por circuito equivalente.

2.1.2 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA INTERFACE COM ELÉCTRODOS NÃO MODIFICADOS

A quantidade de carga eléctrica, q , acumulada no eléctrodo de trabalho de uma célula electroquímica depende do potencial aplicado, E , pelo que a sua variação infinitesimal com o potencial define a chamada capacidade diferencial do sistema interfacial, C , designada também por capacidade da dupla camada.

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{T,P,\mu} \quad (2.33)$$

Esta expressão é válida para condições de temperatura, pressão e potencial químico constantes.

Para perturbações suficientemente pequenas de q e E , a estrutura da interface de uma célula electroquímica pode ser representada por um condensador eléctrico.

A resposta da interface à variação do potencial aplicado depende também da reacção de transferência de carga eléctrica que eventualmente possa ocorrer. Se a reacção for lenta, a sua velocidade será controlada somente pela transferência de carga através da interface. Neste caso, a linearização da equação de Butler-Volmer define a relação entre a corrente eléctrica, i , e a sobretensão, η , através da expressão:

$$R_{CT} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right) = \frac{RT}{zFi_0} \quad (2.34)$$

em que i_0 é a corrente eléctrica de permuta e os restantes símbolos têm o significado habitual.

Porém, a cinética do processo faradaico pode também ser controlada pelo transporte de massa por difusão da espécie electroactiva. Neste caso, a resposta da célula electroquímica à perturbação sinusoidal é descrita pela chamada impedância de Warburg, W :

$$W = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad (2.35)$$

em que σ é um parâmetro que depende, entre outros factores, do coeficiente de difusão da espécie electroactiva. Esta impedância aumenta com a diminuição da frequência, mas as suas componentes, real e imaginária, são numericamente iguais, pelo que o ângulo da diferença de fase é de 45° .

Para além da impedância do processo faradaico e do condensador associado à estrutura da interface electroquímica, há ainda a considerar a resistência da solução de electrólito entre o eléctrodo de trabalho e de referência, R_0 . Esta resistência depende da geometria da célula e da conductividade da solução usada no ensaio electroquímico.

Reunindo as diferentes contribuições que se tem vindo a considerar, poder-se-á obter uma primeira aproximação do que poderá ser a impedância de um processo

electroquímico, cujo circuito equivalente se encontra representado na Figura 2-8 e é habitualmente conhecido por circuito de Randles.

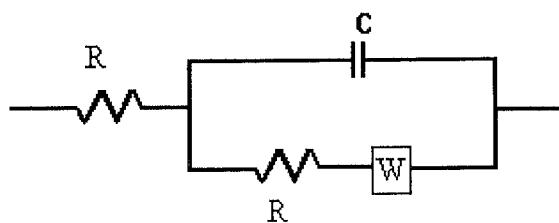


Figura 2-8 – Circuito equivalente de Randles para um processo electroquímico com uma espécie electroactiva.

Para frequências elevadas, a influência do termo de Warburg na impedância associada ao circuito equivalente de Randles pode ser desprezada, uma vez que a sua contribuição depende de $\omega^{-1/2}$. Esta simplificação reduz o circuito equivalente a uma resistência em série com uma combinação em paralelo de um condensador com uma outra resistência. Deste modo, pode-se concluir que a resposta do circuito equivalente é caracterizada por uma semicircunferência centrada sobre o eixo real, mas agora no ponto identificado por $(R_0 + R_{CT}/2)$.

Para frequências suficientemente baixas, as contribuições da impedância provenientes do condensador e da resistência que lhe está em paralelo podem ser desprezáveis, pelo que a impedância do circuito equivalente de Randles é dominada pela contribuição de Warburg. Nestas condições, o diagrama de Nyquist evidencia uma recta de declive unitário.

Atendendo às duas situações de frequência limite, o diagrama de Nyquist para o circuito equivalente de Randles é uma combinação das conclusões referidas para cada uma das situações avaliadas, como se pode observar através da Figura 2-9.

O diagrama de Bode típico que resulta do circuito equivalente de Randles encontra-se representado na Figura 2-10. Para frequências elevadas, o valor da impedância permanece constante e igual a R_0 , enquanto ϕ assume um ângulo próximo de 0° .

Com a diminuição da frequência começa a fazer-se sentir a influência da combinação RC em paralelo, o que leva ao aumento de $|Z|$ e do ângulo ϕ . Durante a influência desta combinação, o valor de Z não pára de aumentar, enquanto ϕ passa por um máximo relativo para a frequência a que ocorre o valor máximo de Z'' na região do

semicírculo. Quando a referida influência deixa de ser dominante e dá lugar ao efeito do elemento de Warburg, o logaritmo do valor de Z tende inicialmente para o valor de $\log(R_0 + R_{CT})$ para passar a aumentar linearmente com o $\log \omega$, sendo o declive de $-1/2$. Por sua vez, ϕ atinge um mínimo relativo para posteriormente aumentar até atingir um ângulo de 45° .

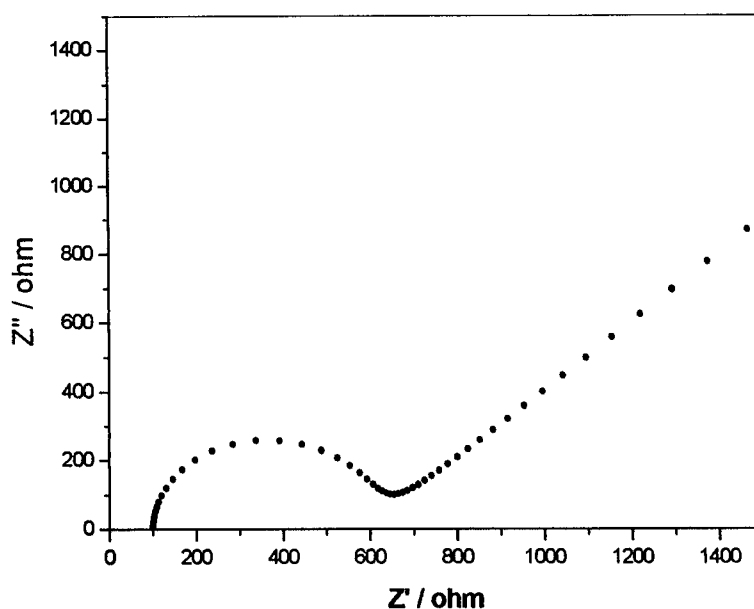


Figura 2-9 – Diagrama de Nyquist típico de um circuito equivalente de Randles, com $R_0 = 100 \, \Omega$, $C_{DL} = 1 \, \mu F$, $R_{CT} = 500 \, \Omega$ e $W = 1 \, mF$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

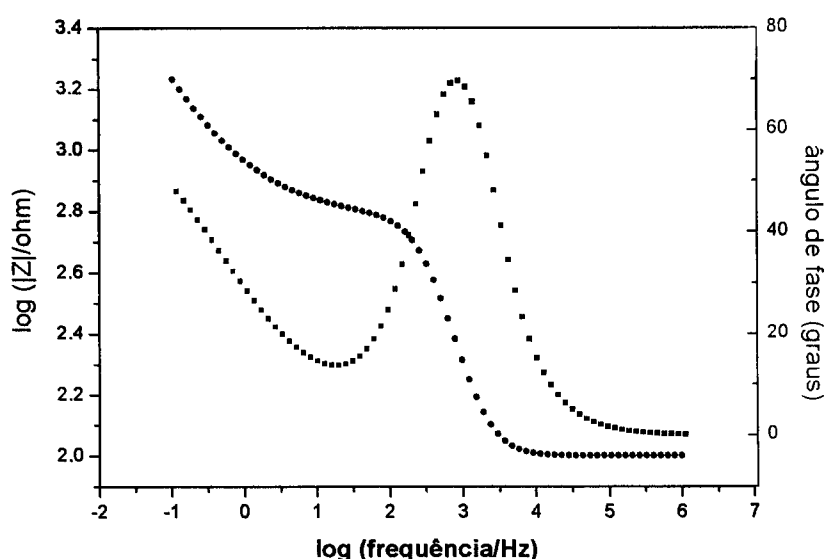


Figura 2-10 – Diagrama de Bode típico de um circuito equivalente de Randles com $R_0 = 100 \, \Omega$, $C_{DL} = 1 \, \mu F$, $R_{CT} = 500 \, \Omega$ e $W = 1 \, mF$ e um intervalo de frequência compreendido entre 1000 kHz e 0,1 Hz.

2.1.3 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA INTERFACE COM ELÉCTRODOS MODIFICADOS

Os eléctrodos modificados com polímeros electroquimicamente activos tornaram-se um dos temas de investigação mais activos na área da electroquímica durante os últimos anos.

O processo global de oxidação/redução de um polímero electroactivo é vulgarmente descrito como a sobreposição de fenómenos de relaxação, reacções electroquímicas, nucleação e processos de difusão que ocorrem em solução e no estado sólido.

Quando o polímero é submetido a um potencial positivo por um determinado período de tempo, atinge-se um estado condutor com a formação de cargas positivas ao longo da cadeia polimérica. De modo a manter a electroneutralidade ocorre ingresso de iões negativos da solução de electrólito de suporte para o interior do polímero. Durante a oxidação de polímeros electroactivos a transferência de carga eléctrica é rápida e é seguida por movimento de espécies iónicas numa escala de tempo que se julga ser menor. Durante esta movimentação iónica podem ocorrer alterações conformacionais no filme polimérico. O movimento iónico vai depender da natureza e concentração dos aniões presentes em solução e também da morfologia do filme^[34].

A EIS tem sido amplamente utilizada na investigação dos processos de transporte de carga em polímeros electroquimicamente activos. Existem vários modelos que têm em conta a movimentação de espécies iónicas associada ao desenvolvimento de carga e salto de electrões no filme polimérico^[35-45]. Estes modelos consideram dois tipos de transportadores de carga: electrões e aniões. O efeito da espessura do filme e da composição do electrólito de suporte^[46-57] na velocidade de propagação de carga através do polímero são difíceis de explicar com base nestes modelos de impedância e existe alguma controvérsia^[58, 59]. Observam-se frequentemente desvios ao comportamento previsto pelos modelos. Estes desvios têm sido explicados em termos da distribuição dos coeficientes de difusão, espessura não uniforme, carga aprisionada, natureza porosa dos eléctrodos, aumento de volume do polímero, perda lenta de carga e migração iónica^[42].

A resposta electroquímica de filmes poliméricos à perturbação sinusoidal é descrita por dois tipos básicos de modelo. Um deles considera o filme electroactivo como uma estrutura homogénea, em que a fronteira macroscópica entre o filme e a solução de

electrólito tem um papel central^[60-63]. Sob esta perspectiva, o transporte iónico é modelado através de mecanismos difusivos ao longo da matriz polimérica. O outro modelo evidencia a natureza porosa dos filmes poliméricos e distribui a interface polímero|electrólito por múltiplos locais do interior da matriz polimérica^[64-68]. O transporte de carga e a polarização, que ocorrem simultaneamente no polímero e na solução de electrólito, e a estrutura interfacial complexa, devido à rede de poros, em que o processo electroquímico tem lugar, leva a que este modelo proponha circuitos equivalentes igualmente complexos, de que resulta no aparecimento de termos de impedância total bastante complexos.

a) Modelo homogéneo

O modelo homogéneo de interpretação do comportamento dos filmes poliméricos electroquimicamente activos baseia-se no modelo proposto por Ho *et al*^[60, 69] para interpretar os resultados provenientes do estudo da difusão do catião lítio em filmes finos de WO_3 . Este modelo considera a matriz polimérica compacta e, por consequência, a interface polímero| solução de electrólito é tratada numa perspectiva macroscópica.

Como o circuito de Randles é usualmente o ponto de partida para o desenvolvimento de circuitos equivalentes mais complexos, o modelo homogéneo prevê que os resultados de impedância de um polímero condutor possam ser analisados com base no circuito equivalente de Randles modificado, que se encontra esquematizado na Figura 2-11.

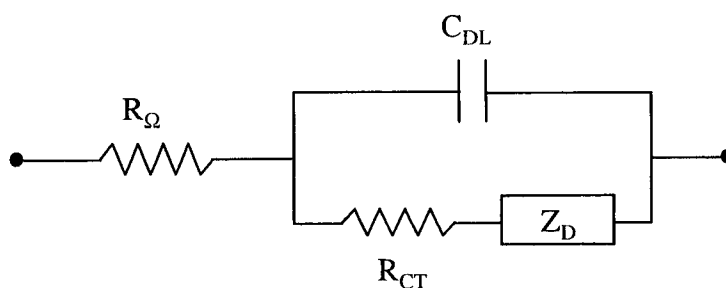


Figura 2-11 - Circuito equivalente de Randles modificado.

Neste circuito, R_Ω representa a resistência da solução de electrólito e do polímero, C_{DL} é a capacidade da dupla camada da interface polímero/solução de electrólito, R_{CT} é a

resistência da transferência de carga e Z_D representa um elemento complexo do circuito associado à contribuição do transporte de massa por difusão.

Para um processo de difusão semi-infinita, o termo de impedância Z_D identifica-se com o termo da impedância de Warburg, W , definido anteriormente.

Porém, o processo de difusão que ocorre no interior do filme condutor não pode ser descrito por um regime semi-infinito em consequência da dimensão reduzida da espessura do filme polimérico, pelo que o termo Z_D terá de ser obtido a partir de um processo de difusão descrito por um regime finito.

De uma maneira geral, o processo redox que ocorre num polímero condutor é governado pela transferência de carga proveniente do metal, que serve de suporte ao polímero, e pela difusão electrónica que se estabelece entre o metal e os diferentes locais activos que se encontram no seu interior. Em simultâneo ocorre igualmente a difusão do contra-íão do electrólito de suporte pelo interior do polímero para o manter electricamente neutro. O transporte de carga no interior do polímero será, então, descrito pelo processo mais lento dos dois, que ocorrem em simultâneo. No entanto, para qualquer uma das situações, o termo de impedância Z_D é sempre definido por:

$$|Z_D| = \frac{V_0}{I_0} \quad (2.36)$$

em que V_0 é a amplitude de potencial da perturbação sinusoidal e I_0 é a amplitude da intensidade de corrente que resulta da aplicação da perturbação sinusoidal do potencial à impedância Z_D .

Para se calcular o valor de Z_D é necessário apenas encontrar o valor de I_0 , uma vez que V_0 é conhecido.

Dado que Z_D representa a componente da impedância da zona de difusão, I_0 será obtida a partir da intensidade de corrente de difusão que atravessa o polímero, que é definida, em termos de densidade de corrente, pela expressão:

$$i_d = -\frac{zFD}{N} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} \quad (2.37)$$

em que z é a carga da espécie química considerada (ião ou electrão), F é a constante de Faraday, N é a constante de Avogrado e l é a espessura do polímero.

Por sua vez, o termo diferencial da expressão anterior é obtido depois de se resolver a equação da 2ª lei de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

em que C é a concentração de carga à distância x no interior do eléctrodo e no instante de tempo t .

Apesar da solução da equação anterior ser independente do processo que limita a difusão de carga no interior do polímero, o mesmo já não acontece com as condições fronteira que se devem aplicar na sua resolução. Para facilitar o consequente desenvolvimento, considera-se que a difusão de carga é assegurada pelo transporte de massa de um dos iões do electrólito de suporte. Para esta situação e no sistema de coordenadas esquematizado na Figura 2-12, as condições fronteira são:

$$C = 0, t = 0 \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, x = 0 \quad (2.40)$$

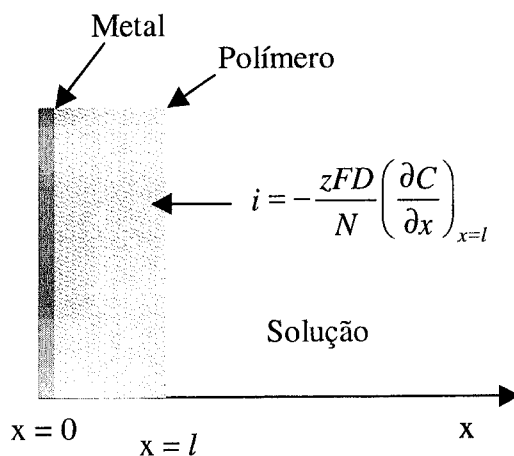


Figura 2-12 - Sistema de coordenadas usado na resolução da 2ª lei de Fick.

Após a resolução da 2ª equação de Fick para estas condições, o termo $(\partial C / \partial x)_{x=l}$ é definido por:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} = \tau \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.41)$$

em que

$$\tau = \frac{\alpha k}{\sqrt{2}} \left(\frac{h^2 + s^2}{d^2} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \phi = \arctan \left(\frac{h + s}{h - s} \right) \quad (2.42)$$

com

$$\alpha = \frac{N}{V_M} \left(\frac{dE}{dy} \right)^{-1} V_0 \quad (2.43)$$

sendo V_M o volume molar do polímero dopado com electrólito suporte e dE/dy a variação da proporção de electrólito suporte no polímero provocada pela perturbação sinusoidal do potencial. Os outros parâmetros são definidos através das expressões seguintes:

$$h = \sinh(2kl) \quad s = \sin(2kl) \quad (2.44)$$

$$d = \cosh^2(kl) \cos^2(kl) + \sinh^2(kl) \sin^2(kl) \quad (2.45)$$

$$k = \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{1/2} \quad (2.46)$$

Atendendo às expressões anteriores, a resposta sinusoidal de i_d é definida por:

$$i_d = -\frac{zFD^{1/2}}{2V_M} \left(\frac{dE}{dy} \right)^{-1} V_0 \omega^{1/2} \left(\frac{h^2 + s^2}{d^2} \right)^{1/2} \sin(\omega t + \phi) \quad (2.46)$$

Então, I_0 identifica-se com:

$$I_0 = -\frac{zFSD^{1/2}}{2V_M} \left(\frac{dE}{dy} \right)^{-1} V_0 \omega^{1/2} \left(\frac{h^2 + s^2}{d^2} \right)^{1/2} \quad (2.47)$$

ou,

$$I_0 = -\frac{V_0 \omega^{1/2}}{2A} \left(\frac{h^2 + s^2}{d^2} \right)^{1/2} \quad \text{com} \quad A = \frac{V_M}{zFSD^{1/2}} \left(\frac{dE}{dy} \right) \quad (2.48)$$

em que S é a área do eléctrodo.

Uma vez conhecida a amplitude da intensidade de corrente, a impedância Z_D é expressa por:

$$|Z_D| = \frac{2A}{\omega^{1/2}} \left(\frac{d^2}{h^2 + s^2} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

Então, as componentes em fase e em quadratura de Z_D são expressas por:

$$Z_D' = \frac{2A}{\omega^{1/2}} \left(\frac{d^2}{h^2 + s^2} \right)^{1/2} \cos \phi$$

$$Z_D'' = \frac{2A}{\omega^{1/2}} \left(\frac{d^2}{h^2 + s^2} \right)^{1/2} \sin \phi$$

(2.50)

Para se avaliar a dependência de Z_D' e Z_D'' com a frequência, considere-se o polímero com as características que se encontram sistematizadas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Características gerais de um polímero.

A	l	D	R ₀	R _{CT}	C _{DL}
Ω s ^{-1/2}	nm	cm ² s ⁻¹	Ω	Ω	nF
200	80	2,50 x 10 ⁻¹¹	50	100	500

Na Figura 2-13 encontra-se registado o comportamento de Z_D' e Z_D'' do polímero no intervalo de frequências compreendido entre 3 kHz e 0,05 Hz.

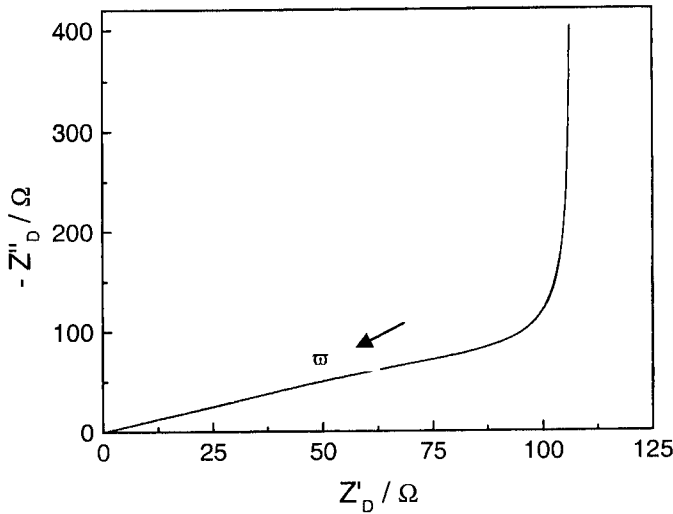


Figura 2-13 - Diagrama de Nyquist do termo de impedância associado à difusão num polímero condutor.

Nas Figuras 2-14 e 2-15 encontram-se representadas as variações de Z_D' e Z_D'' com o logaritmo da frequência angular.

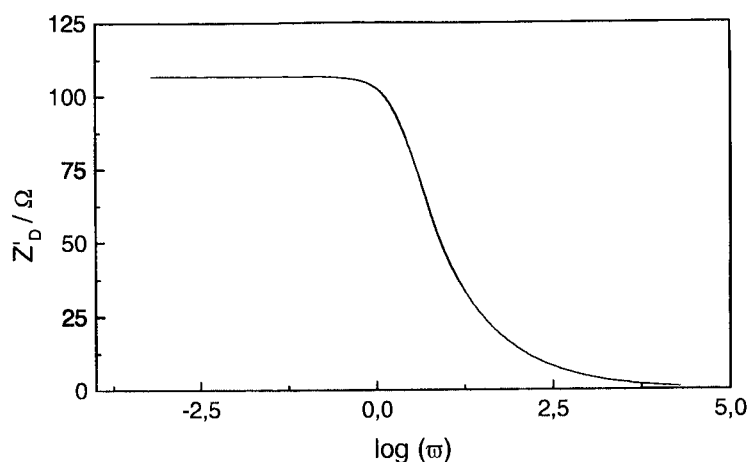


Figura 2-14 - Variação da componente em fase da impedância Z_D com o logaritmo da frequência angular.

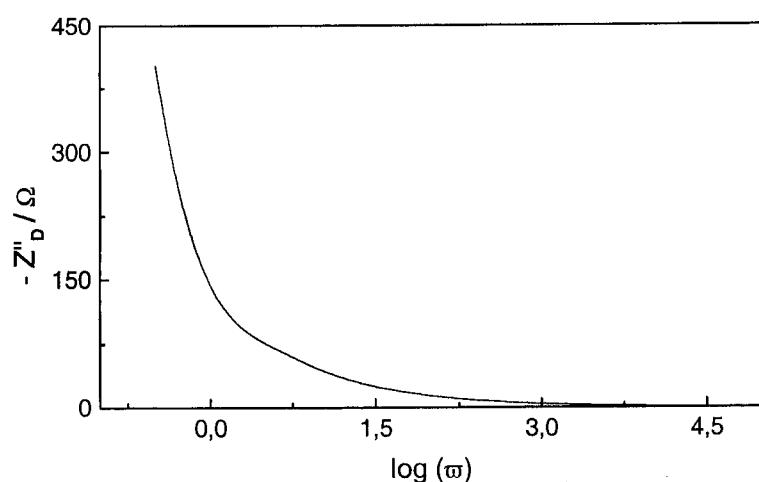


Figura 2-15 - Variação da componente em quadratura da impedância Z_D com o logaritmo da frequência angular.

Por sua vez, o diagrama de Nyquist para o circuito equivalente de Randles modificado, representado na Figura 2-11, encontra-se esquematizado na Figura 2-16. Deste diagrama concluiu-se que o modelo homogêneo prevê que a interface eléctrodo modificado|solução de electrólito tenha um comportamento próximo ao de uma interface constituída por um eléctrodo não modificado. A única diferença reside na parte do diagrama que é descrito pela impedância associada ao transporte de massa por difusão. O regime finito a que o processo de difusão está sujeito vai fazer com que o comportamento linear de declive unitário seja bruscamente interrompido para frequências bastante baixas, levando, por um lado, à saturação do termo real da impedância e, por outro, a uma variação acentuada do correspondente termo imaginário. Tudo se passa como se a impedância de

Warburg se transformasse numa combinação em série de uma resistência com um condensador para frequências bastante baixas.

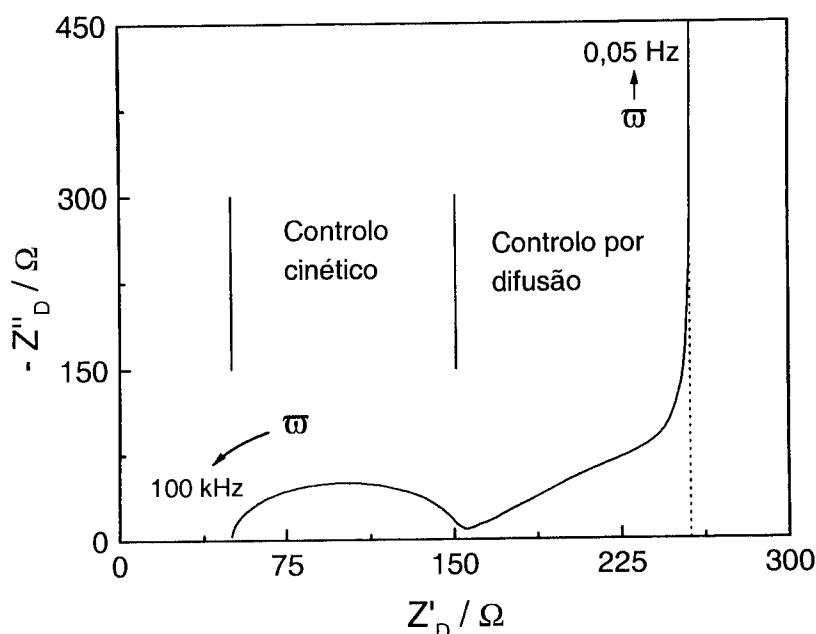


Figura 2-16 - Diagrama de Nyquist para o circuito equivalente de Randles modificado.

De acordo com a interpretação anterior, Z_D é então decomposto em duas contribuições, que se evidenciam em regiões distintas de frequência:

$$Z_D = \sigma(j\omega)^{-1/2} \quad \text{para frequências elevadas}$$

$$Z_D = R_L + \frac{1}{j\omega C_L} \quad \text{para frequências baixas}$$

em que R_L e C_L são respectivamente a resistência limite e a capacidade limite.

O modelo de Ho *et al* permite relacionar os termos de Z_D com as características do polímero, pelo que as duas contribuições podem ser reescritas do seguinte modo:

$$Z_D = A(j\omega)^{-1/2} \quad \text{para} \quad \omega > \frac{4}{B^2}$$

$$Z_D = \frac{AB}{3} + \frac{A}{j\omega B} \quad \text{para} \quad \omega > \frac{1}{4B^2}$$

em que $\sigma = A$, $C_L = \frac{B}{A}$, $R_L = \frac{AB}{3}$ e $B = \frac{l}{D^{1/2}}$.

b) Modelo Poroso

O circuito eléctrico equivalente que modela a impedância da célula é um conjunto de elementos em série que descreve a divisão da pequena perturbação aplicada em três partes: no seio da matriz polimérica, na interface polímero | electrólito e queda de potencial no electrólito e contactos metálicos^[42].

Na Figura 2-17 está ilustrado o caso em que a fase sólida e líquida estão misturadas no espaço, dado que a matriz polimérica é porosa à escala microscópica. Ambos os meios são considerados homogéneos e contínuos.

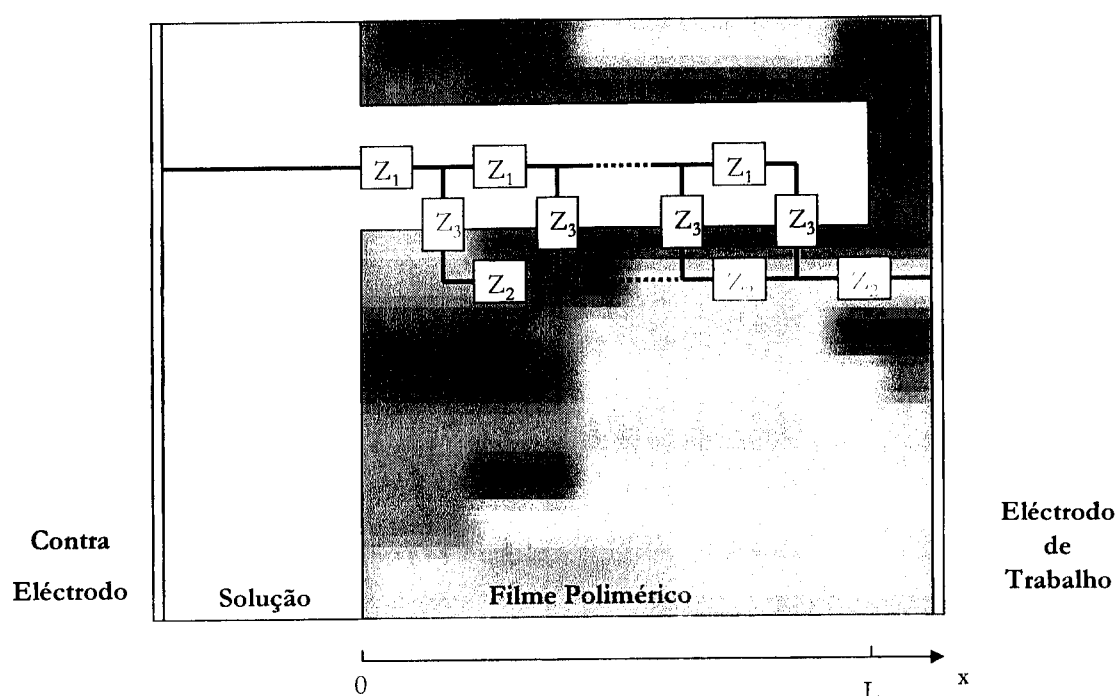


Figura 2-17 – Representação esquemática de um eléctrodo poroso.

Este modelo assume que a contribuição dominante para a corrente é conduzida pelo campo eléctrico e não por difusão. Neste caso, a estrutura porosa do filme electroactivo origina a propagação da corrente eléctrica em várias direcções. A corrente eléctrica pode fluir ao longo de cada meio (fase) paralelamente à superfície interna do poro e pode também ser normal à superfície do poro devido a reacção electroquímica e/ou desenvolvimento de carga capacitiva. O circuito equivalente ramifica-se em cada ponto para cada meio num elemento que continua no mesmo meio, Z_1 ou Z_2 e outro elemento Z_3 que atravessa a interface entre os dois meios. Os elementos Z_1 e Z_2 descrevem a queda

óhmica local em cada ponto dos canais de transporte, dependendo da condutividade do meio e genericamente nas propriedades do transporte, enquanto o elemento Z_3 descreve a transferência de carga na interface devido a correntes faradaicas e polarização na superfície do poro. A impedância interfacial Z_3 pode consistir num circuito equivalente complexo.

Assumindo que a fase sólida é altamente condutora (isto é, um metal poroso) não existe obstáculo ao transporte nesta fase e $Z_2 \approx 0$. Sob esta hipótese a fase 2 é equipotencial e a linha de transmissão está em curto circuito em todos os pontos na fase 2. Por outro lado, o poro inundado apresenta uma resistência distribuída ($Z_1 = r_1$) que depende da condutividade da solução de electrólito. A carga eléctrica pode ser armazenada na dupla camada eléctrica da parede do poro, o que será representado por uma capacidade c_3 no elemento de transferência Z_3 .

Considera-se o caso em que a fase sólida possui uma elevada condutividade comparativamente à fase líquida, $Z_1 \gg Z_2$. Adoptando o pressuposto de que o transporte de carga na fase com maior resistividade é conduzido por gradiente de potencial eléctrico, e assumindo que Z_1 , Z_2 e Z_3 são independentes da posição, o que torna estas quantidades função da frequência de perturbação. A expressão geral para a impedância de uma linha de transmissão de duplo canal é^[42]:

$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \left(L + \frac{2\lambda}{sh(L/\lambda)} + \lambda \frac{Z_1^2 + Z_2^2}{Z_1 + Z_2} \coth(L/\lambda) \right) \quad (2.51)$$

em que: $\lambda = [Z_3 / (Z_1 + Z_2)]^{1/2}$.

Esta expressão pode ser simplificada e interpretada admitindo diferentes aproximações que se apresentam de seguida.

Modelo 1

A linha de transmissão que descreve as características essenciais do transporte eléctrico ao longo de cada fase e a transferência de carga na superfície interna está representado na Figura 2-18.

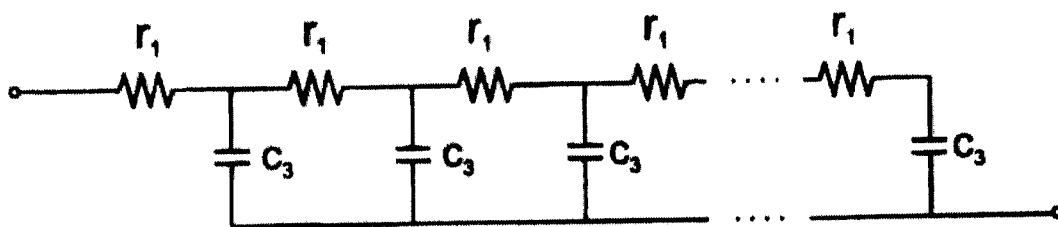


Figura 2-18 - Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso.

Uma superfície idealmente polarizável é descrita por uma capacidade c_3 normalmente atribuída a efeitos de dupla camada,

$$Z_3 = \frac{1}{jc_3\omega} \quad (2.52)$$

A capacidade total (F) nas paredes dos poros será:

$$C_3 = Lc_3 \quad (2.53)$$

e a frequência característica:

$$\omega_L = \frac{1}{R_1 C_3} = \frac{1}{L^2 r_1 c_3} \quad (2.54)$$

A impedância pode ser escrita sob a forma:

$$Z = R_1 (j\omega / \omega_L)^{-1/2} \coth[(j\omega / \omega_L)^{1/2}] \quad (2.55)$$

A frequência característica, ω_L , separa domínios de diferente comportamento, como se pode ver na Figura 2.19. Na zona de altas frequências ($\omega > \omega_L$) obtém-se:

$$Z = \left(\frac{R_1}{C_3} \right)^{1/2} (j\omega)^{-1/2} \quad (2.56)$$

Esta equação (2.56) é usualmente designada por impedância de Warburg surgindo como uma linha de declive unitário na representação da impedância no plano complexo. Para baixas frequências ($\omega < \omega_L$), a equação 2.20 simplifica-se numa combinação em série de dois elementos, resistência e capacidade total da superfície do poro:

$$Z = \frac{1}{3} R_1 + \frac{1}{jC_3\omega} \quad (2.57)$$

Estas expressões são idênticas às obtidas para o modelo homogéneo (Ho *et al.*, página 35).

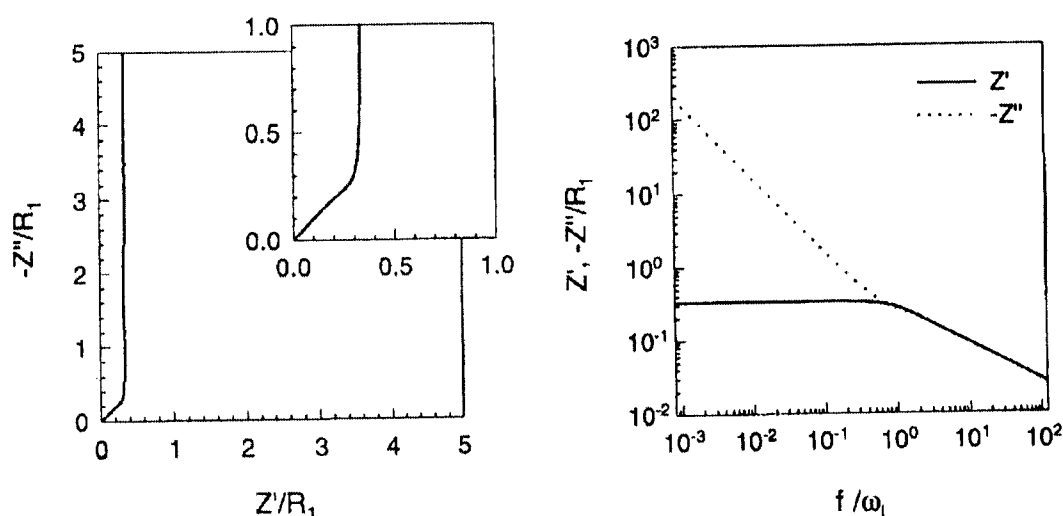


Figura 2-19 – Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 1, equação 2.55. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita.

Modelo 2

Este modelo descreve uma reacção interfacial, por inclusão de uma resistência à transferência de carga em paralelo com a capacidade em Z_3 .

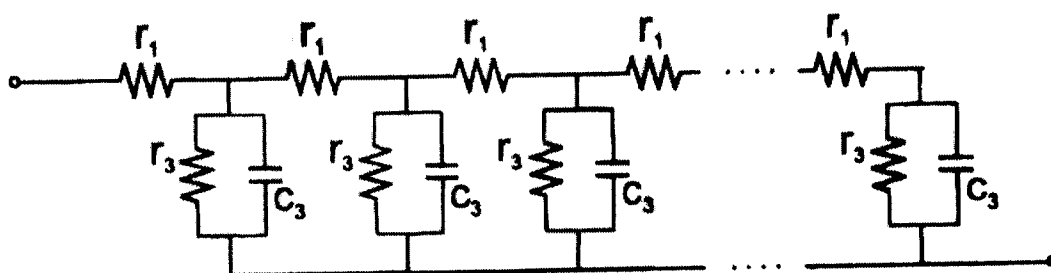


Figura 2-20 - Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso referente ao Modelo 2.

O sistema apresenta duas frequências características: ω_L e ω_3 (frequência do processo de transferência):

$$\omega_3 = \frac{1}{R_3 C_3} \quad (2.57)$$

A impedância toma a forma de:

$$Z = \left(\frac{R_1 R_3}{1 + j\omega / \omega_3} \right)^{1/2} \coth \left[(\omega_3 / \omega_L)^{1/2} (1 + j\omega / \omega_3)^{1/2} \right] \quad (2.58)$$

Esta função adopta formas relativamente diferentes em duas situações, como se mostra na Figura 2-21.

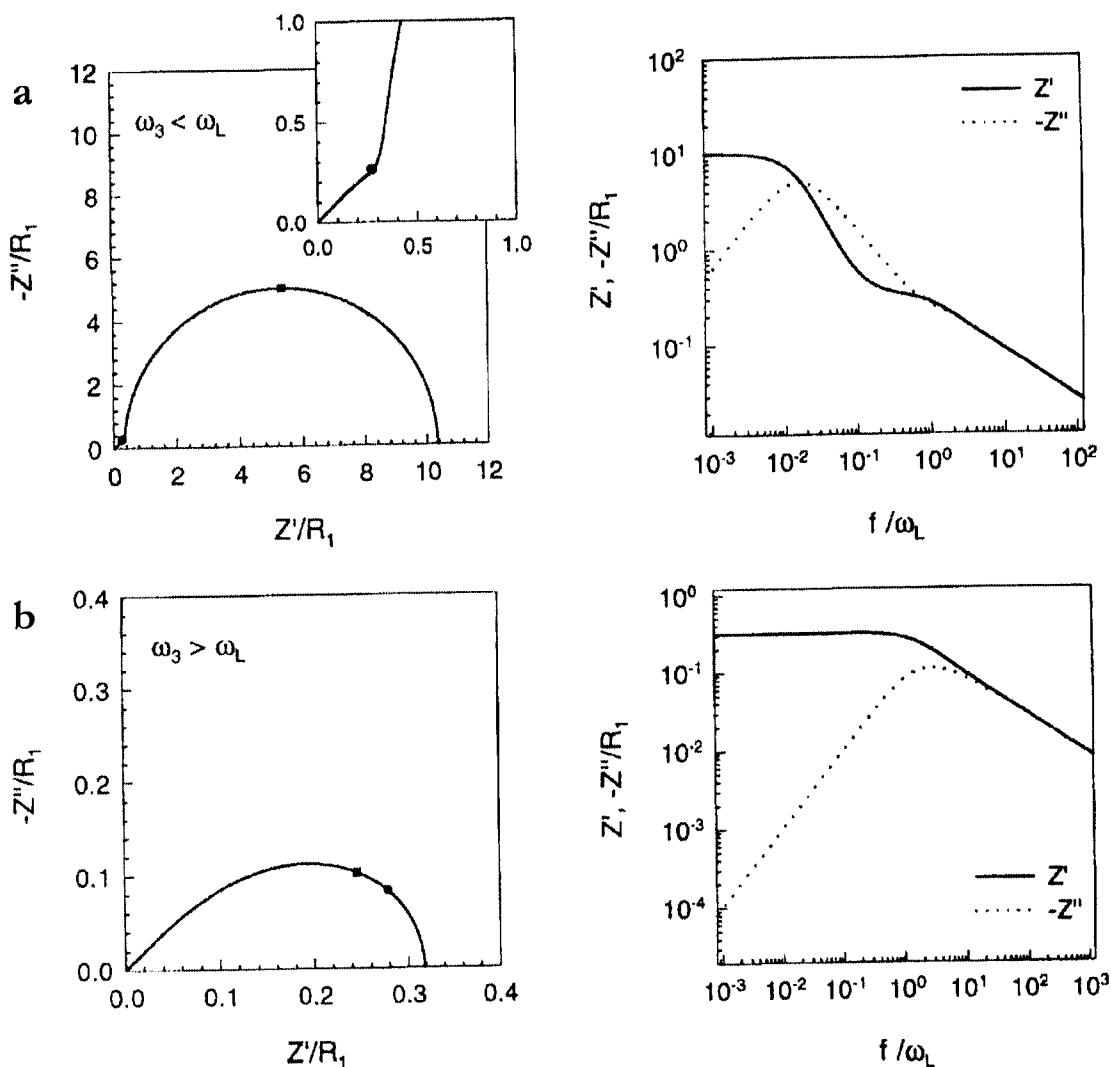


Figura 2-21 - Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 2, equação 2.23. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita. Os pontos marcados referem-se às frequências $f = \omega_L$ (●) e $f = \omega_3/2\pi$ (■).

Para $\omega_L > \omega_3$ e frequências $\omega > \omega_3$ obtém-se o Modelo 1: zona de Warburg para frequências elevadas com um cotovelo perto de ω_L . Para baixas frequências a equação 2.59 é uma boa aproximação da equação 2.58. Portanto, à medida que a frequência vai

diminuindo a resistência à transferência de carga dá lugar a um semicírculo a baixas frequências, Figura 2-21a.

$$Z = \frac{R_3}{1 + j\omega/\omega_3} \quad (2.59)$$

Quando $\omega_3 > \omega_1$.

$$Z = \left(\frac{R_1 R_3}{1 + j\omega/\omega_3} \right) \quad (2.60)$$

resultando comportamento do tipo Warburg para frequências elevadas ($\omega > \omega_3$), Figura 2-21b. Para frequências baixas ($\omega < \omega_3$) surge um semicírculo correspondendo à ligação paralela da resistência e da capacidade.

Os modelos apresentados são frequentemente inapropriados para descrever correctamente o comportamento de eléctrodos modificados com filmes porosos. Frequentemente observam-se desvios sistemáticos destes modelos básicos, originando vários problemas na validação dos modelos e determinação de parâmetros.

Para além de incorporar aspectos estruturais da distribuição de corrente e potencial é necessário ter em conta o grau de heterogeneidade, complexidade e desordem usualmente presentes em eléctrodos modificados.

Na região de transição entre duas fases, existe uma diferença de potencial sustentada pela carga armazenada na interface. A relação diferencial entre a carga na interface e o potencial eléctrico é a capacidade interfacial. Usualmente a capacidade é uma função do potencial, a capacidade de uma interface polarizável pode tornar-se, para cada valor de potencial, uma função da frequência. Experimentalmente este facto é a regra, mais do que a excepção, e a impedância de diferentes tipos de sistemas de interfaces comporta-se como um elemento de fase constante, CPE (constant phase element):

$$Z = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-\beta} \quad (2.61)$$

O expoente β pode ser qualquer número no intervalo $0 < \beta < 1$ e Q é uma constante com dimensão $F s^{\beta-1}$. O valor $\beta = 1$ representa um condensador puro mas experimentalmente $\beta < 1$. Na representação da impedância no plano complexo o CPE aparece como uma linha inclinada sobre a vertical.

Modelo 3

Considere-se novamente, como no Modelo 1, um nível muito baixo de transferência de carga ocorrendo através da interface. A interface é agora descrita por uma capacidade dispersiva CPE.

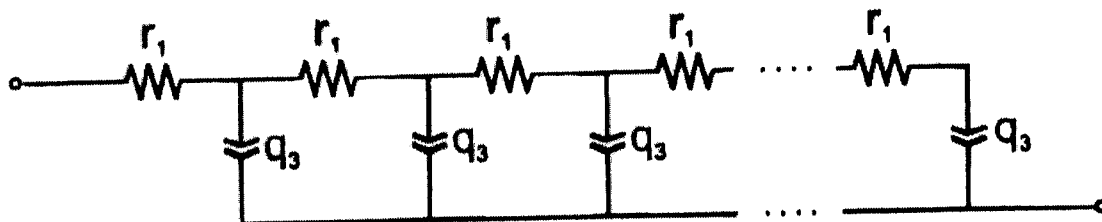


Figura 2-22 - Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso referente ao Modelo 3

Este modelo é então definido por:

$$Z_3 = \frac{1}{q_3} (j\omega)^{-\beta} \quad (2.62)$$

q_3 é contante e $0 < \beta < 1$. A frequência característica é:

$$\omega_L = \frac{1}{(R_1 Q_3)^{1/\beta}} \quad Q_3 = L q_3 \quad (2.63)$$

A impedância do eléctrodo será:

$$Z = R_1 (j\omega / \omega_L)^{-\beta/2} \coth[(j\omega / \omega_L)^{\beta/2}] \quad (2.64)$$

A representação gráfica da impedância no plano complexo apresenta um cotovelo perto de ω_L que separa dois domínios de comportamento distintos, como se pode observar na Figura 2-23.

A dispersão capacitiva aparece para baixas frequências ($\omega < \omega_L$), isto é, a equação 2.64 toma a forma da equação 2.65, consistindo num CPE com expoente β , em série com uma resistência.

$$Z = \frac{1}{3} R_1 + \frac{1}{Q_3} (j\omega)^{-\beta} \quad (2.65)$$

Para altas frequências $\omega > \omega_L$, a impedância desvia-se do declive unitário encontrado nos modelos anteriores:

$$Z = \left(\frac{R_1}{Q_3} \right)^{1/2} (j\omega)^{-\beta/2} \quad (2.66)$$

A principal característica deste modelo é que o expoente fraccionário encontrado para baixas frequências é exactamente o dobro do expoente encontrado para frequências elevadas, uma vez que o comportamento dispersivo em ambos os regimes de frequência surge do elemento q_3 .

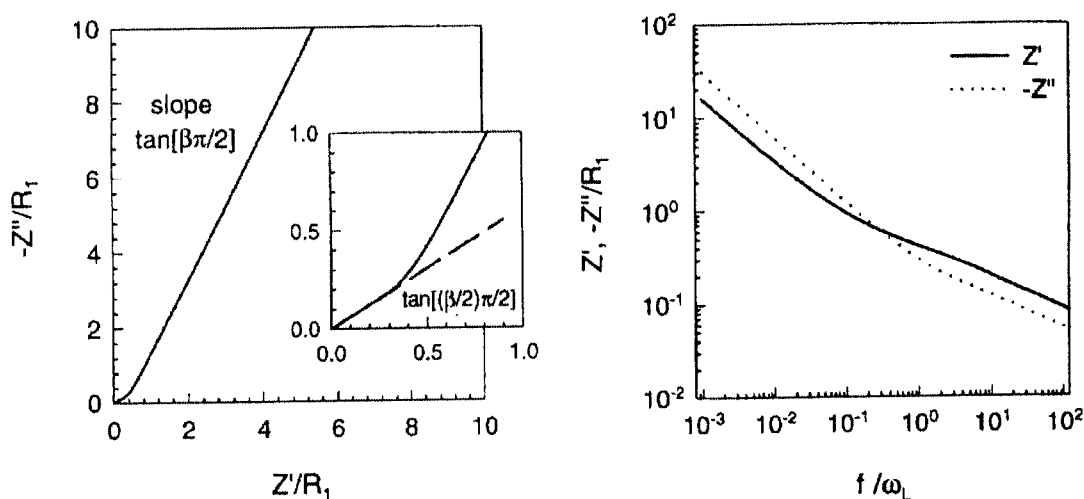


Figura 2-23 – Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 3, equação 2.64. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita.

Modelo 4

O efeito de uma reacção interfacial na superfície do poro pode ser modelada adicionando uma resistência à transferência de carga em paralelo à impedância interfacial do Modelo 3.

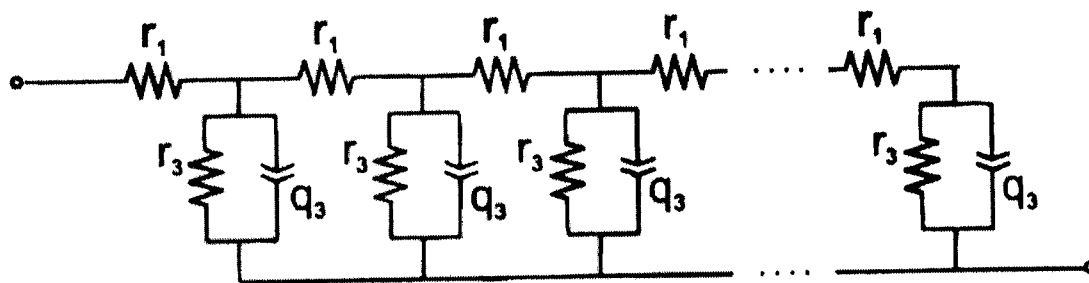


Figura 2-24 - Representação esquemática da linha de transmissão de um eléctrodo poroso referente ao Modelo 4.

A frequência característica do processo interfacial é dada por:

$$\omega_3 = \frac{1}{(r_3 q_3)^{1/\beta}} = \frac{1}{(R_3 Q_3)^{1/\beta}} \quad (2.67)$$

e a impedância do eléctrodo por:

$$Z = \left(\frac{R_1 R_3}{1 + (j\omega / \omega_3)^\beta} \right)^{1/2} \coth \left((\omega_3 / \omega_L)^{\beta/2} [1 + (j\omega / \omega_3)^\beta]^{1/2} \right) \quad (2.68)$$

Para $\omega_L > \omega_3$ (ou $R_3 > R_1$) obtém-se uma linha na zona de frequências elevadas (inclinação inferior a 45° , para $\beta < 1$), um arco na zona de baixas frequências e um cotovelo quando a frequência é ω_L , Figura 2-25b. Quando $\omega \gg \omega_3$ obtém-se o mesmo comportamento do Modelo 3 (equações 2.65 e 2.66) enquanto que para baixas frequências a impedância do eléctrodo será simplificada:

$$Z = \frac{R_3}{1 + (j\omega / \omega_3)^\beta} + \frac{1}{3} R_1 \quad (2.69)$$

Verifica-se outro caso quando $\omega_3 \gg \omega_L$ ($R_1 > R_3$), Figura 2-25b. Neste caso a impedância poderá ser aproximada para todas as frequências pela função:

$$Z = \left(\frac{R_1 R_3}{1 + (j\omega / \omega_3)^\beta} \right)^{1/2} \quad (2.70)$$

Observam-se dois domínios de frequência: equação 2.66 para $\omega > \omega_3$ ou um semicírculo para baixas frequências correspondente à ligação em paralelo da resistência e um CPE com impedância:

$$Z = 2 \left(\frac{R_1}{R_3} \right)^{1/2} \frac{1}{Q_3} (j\omega)^{-\beta} \quad (2.71)$$

O dobro dos expoentes também existe neste modelo e pode ser confirmado por ajuste de um arco aos dados de baixas frequências e um CPE à zona de altas frequências do espectro.

2.1.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM FILMES POLIMÉRICOS

A EIS gera alguma polémica relativamente ao modo de interpretação dos dados experimentais, encontrando-se na literatura vários modelos para a análise dos resultados experimentais, descrevendo mecanismos de difusão iónica em eléctrodos modificados sob diferentes condições fronteira ou interfaces.

Existem duas metodologias possíveis para o tratamento dos dados provenientes da EIS: (i) tratamento matemático usando expressões padrão que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as várias características do sistema electroquímico em estudo; (ii) atribuição de componentes de um circuito eléctrico aos processos electroquímicos, construindo-se assim um circuito equivalente capaz de simular uma resposta de corrente semelhante à produzida pelo sistema electroquímico em estudo.

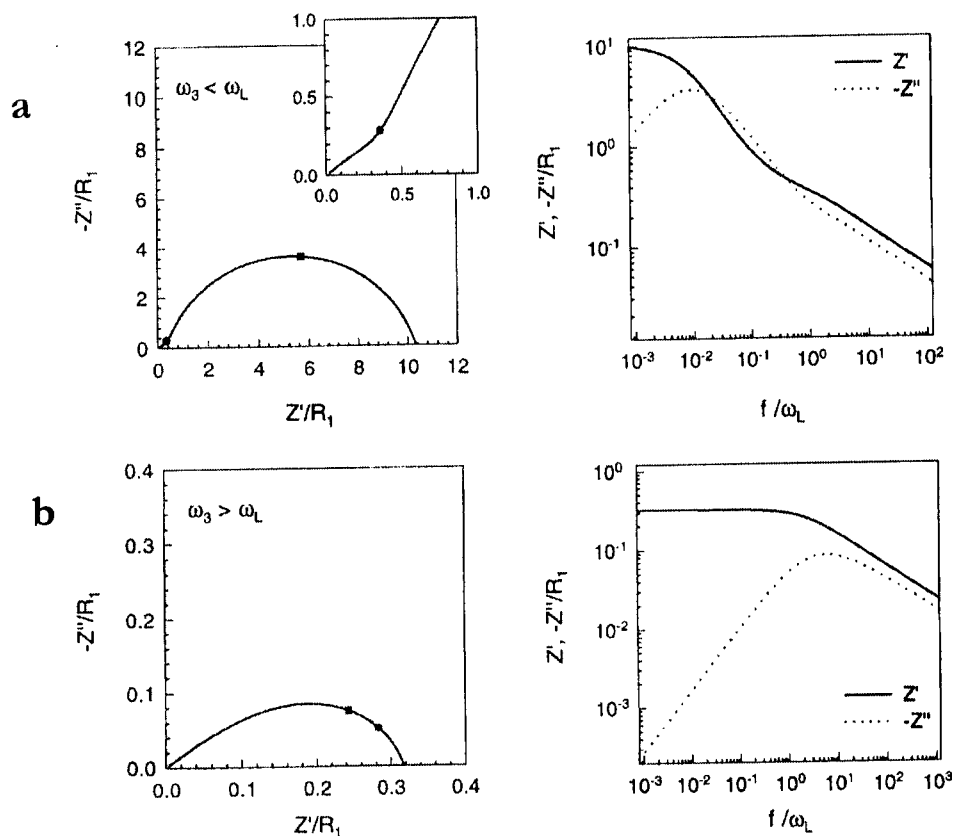


Figura 2-25 - Impedância ($Z = Z' + jZ''$) da linha de transmissão referente ao Modelo 4, equação 2.68. Diagramas de Nyquist à esquerda e representação de Bode à direita. Os pontos marcados referem-se às frequências $f = \omega_L$ (●) e $f = \omega_3/2\pi$ (■).

A primeira metodologia baseada no tratamento matemático é mais complicada e a possibilidade de aquisição informatizada dos dados e a disponibilidade de um programa de análise através de uma rotina complexa não linear de aproximação de mínimos quadrados facilitam a utilização da segunda metodologia.

Existe uma grande diversidade de modelos e circuitos equivalentes, uma vez que ainda não se encontrou um modelo cinético destinado a simular o comportamento de polímeros condutores.

O modelo clássico utilizado para simulação do comportamento de eléctrodos modificados com filmes poliméricos foi já referido na secção 2.1.3; trata-se do circuito de Randles modificado (Figura 2-11). Os espectros de impedância de polipirrole foram interpretados com base no circuito equivalente ilustrado na Figura 2-26, em que R_Ω representa a resistência do electrólito de suporte entre os eléctrodos de trabalho e de referência, R_{CT} a resistência à transferência de carga do processo faradaico, C_{DL} a capacidade de dupla camada da interface polímero | solução de electrólito, Z_W a impedância de Warburg e R_L e C_L representam a resistência e capacidade limite, respectivamente, na região não faradaica^[62].

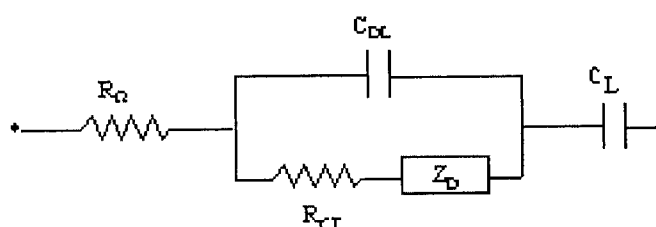


Figura 2-26 – Circuito equivalente usado na simulação de espectros de polipirrole.

Na literatura encontram-se outros exemplos de circuitos equivalentes usados na simulação de espectros de impedância de polímeros condutores; os elementos utilizados são idênticos, mas a sua combinação é diferente, Figura 2-27.

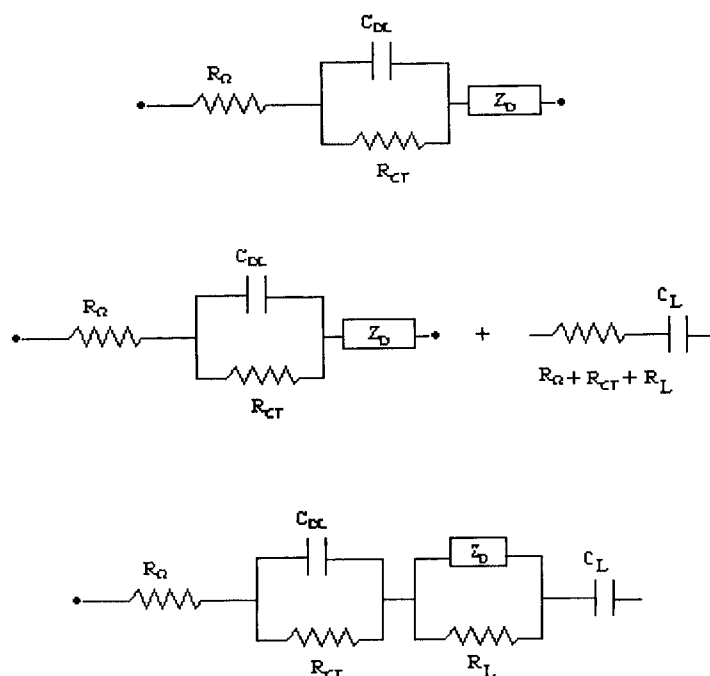


Figura 2-27 – Exemplos de circuitos equivalentes.

Outro exemplo de circuito equivalente encontrado na literatura é o caso do circuito de Sharps modificado para a simulação de espectros de poli[Ni(dobpy)]^[70] em que R_u representa a resistência não compensada da solução de electrólito, Q_1 e R_1 representam a capacidade e a resistência associadas ao movimento de iões através da interface polímero | solução de electrólito de modo a manter a electroneutralidade, Q_2 representa a capacidade de dupla camada e as propriedades capacitivas do filme polimérico, R_2 a resistência à transferência de carga através do filme conjuntamente com a resistência à transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo | polímero e Q_3 pode representar o elemento de difusão de Warburg, Figura 2-28.

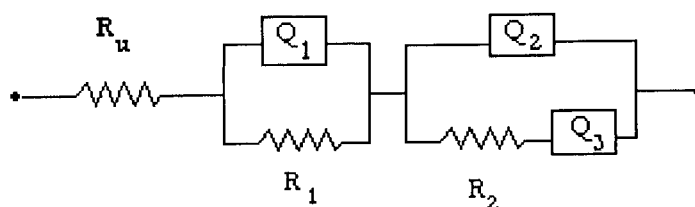


Figura 2.28 – Circuito equivalente usado para simular espectros de poli[Ni(dobpy)].

Tendo em conta a caracterização efectuada anteriormente dos filmes de poli[Ni(saltMe)] propõem-se um modelo para a simulação dos espectros de impedância destes filmes. Espera-se que os espectros de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)] podem ser simulados pelo circuito equivalente representado na Figura 2-29.

O elemento R_0 representa a resistência não compensada da solução electrolítica entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência.

Este elemento não representa apenas a resistência não compensada da solução electrolítica, mas corresponde à resistência da solução em série com a resistência do polímero:

$$R_0 = R_s + R_p \quad (2.37)$$

sendo R_0 a resistência total para altas frequências, R_s a resistência não compensada da solução electrolítica e R_p a resistência associada ao filme polimérico:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_{p,\infty}} + \frac{1}{R_{sp}} \quad (2.38)$$

A resistência do filme polimérico, R_p , pode ainda ser dividida em duas contribuições:

$R_{P,\infty}$ é a resistência do polímero para $\omega \rightarrow \infty$ e R_{SP} é a resistência do electrólito nos poros do filme polimérico^[34].

O elemento Q_1 representa a capacidade da dupla camada eléctrica e as propriedades capacitivas do filme polimérico. A resistência R_1 pode ser considerada como a resistência à transferência de carga heterógena na interface eléctrodo|polímero. Os elementos Q_2 e R_2 estão associados ao transporte de massa dos transportadores de carga através das interfaces Pt|polímero e polímero|solução electrolítica de modo a manter a electroneutralidade. O elemento Q_2 identifica-se, no limite, com a impedância de Warburg e a resistência R_2 é uma resistência associada à difusão não linear dos transportadores de carga. O elemento Q_3 está associado à saturação de carga e representa a capacidade limite do filme polimérico.

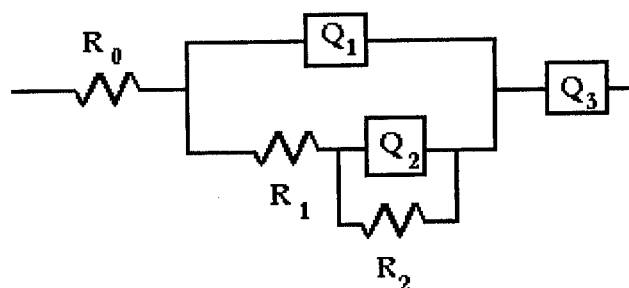


Figura 2-29 – Circuito equivalente para poli[Ni(saltMe)].

EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 SOLVENTES E REAGENTES

O acetonitrilo (Merck, *pro analysis*) foi bidestilado por refluxo em hidreto de cálcio (Merck, *para síntese*) sob atmosfera de argon.

Na preparação das soluções para voltametria cíclica e impedância electroquímica utilizaram-se os seguintes electrólitos de suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamónio TBAPF₆ (Fluka, *puriss*); tetrafluoroborato de tetraetilamónio TEABF₄ (Fluka, *puriss*); perclorato de tetraetilamónio TEAP, perclorato de tetrabutilamónio TBAP.

O TEAP foi preparado a partir de brometo de tetraetilamónio (Aldrich, 98%) e ácido perclórico (Merck, 70-72%) em água e recristalizado de acetonitrilo, e o TBAP foi preparado a partir de hidróxido de tetrabutilamónio (Aldrich, 98%) e ácido perclórico (Merck, 70-72%) em água e recristalizado de acetonitrilo, de acordo com os procedimentos descritos na literatura. Todos os electrólitos de suporte após secagem sob vácuo e aquecimento foram mantidos na estufa entre 40-60° C.

O complexo [Ni(saltMe)] foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura^[17] e recristalizado de acetonitrilo.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os estudos electroquímicos foram efectuados num potencióstato/galvanóstato Autolab PGSTAT 20, ligado a um computador.

A célula electroquímica utilizada foi uma célula de três eléctrodos fechada, ligada a um reservatório de solução através de um tubo de teflon, permitindo a execução experimental em atmosfera inerte, Figura 2-1.

O sistema de eléctrodos utilizado era constituído por um eléctrodo de platina (BioAnalytical Systems, área = 0,0314 cm²) como eléctrodo de trabalho, um fio de platina enrolado em hélice como contra-eléctrodo, e um eléctrodo de Ag/AgCl (1,0 mol dm⁻³ em NaCl) (Methrom ref. 6.0724.140) como eléctrodo de referência.

A microscopia de força atómica foi realizada no Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia (Lisboa), com um microscópio Nanoscope Multimode (Veeco) com a preciosa colaboração da Dra Ana Viana.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de realizar qualquer experiência, a célula electroquímica foi sempre passada pelo solvente a utilizar, e no fim de um dia de experiências lavada com água e acetona e colocada na estufa. O eléctrodo de trabalho, antes de cada experiência foi limpo com uma suspensão aquosa de alumina $0,3\ \mu\text{m}$ (Buehler), num disco de lixa fina (Buehler), e depois passado por água desionizada e pelo solvente a utilizar. No final de um dia de experiências, o eléctrodo é novamente polido na lixa fina e limpo com água desionizada e acetona, e colocado na estufa. O contra-eléctrodo foi lavado com água desionizada e acetona, e colocado na estufa, no fim de um dia de experiências. O eléctrodo de referência foi sempre lavado, antes de cada experiência, com água desionizada e solução de electrólito de suporte, pela ordem indicada.

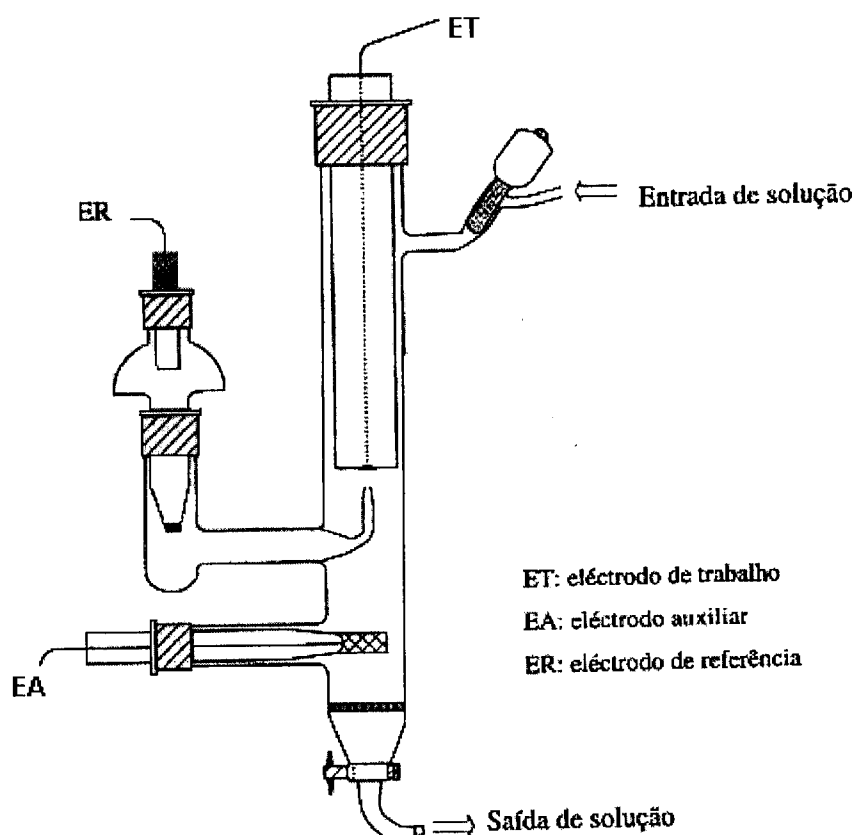


Figura 3-1 – Representação esquemática da célula electroquímica usada nos estudos electroquímicos.

Na realização das experiências electroquímicas utilizaram-se soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$ para o complexo $[\text{Ni}(\text{saltMe})]$ e 0,05; 0,10 e $0,15\ \text{mol dm}^{-3}$ para TEAP e 0,10 mol dm^{-3} para TBAP, TBAPF_6 e TEABF_4 .

Todas as soluções usadas foram previamente desarejadas no reservatório ligado à célula electroquímica, fazendo-se borbulhar árgon durante dois a três minutos. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente e sob atmosfera de árgon.

3.4 ELECTROPOLIMERIZAÇÃO

Os filmes de poli[Ni(saltMe)] foram depositados no eléctrodo de trabalho, utilizando ciclos de varrimento de potencial, num intervalo de potencial de 0,0 a 1,3 V *vs.* Ag/AgCl (1,0 mol dm⁻³ em NaCl), com velocidade de varrimento de potencial de 0,10 V s⁻¹. Filmes com diferentes espessuras foram obtidos usando 5, 15, 30 e 50 ciclos de varrimento de potencial.

3.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS

Após cada polimerização o eléctrodo modificado foi lavado, sem o desmontar da célula electroquímica, com CH₃CN e efectuaram-se voltamogramas cíclicos do eléctrodo modificado imerso em TEAP 0,05; 0,10 e 0,15 mol dm⁻³/CH₃CN e TBAP, TBAPF₆, TEABF₄ 0,10 mol dm⁻³/CH₃CN à velocidade de varrimento de 0,10 V s⁻¹ e 0,01 V s⁻¹.

3.6 IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

Os espectros de impedância electroquímica foram efectuados sob controlo potencioestático, usando um analisador de respostas em frequência Autolab FRA acoplado ao potencióstato/galvanóstato Autolab PGSTAT 20, ligado à célula electroquímica. As medições foram efectuadas entre 100 kHz e 0,01 Hz, com amostragem de 15 pontos por década. As medições de impedância foram efectuadas entre 0,1 V e 1,3 V em intervalos de 0,1 V, usando uma amplitude de 5 mV.

Os espectros de impedância obtidos foram simulados com o programa ZSIMPWIN versão 2.00 cedido pela Princeton Applied Research.

**ELECTROPOLIMERIZAÇÃO E
VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELÉCTRODOS
MODIFICADOS COM Poli[Ni(saltMe)]**

4.1 PREPARAÇÃO DO ELÉCTRODO MODIFICADO COM Poli[Ni(saltMe)]

A oxidação electroquímica de [Ni(saltMe)] em acetonitrilo é um processo irreversível que leva à deposição de um filme polimérico na superfície do eléctrodo de trabalho; o grau de cobertura electroactiva pode ser variado através do número de ciclos de varrimento de potencial usados durante a polimerização, como já foi descrito em publicações anteriores^[22,23].

Na Figura 4-1 estão representados os voltamogramas cíclicos relativos à electropolimerização do complexo [Ni(saltMe)] em CH₃CN, obtidos com cinco e cinquenta ciclos de varrimento de potencial.

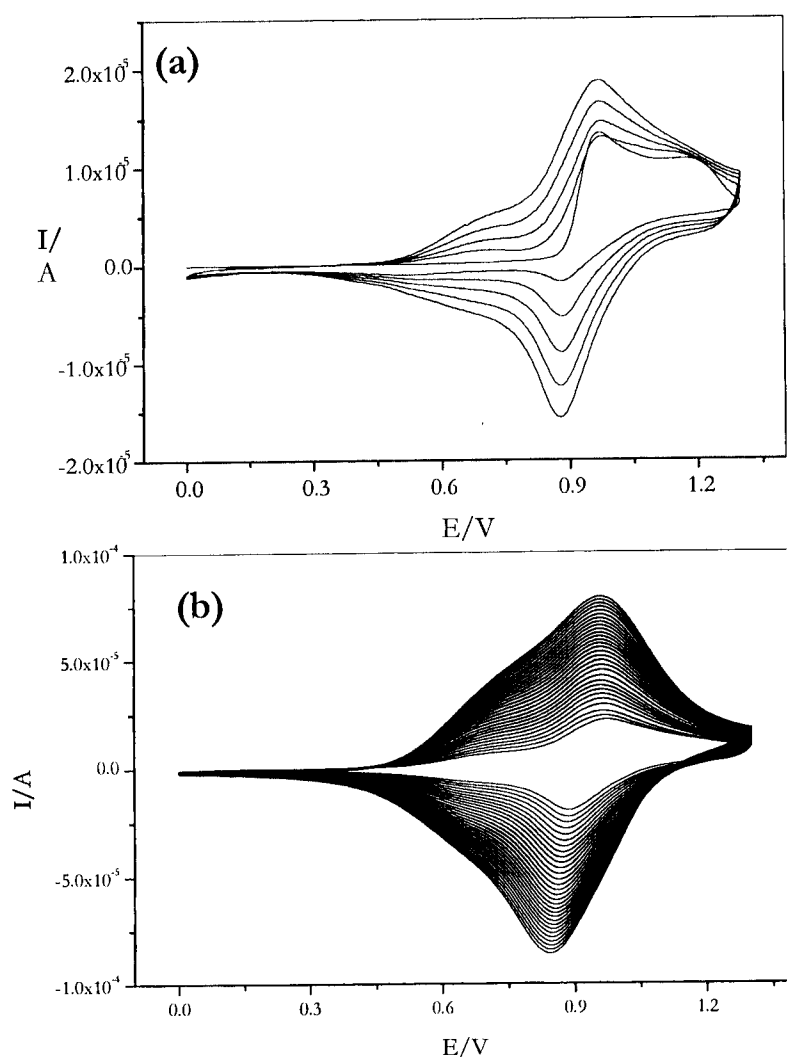


Figura 4-1 – Voltamogramas cíclicos mostrando a polimerização anódica de [Ni(saltMe)] $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ / TEAP 0,10 mol dm⁻³ / CH₃CN entre 0,0 e 1,3 V a 0,1 V s⁻¹: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 4,94 \times 10^{-9}$ mol cm⁻²); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 9,43 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²).

O voltamograma cíclico do primeiro ciclo de varrimento de potencial apresenta o comportamento típico de um sistema irreversível: observam-se duas ondas anódicas, a 0,98 V e 1,18 V, e uma onda catódica, a 0,87 V, no varrimento inverso (com intensidade de corrente bastante inferior à observada para as duas ondas anódicas) e uma inflexão a potenciais menos positivos, 0,52 V. Esta inflexão corresponde à redução do filme formado durante o processo de oxidação. No segundo ciclo de varrimento de potencial surge uma nova onda anódica a um potencial de oxidação inferior ao do complexo metálico. Esta nova onda está relacionada com a inflexão catódica observada no primeiro ciclo e é referente ao processo de oxidação do filme depositado na superfície do eléctrodo. Nos ciclos seguintes, a alteração mais significativa é o aumento da intensidade de corrente de todos os processos, com excepção da onda anódica a potenciais mais positivos. A intensidade desta onda mantém-se praticamente constante no decorrer dos varrimentos de potencial, acabando por coalescer com a primeira onda anódica devido ao aumento de intensidade desta.

O aumento significativo da intensidade de corrente com o número de ciclos revela que a quantidade de espécie depositada no eléctrodo aumenta em cada ciclo de varrimento de potencial e que o filme formado é electroactivo.

4.2 VOLTAMETRIA DO ELÉCTRODO MODIFICADO

Após o processo de electropolimerização, os eléctrodos modificados com filmes de poli[Ni(saltMe)] foram sujeitos a varrimentos de potencial a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ numa solução isenta de monómero.

Na Figura 4-2 estão representados os voltamogramas cíclicos referentes aos eléctrodos modificados com filmes preparados com cinco e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, numa solução de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP.

Nos dois casos é possível observar um sistema electroquimicamente reversível com dois processos de transferência electrónica a $E_{1/2}(\text{I}) = 0,65 \text{ V}$ e $E_{1/2}(\text{II}) = 0,90 \text{ V}$. Para o filme obtido com cinquenta ciclos de varrimento de potencial o valor de intensidade de corrente observado no voltamograma cíclico é superior ao observado para o filme preparado com cinco ciclos de varrimento.

Entre o primeiro ciclo e os subsequentes verificam-se algumas diferenças, sendo este efeito denominado por *efeito do primeiro ciclo* após a polimerização e deve-se à deposição de monómeros/oligómeros residuais nas proximidades do filme, ou mesmo ocluídos no seu interior. Este efeito torna-se menos acentuado com o aumento do número de ciclos utilizados na preparação dos eléctrodos, deixando praticamente de se notar para filmes preparados com cinquenta ciclos.

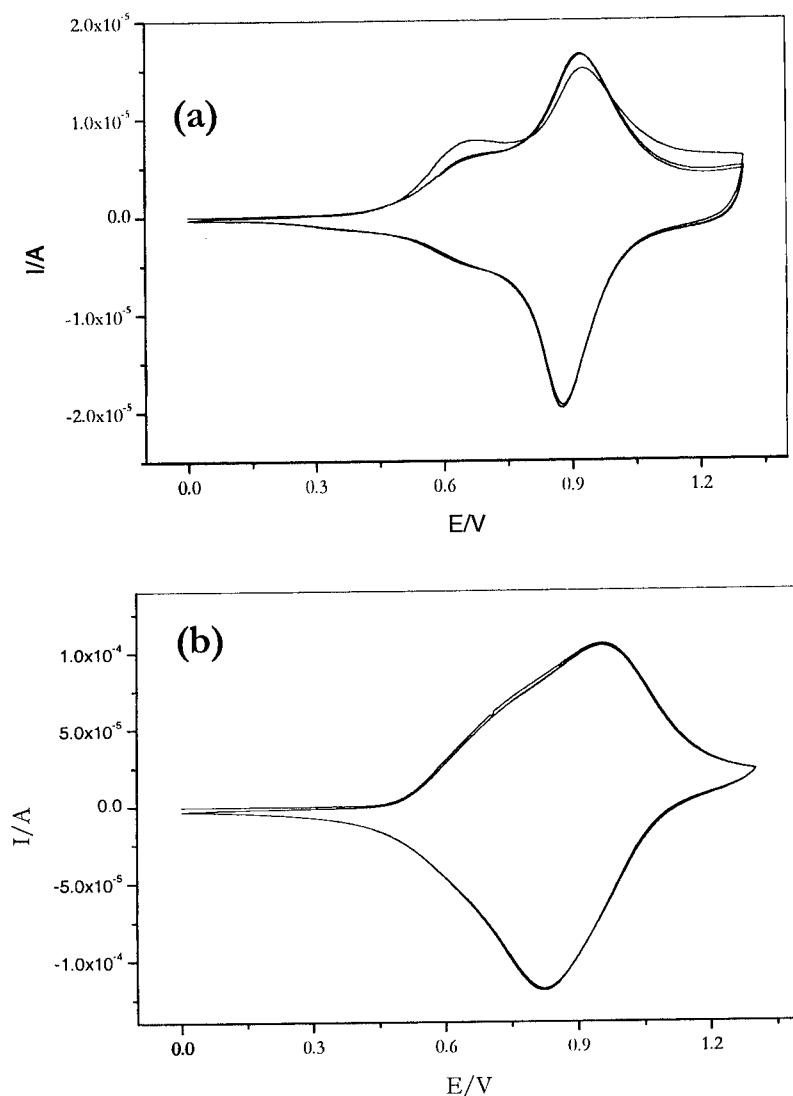


Figura 4-2 - Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)] numa solução contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP/ CH_3CN , no intervalo de 0,0 a 1,3 V com uma velocidade de varrimento $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Filmes preparados com: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 4,94 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 9,43 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$).

4.2.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ELECTROLITO DE SUPORTE

O movimento de iões através da interface polímero | solução electrolítica depende da electroactividade do filme, sendo necessário para manter a electroneutralidade do filme polimérico durante os ciclos de oxidação/redução. Deste modo, prevê-se que os voltamogramas cíclicos do eléctrodo modificado se alterem ao variar a concentração de electrolito de suporte.

Na Figura 4-3 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de eléctrodos modificados com poli[Ni(saltMe)], preparados com cinco e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, imersos em soluções com diferentes concentrações de TEAP.

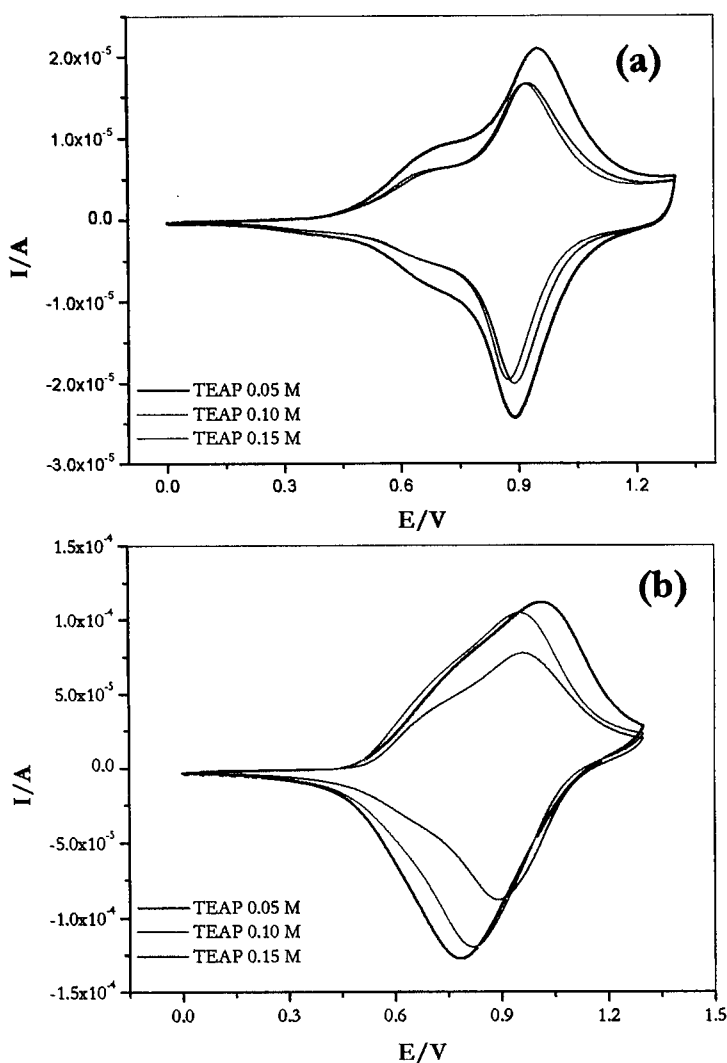


Figura 4-3 – Voltametria cíclica de filmes de poli[Ni(saltMe)] imersos em TEAP 0,05, 0,10 e 0,15 mol dm⁻³, preparados com: (a) cinco ciclos de varrimento de potencial ($4,94 \times 10^{-9} < \Gamma < 7,30 \times 10^{-9}$ mol cm⁻²); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($0,94 \times 10^{-7} < \Gamma < 5,11 \times 10^{-7}$ mol cm⁻²).

Verifica-se que à medida que a concentração da solução de electrólito de suporte diminui ocorre um ligeiro deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ para potenciais mais positivos. Este facto indica que a oxidação dos centros redox se torna termodinamicamente mais difícil para menores concentrações de electrólito de suporte usadas, indicando a importância dos iões de electrólito de suporte na compensação de carga desenvolvida no polímero durante a sua oxidação/redução.

4.2.2 EFEITO DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE

A neutralização de carga associada à oxidação/redução do filme pode ser efectuada com base nos catiões e/ou aniões do electrólito de suporte usado. Assim, foi estudado o processo de oxidação do filme de poli[Ni(saltMe)] na presença de electrólitos de suporte com diferentes catiões e aniões.

Na Figura 4-4 apresentam-se os voltamogramas cíclicos do eléctrodo modificado com filme de poli[Ni(saltMe)] nas diferentes soluções de electrólitos de suporte utilizadas.

Nos voltamogramas obtidos em TEAP e TBAP, em que apenas difere o catião, as intensidades de corrente observadas são da mesma ordem de grandeza e verifica-se um ligeiro aumento de $E_{1/2}$ para o TBAP, indicando que a oxidação de poli[Ni(saltMe)] é mais difícil neste electrólito de suporte.

Comparando os voltamogramas obtidos em TEAP e TEABF₄, variando o anião, observam-se intensidades de corrente superiores para o TEABF₄ e valores de $E_{1/2}$ também ligeiramente superiores para este electrólito de suporte.

Os voltamogramas referentes aos electrólitos de suporte TBAP e TBAPF₆, em que varia o anião, apresentam um ligeiro deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ para potenciais mais positivos no caso do TBAPF₆ e este electrólito apresenta intensidades de corrente inferiores.

A intensidade de corrente observada para TEABF₄ é mais elevada relativamente aos restantes electrólitos de suporte, enquanto que para o TBAPF₆ a intensidade de corrente observada é inferior às observadas para os restantes electrólitos, indicando uma maior dificuldade na oxidação do polímero quando se utiliza TBAPF₆.

Estas observações parecem estar relacionadas com o tamanho dos electrólitos: quanto maior o tamanho do anião mais difícil será a oxidação do polímero, uma vez que a sua mobilidade no polímero será restringida, podendo verificar-se a seguinte tendência

$BF_4^- < ClO_4^- < PF_6^-$ em termos de facilidade de oxidação dos polímeros, que está de acordo com os valores dos raios iónicos destes aniões^[71,72], Tabela 4-1.

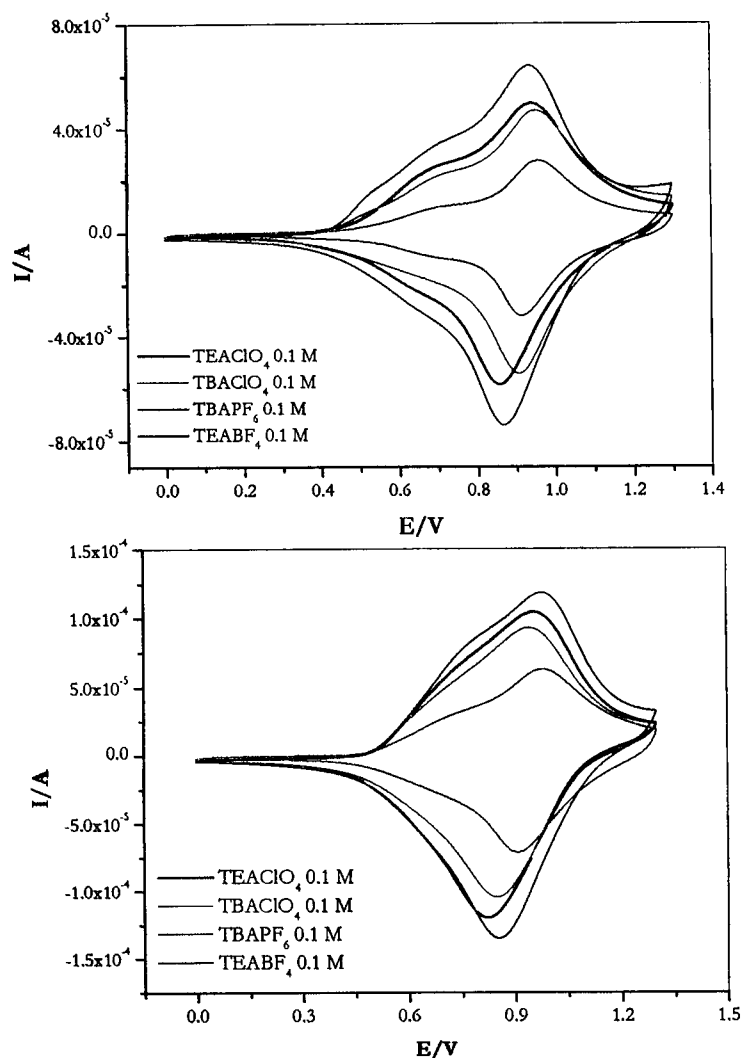


Figura 4-4 - Voltametria cíclica de filmes de poli[Ni(saltMe)] imersos nos diferentes electrólitos de suporte: (a) quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,40 \times 10^{-8} < \Gamma < 7,68 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$); (b) cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($1,40 \times 10^{-8} < \Gamma < 7,68 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$).

Tabela 4-1 – Raio e volume iónico dos aniões utilizados.

Ião	Raio Iónico (nm)	Volume Iónico (nm ³)
BF_4^-	$0,205 \pm 0,019$	$0,073 \pm 0,009$
ClO_4^-	$0,225 \pm 0,019$	$0,082 \pm 0,013$
PF_6^-	$0,242 \pm 0,019$	$0,109 \pm 0,008$

4.3 ESTUDO MORFOLÓGICO DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA (AFM)

A microscopia de força atómica, AFM, é uma técnica utilizada na caracterização de filmes finos, fornecendo informação a respeito da topografia das superfícies analisadas.

Prepararam-se filmes com diferente número de ciclos de varrimento de potencial de uma solução $1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(\text{saltMe})] / \text{TEAP } 0,1 \text{ mol dm}^{-3} / \text{CH}_3\text{CN}$ no intervalo de potencial de 0,0 a 1,3 V. A velocidade de varrimento utilizada foi de 0,01 ou $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Nas figuras seguintes apresentam-se imagens obtidas por AFM, modo *Tapping*, para filmes de poli[Ni(saltMe)] depositados na superfície de eléctrodos de ouro policristalino.

Na Figura 4-5 apresentam-se imagens do eléctrodo de ouro em que se pode observar uma morfologia granular e compacta, com uma altura relativamente pequena (30 nm), podendo considerar-se um superfície lisa.

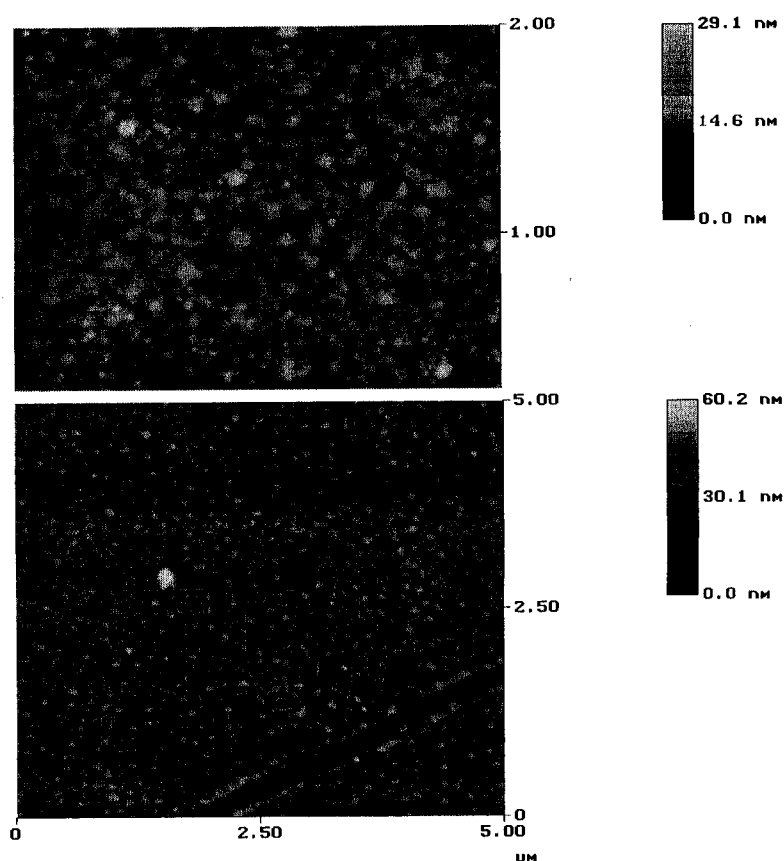


Figura 4-5 - Imagens de AFM de eléctrodo de ouro policristalino com diferentes ampliações.

Nas figuras seguintes apresentam-se imagens de AFM de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com um ciclo de varrimento de potencial, num eléctrodo de ouro, a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. As imagens de AFM foram obtidas em modo *Tapping*.

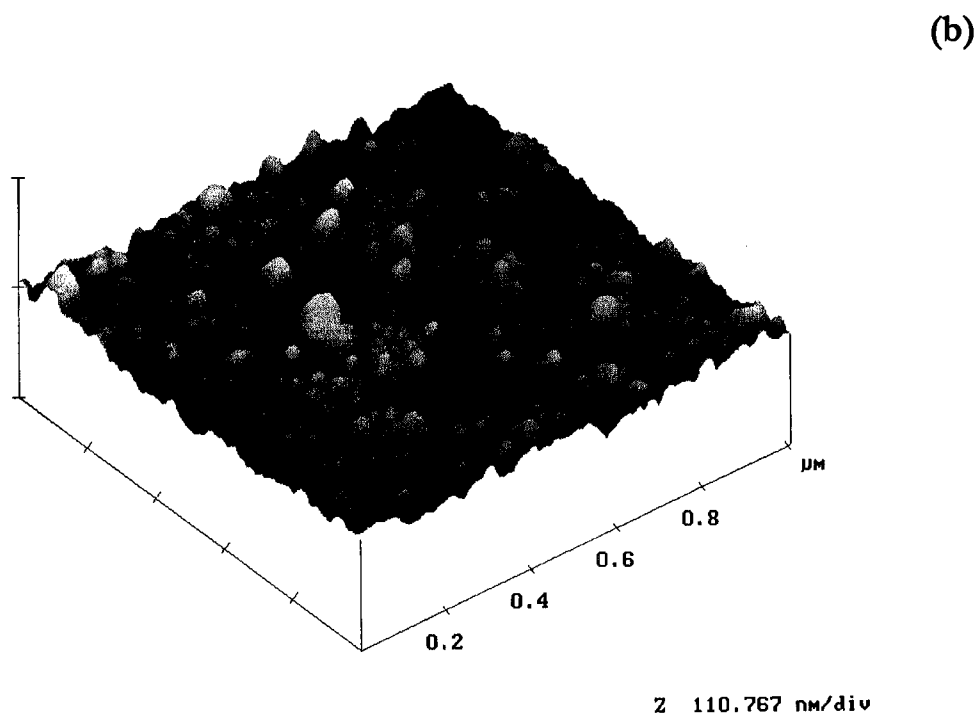
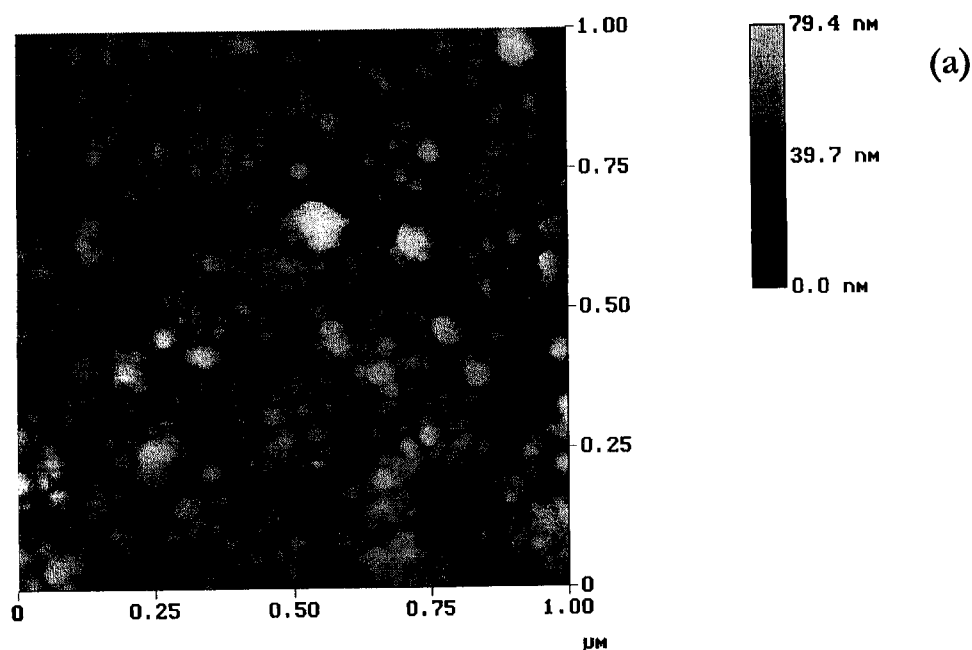


Figura 4-6 – (a) Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 1,65 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino; (b) Mesma imagem a três dimensões.

O polímero apresenta uma morfologia compacta e granular. Comparativamente às imagens obtidas para o eléctrodo de ouro verifica-se um significativo aumento da altura (topografia) das imagens obtidas para o eléctrodo modificado: para o ouro cerca de 30 nm e para o eléctrodo modificado com poli[Ni(saltMe)] cerca de 70 nm.

A morfologia granular e compacta do filme de poli[Ni(saltMe)] é contínua, observando-se por toda a extensão da amostra, como se pode constatar nas imagens seguintes com diferentes ampliações.

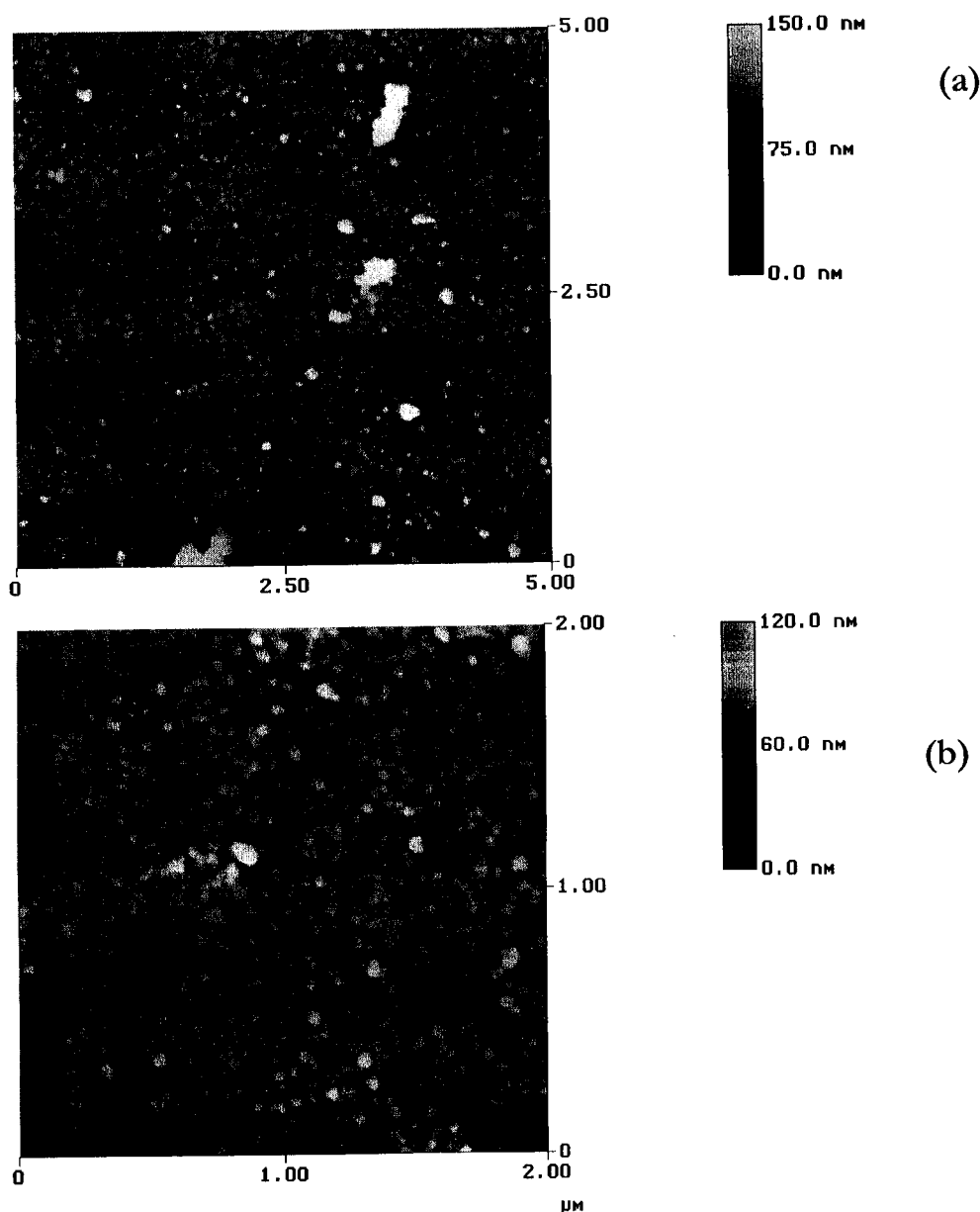


Figura 4-7 – (a) Imagem de microscopia de força atómica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 2,15 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino; (b) Ampliação da imagem de microscopia de força atómica apresentada em (a).

Na Figura 4-8, apresenta-se uma imagem de AFM de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com 3 ciclos de varrimento de potencial sobre ouro.

O filme preparado com maior número de ciclos de varrimento de potencial e consequentemente maior espessura, apresenta a mesma morfologia granular, mas não tão compacta, já que se observa uma camada inferior compacta e de forma granular e sobre esta estruturas granulares de maiores dimensões. A altura da amostra aumenta e também a rugosidade da superfície dos filmes obtidos.

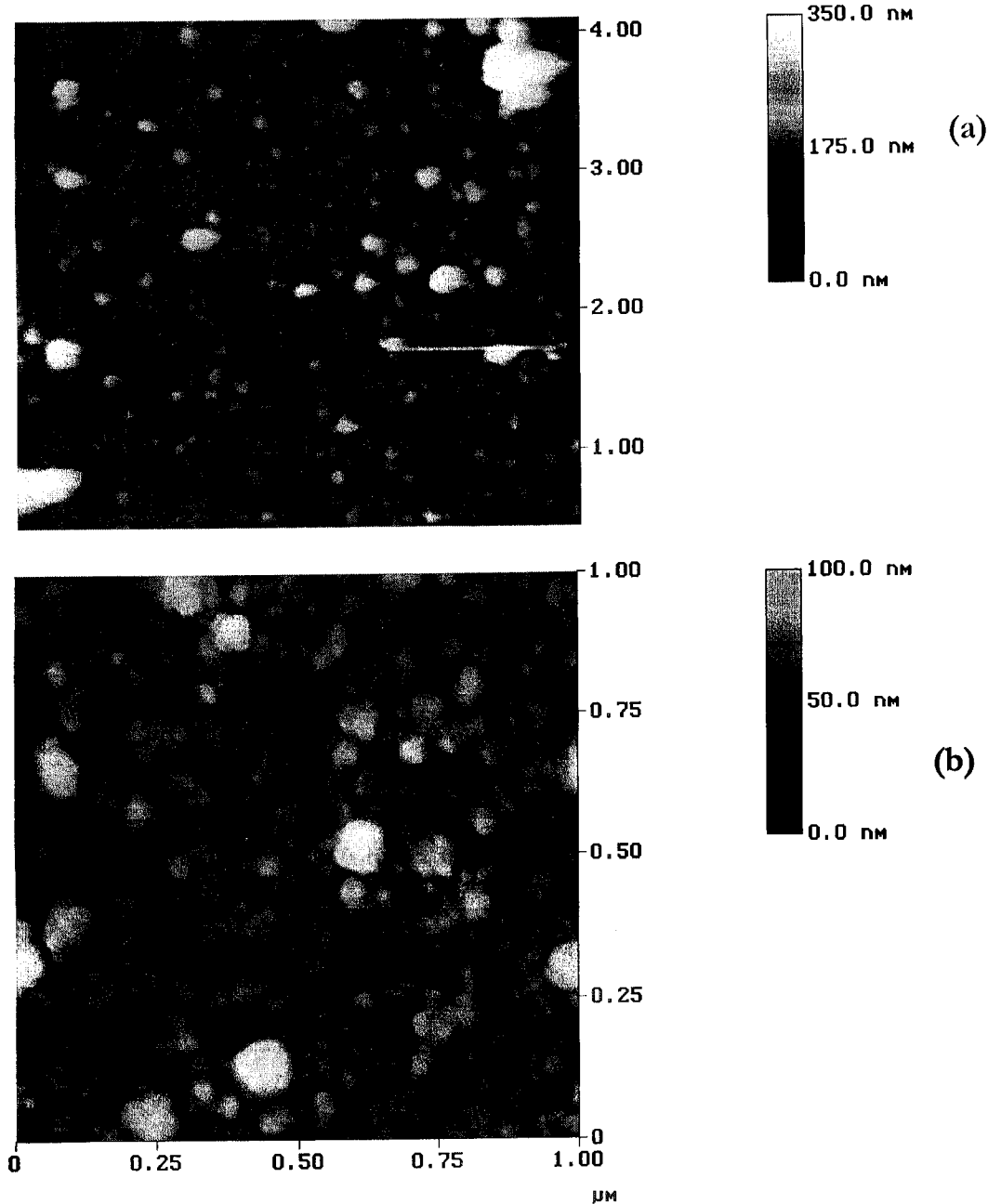


Figura 4-8 – (a) Imagem de microscopia de força atômica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com três ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 6,88 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ouro policristalino; (b) Ampliação da imagem de microscopia de força atômica apresentada em (a).

Na Figura 4-9 apresentam-se comparações entre imagens de AFM obtidas de filmes preparados com um e dez ciclos de varrimento de potencial. Como se pode ver nas figuras, as dimensões dos agregados granulares são maiores para os filmes preparados com maior número de ciclos, ou seja, polímeros mais espessos. Observa-se também um aumento grande da rugosidade dos filmes, o que dificultou bastante a obtenção de boas imagens para os filmes mais espessos.

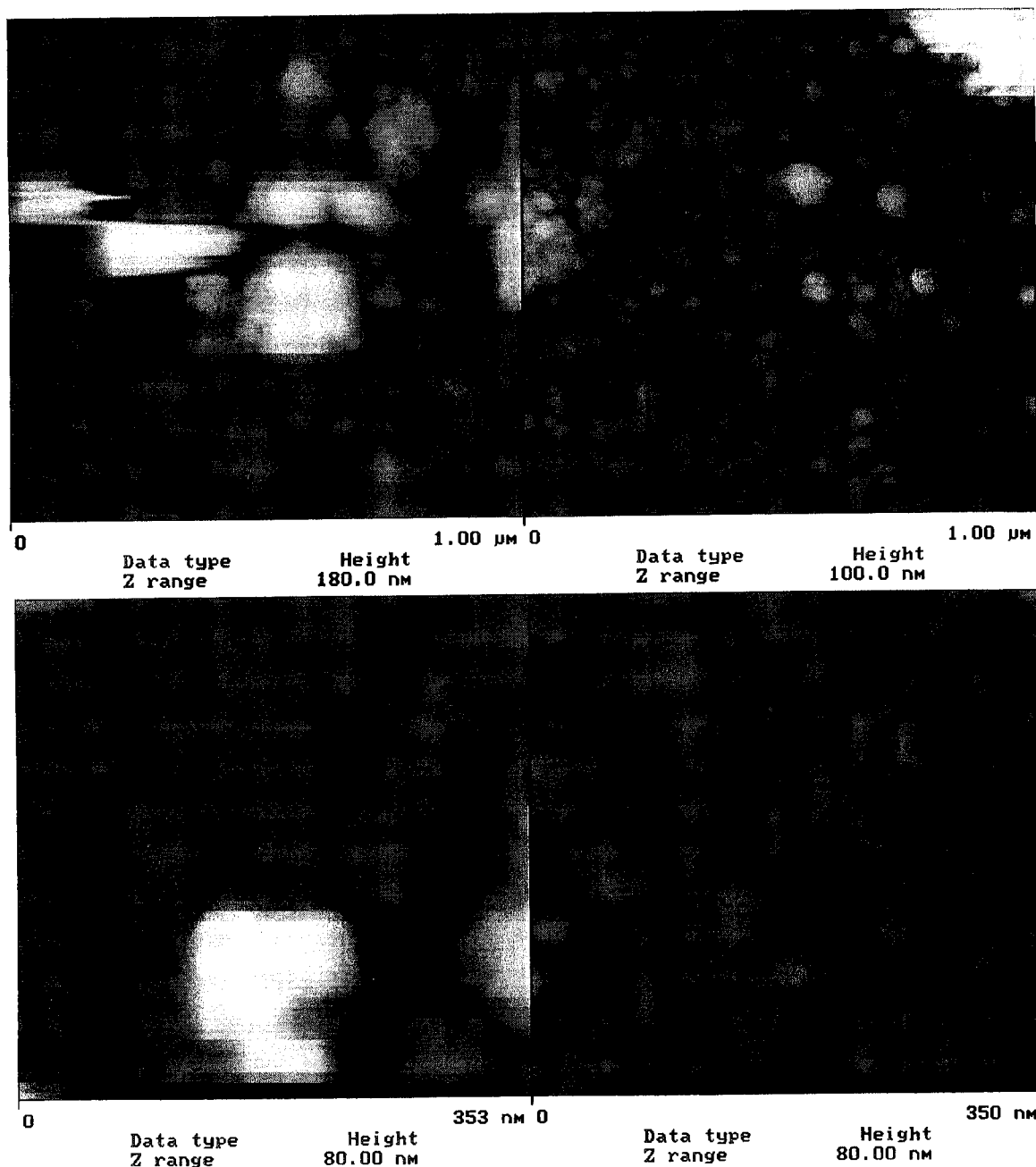


Figura 4-9 – Comparação entre filmes de poli[NisaltMe] preparados com: (a) imagem da esquerda - dez ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 2,92 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) e (b) imagem da direita - um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 1,65 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$). Em baixo: ampliação da imagem de microscopia de força atômica apresentada.

Foram também obtidas imagens de microscopia de força atómica para filmes de poli[Ni(saltMe)] depositados em eléctrodos de ITO. Na Figura 4-10 apresenta-se a imagem AFM do eléctrodo de ITO.

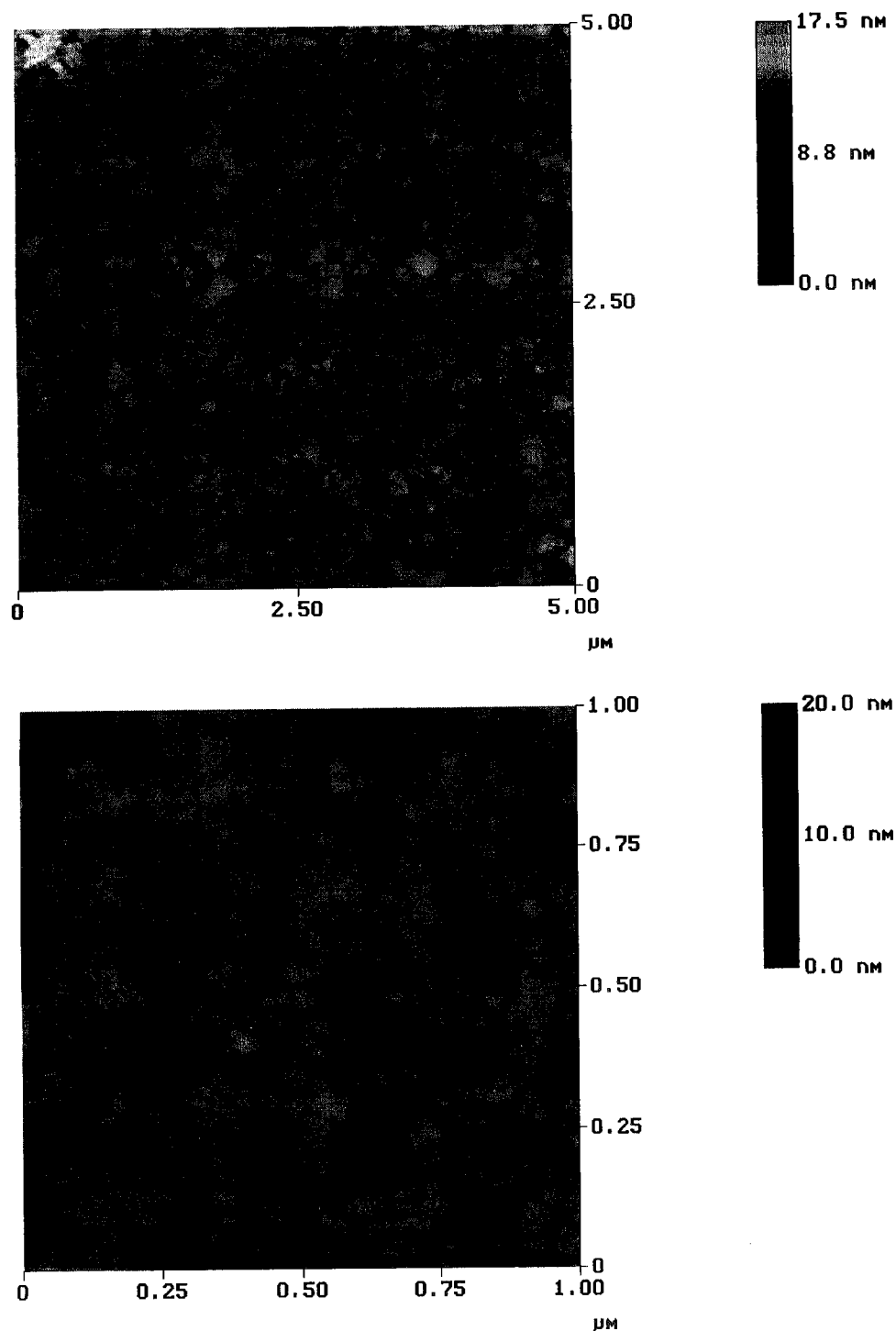


Figura 4-10 – Imagem de microscopia de força atómica de um eléctrodo de ITO. Em baixo: ampliação da imagem apresentada.

O aspecto morfológico e topográfico dos filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados em eléctrodos de ITO é muito semelhante ao dos filmes preparados em eléctrodos de ouro, o que permite concluir que a morfologia e topografia destes filmes é independente do substrato utilizado na sua preparação.

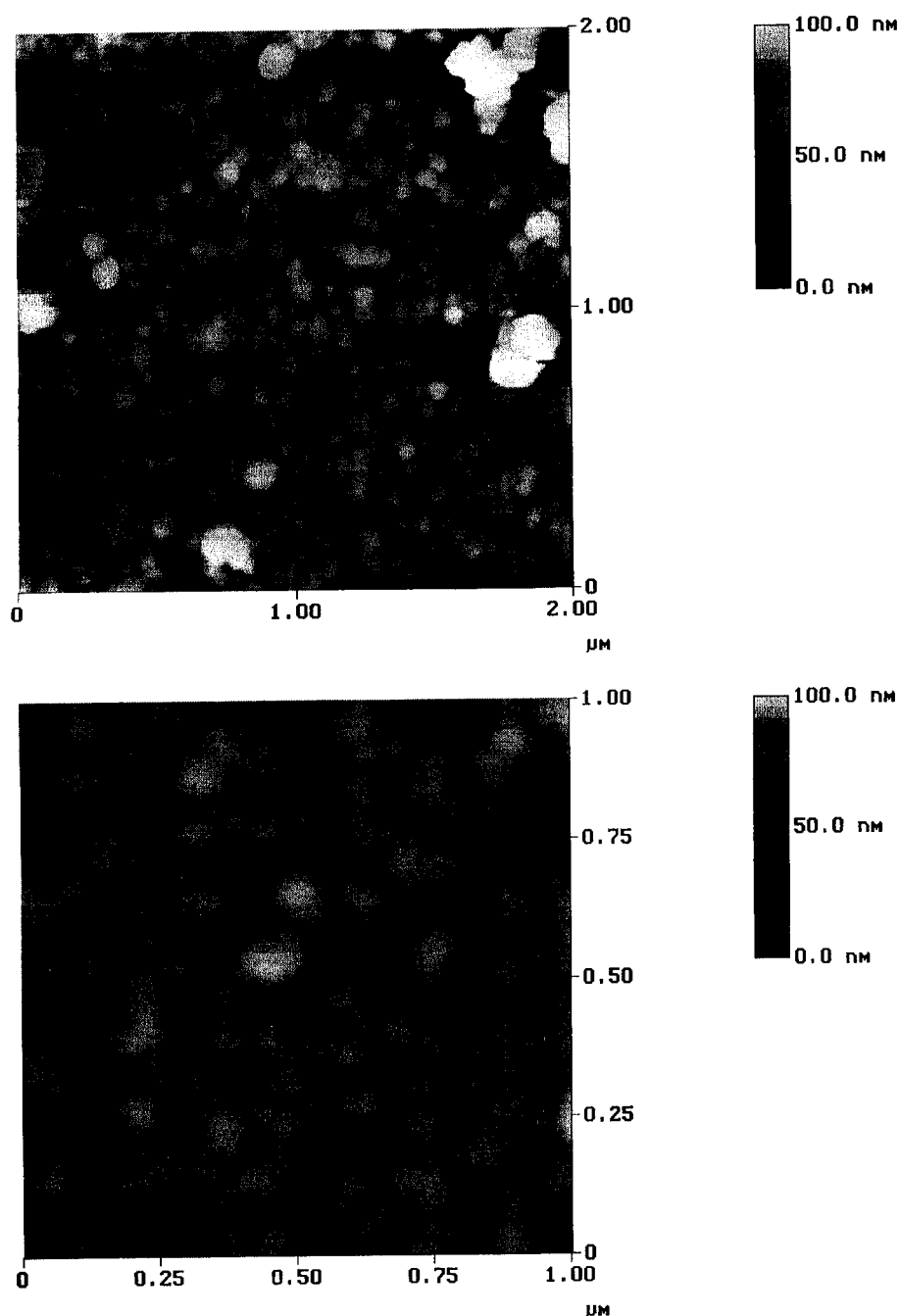


Figura 4-11 - Imagem de microscopia de força atómica de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,24 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) sobre ITO. Em baixo: ampliação da imagem apresentada

**ESTUDO DOS ELÉCTRODOS MODIFICADOS
COM Poli[Ni(saltMe)] POR ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA**

Após a preparação dos eléctrodos de platina modificados com poli[Ni(saltMe)] por electropolimerização e concluídos os ensaios de voltametria cíclica, prosseguiu-se o estudo electroquímico com a caracterização do filme polimérico, imerso em soluções de electrólito de suporte em acetonitrilo e livres de monómero, por espectroscopia de impedância electroquímica.

Os espectros de impedância foram registados para diferentes condições experimentais (ver Capítulo 3) para caracterizar os diferentes passos associados ao processo de transporte de carga. Os estudos de impedância electroquímica foram realizados para diferentes graus de oxidação do filme polimérico, diferentes espessuras (asseguradas pela preparação dos eléctrodos com diferentes graus de cobertura electroactiva) e diferentes concentrações e natureza de electrólito de suporte. Os resultados obtidos e respectiva discussão são apresentados neste capítulo.

5.1 ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA DO ELÉCTRODO DE PLATINA

De modo a clarificar a contribuição do substrato Pt no espectro de impedância de um eléctrodo modificado com poli[Ni(saltMe)], efectuaram-se medições das componentes de impedância do eléctrodo de Pt imerso numa solução de TEAP $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, para o intervalo de potenciais compreendido entre 0,1 e 1,3 V. Os espectros de impedância obtidos encontram-se representados na Figura 5-1 sob a forma de um diagrama de Nyquist.

Os espectros são idênticos para todos os potenciais aplicados, observando-se um semicírculo para a região de altas frequências (100 kHz – 200 Hz) seguido de uma variação linear de declive acentuado (200 Hz – 2 Hz), cujo valor decresce ligeiramente com o aumento do potencial.

Os espectros de impedância foram simulados com base no circuito equivalente apresentado na Figura 5-2.

Os componentes R_0 , Q_1 , R_1 e Q_2 representam respectivamente a resistência não compensada da solução electrolítica, a capacidade da dupla camada eléctrica, resistência de transferência de carga eléctrica heterogénea e um CPE associado a um processo de transporte de massa.

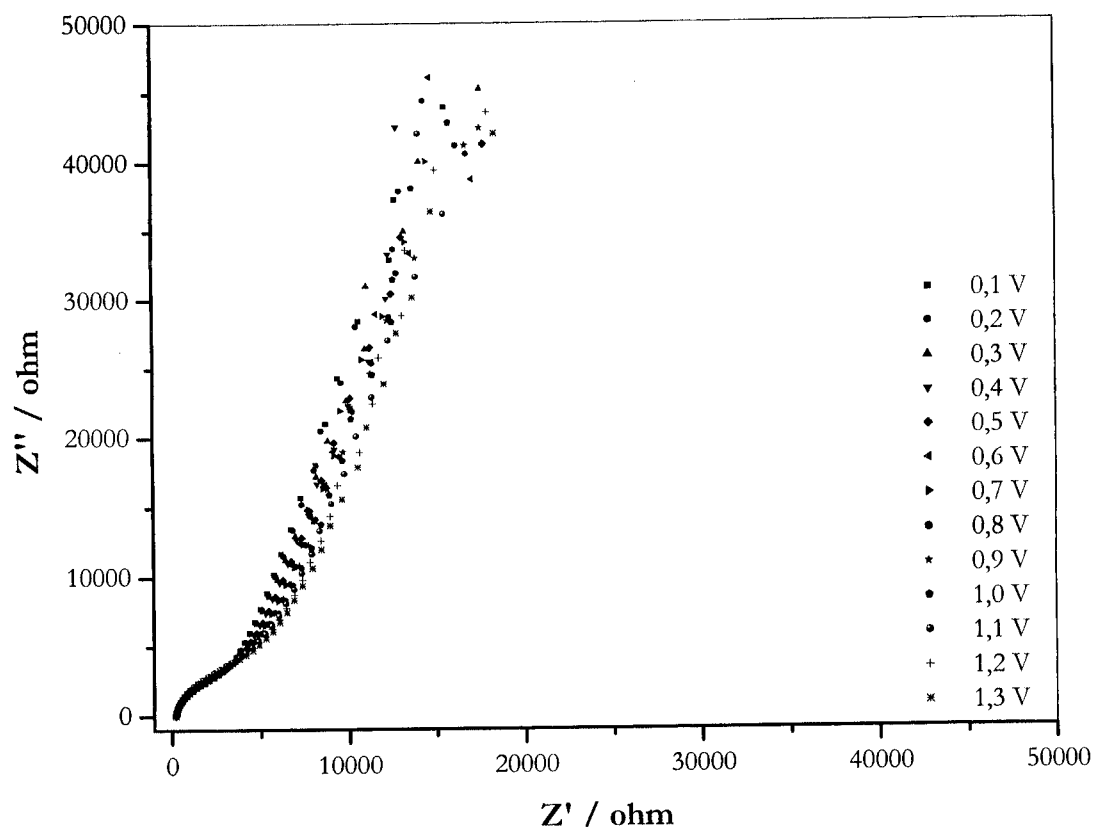


Figura 5-1 – Diagramas de Nyquist para o eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 mol dm⁻³ para um intervalo de potencial entre 0,1 e 1,3 V.

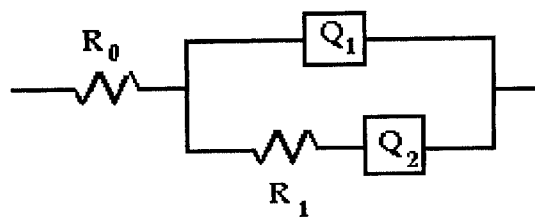


Figura 5-2 – Circuito equivalente usado para a simulação dos espectros de impedância do eléctrodo de Pt.

Na Figura 5-3, estabelece-se a comparação entre os espectros de impedância e a respectiva simulação para quatro potenciais. Os resultados provenientes da simulação, extensivos a todos os potenciais, encontram-se sistematizados na Tabela 5-1.

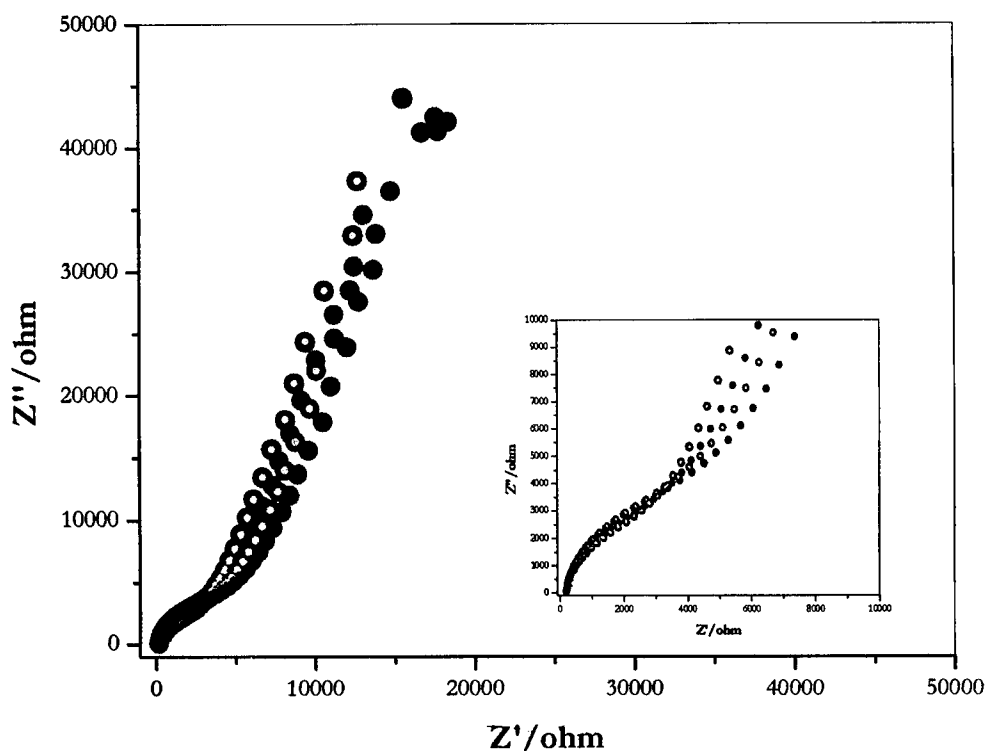


Figura 5-3 – Diagrama de Nyquist do eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 M para: 0,1 V (●) dados experimentais e (○) dados da simulação; 0,5 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação; 0,9 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação e 1,3 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação.

Tabela 5-1- Valores da simulação dos espectros de impedância do eléctrodo de Pt.

E/V	R_0/Ω	$10^7 Q_1 / \text{Fs}^{n_1-1}$	n_1	R_1/Ω	$10^6 Q_2 / \text{Fs}^{n_2-1}$	n_2
0,1	222,3	3,45	0,95	4803	2,48	0,81
0,2	222,6	3,57	0,95	4944	2,54	0,81
0,3	221,8	3,45	0,96	4873	2,84	0,79
0,4	221,6	3,44	0,96	5008	3,00	0,78
0,5	221,8	3,40	0,96	5215	2,97	0,78
0,6	221,2	3,45	0,96	5320	3,10	0,78
0,7	220,7	3,47	0,96	5476	3,24	0,77
0,8	220,2	3,57	0,95	5786	3,21	0,77
0,9	219,7	3,64	0,95	6026	3,25	0,77
1,0	219,1	3,75	0,95	6260	3,30	0,77
1,1	218,7	3,81	0,95	6248	3,60	0,76
1,2	218,5	3,79	0,95	5925	4,41	0,72
1,3	218,9	3,94	0,95	6108	4,47	0,73

A resistência não compensada da solução electrolítica é de aproximadamente 220 Ω e apresenta uma variação discreta com uma amplitude de 4,1 Ω . A capacidade da dupla

camada, representada pelo elemento Q_1 , varia entre 3,40 e 3,94 μF , aumentando ligeiramente à medida que o potencial aplicado ao eléctrodo aumenta. O coeficiente n_1 associado a este CPE apresenta um valor de aproximadamente 0,95, valor este inferior a 1, indicando que não se trata de um condensador puro; este facto pode dever-se à rugosidade da superfície do eléctrodo de Pt.

A resistência R_1 (ordem de grandeza de 5 $\text{k}\Omega$) e o CPE Q_2 (ordem de grandeza de 3 μF) aumentam com o aumento do potencial aplicado. Admite-se que o elemento R_1 está relacionado com um processo de transferência de carga eléctrica. O coeficiente n_2 varia entre 0,8 e 0,7, pelo que Q_2 não representa inequivocamente um condensador ou um elemento Warburg. Por este motivo não é possível atribuir-lhe significado físico.

Uma vez que se está a estudar apenas o eléctrodo de Pt, em contacto com uma solução de electrólito de suporte sem qualquer espécie electroactiva, não se esperaria o aparecimento de componentes relacionados com processos de transferência de carga. Pela observação do voltamograma cíclico do eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 mol dm^{-3} , Figura 5-4, pode constatar-se que não existe qualquer sinal referente a um processo electroquímico.

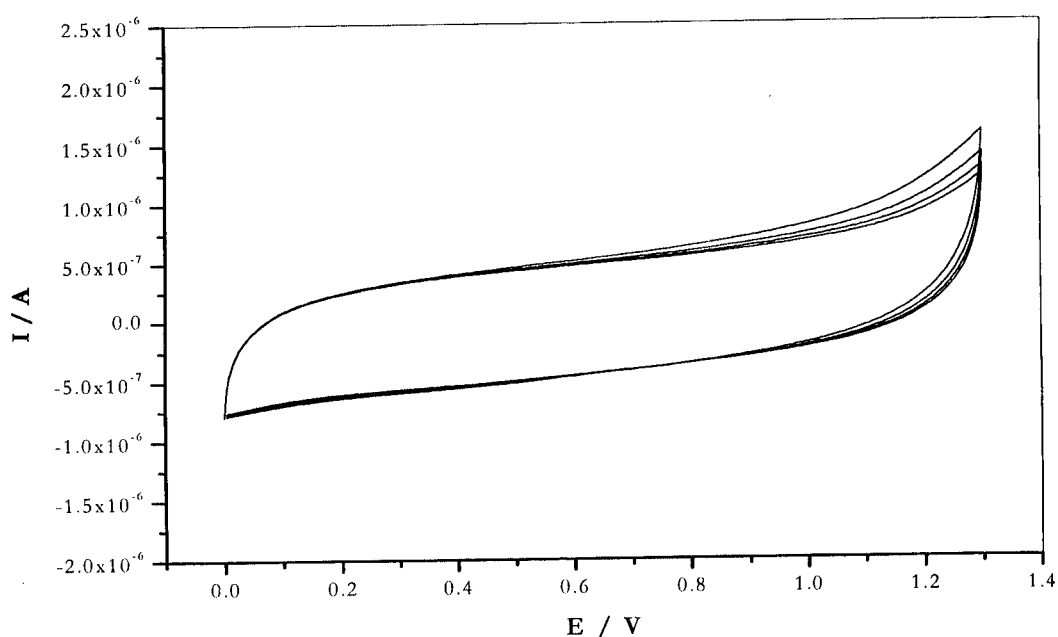


Figura 5-4 – Voltamograma cíclico do eléctrodo de Pt imerso em TEAP 0,1 mol dm^{-3} velocidade de varrimento de 0,1 V s^{-1} .

Como hipótese explicativa sugere-se o aparecimento das impedâncias R_1 e Q_2 como consequência da presença de óxidos na superfície do eléctrodo de Pt, devido a limpeza ineficiente do eléctrodo ou a impurezas na solução de TEAP (ambos os casos imperceptíveis no voltamograma cíclico da solução electrolítica).

5.2 ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA DE ELÉCTRODOS MODIFICADOS COM Poli[Ni(saltMe)]

5.2.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO

Os espectros de impedância dos eléctrodos de platina modificados com filmes de poli[Ni(saltMe)] apresentam comportamentos distintos para os diferentes potenciais aplicados, sendo possível observar três tipos de comportamento correspondentes a três intervalos de potencial: [0,1 a 0,3 V]; [0,4 a 1,0 V] e [1,1 a 1,3 V]. Este comportamento é semelhante para todos os filmes estudados nas diferentes condições utilizadas (espessura dos filmes, concentração e natureza do electrólito de suporte).

Nas Figuras 5-5 a 5-7 estão representados os diagramas de Nyquist típicos obtidos para os diferentes intervalos de potencial aplicados a um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), imerso numa solução de TEAP $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN .

O valor da intercepção com o eixo real para altas frequências está relacionado com a resistência não compensada da solução de electrólito de suporte e apresenta também uma contribuição da resistência do polímero. A intercepção dos espectros com o eixo real na região de altas frequências, diminui com o aumento do potencial aplicado até cerca de 0,9 V, voltando depois a aumentar para os potenciais seguintes.

Quando o potencial aplicado é baixo (0,1 V; 0,3 V), e o filme se encontra no estado reduzido, os diagramas de Nyquist apresentam curvatura para toda a gama de frequência, característica de uma combinação em paralelo de uma resistência e um condensador, Figura 5-5. Para o potencial 0,4 V o aspecto do espectro é diferente: para altas frequências observa-se uma curvatura, seguida de uma zona com declive linear (comportamento relacionado com a diminuição do componente resistivo) e para frequências baixas observa-se uma zona de variação linear com declive acentuado.

À medida que o potencial vai aumentado, os espectros deslocam-se para valores mais baixos de Z' e o declive observado na zona de médias/baixas frequências diminui aproximando-se de um valor unitário.

Quando o potencial aplicado se aproxima do valor de $E_{1/2}$ do primeiro processo de transferência electrónica (aproximadamente 0,6 V) a curvatura inicial diminui, deixando de se observar e começa a observar-se um aumento do declive da zona linear para baixas e médias frequências. O declive desta recta aumenta acentuadamente no intervalo de 0,6 – 0,9 V e a resposta à variação de frequência é dominada por comportamento predominantemente capacitivo e a parte difusional, usualmente representada por um recta de declive unitário, é praticamente inexistente, tal como acontece com o comportamento curvilíneo observado para altas frequências e baixos potenciais, Figura 5-6.

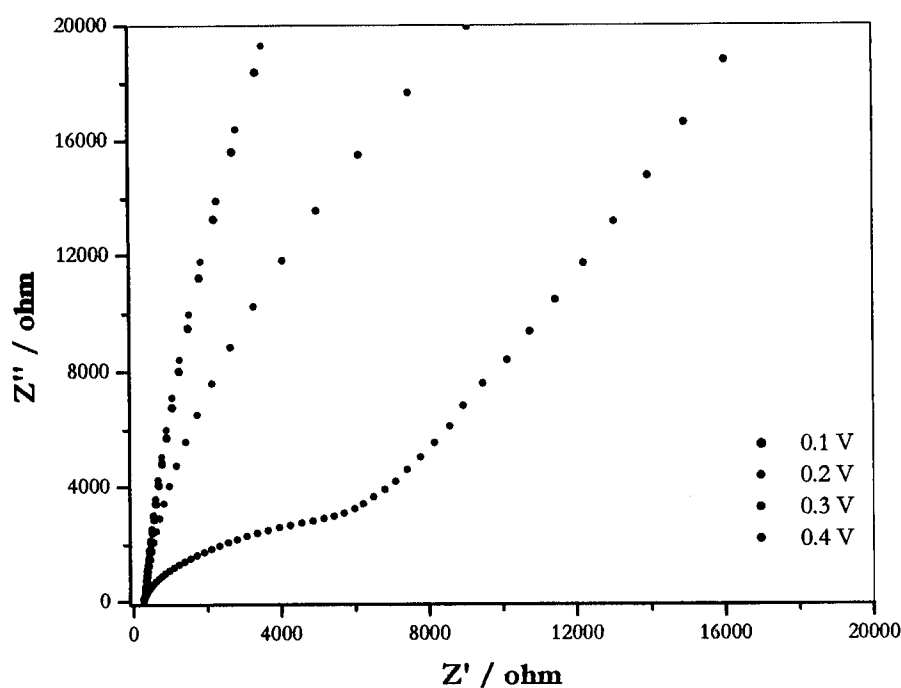


Figura 5-5 – Diagramas de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP 0,1 mol dm⁻³ / CH₃CN para potenciais entre 0,1 e 0,4 V.

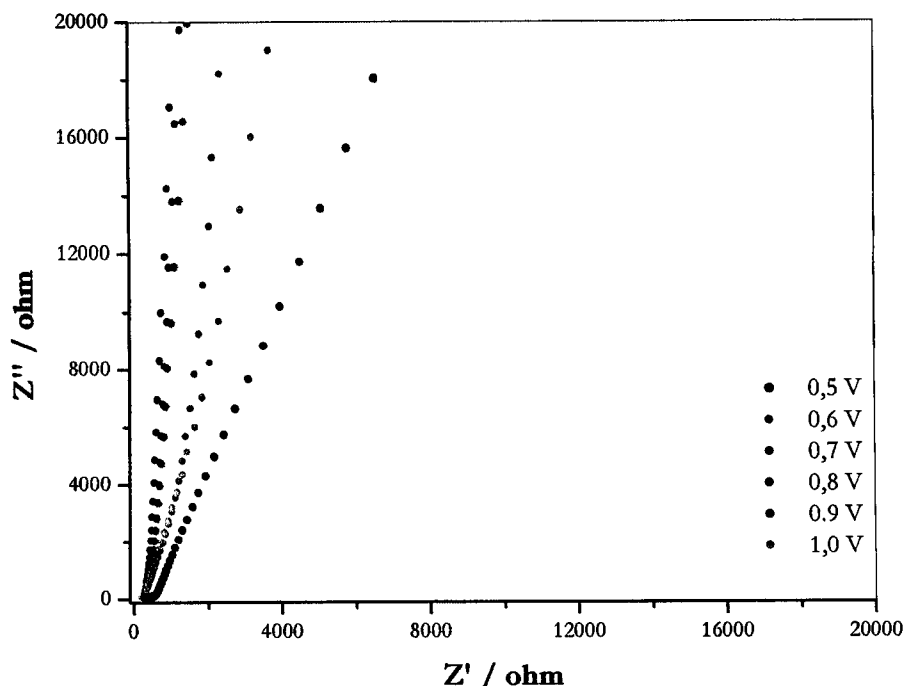


Figura 5-6 - Gráfico de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP 0,1 mol dm⁻³ / CH₃CN para o intervalo de potencial entre 0,5 e 1,0 V.

A partir de 1,0 V, potencial a partir do qual o processo electroquímico perde intensidade, observa-se um deslocamento do espectro de impedância para valores superiores de Z' . O declive observado para médias e baixas frequências começa a diminuir, volta a fazer-se sentir a curvatura para altas frequências e observam-se novamente zonas com declive unitário, Figura 5-7.

A análise global do comportamento dos espectros de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)] permite constatar que a curvatura observada para altas frequências diminui com o aumento do potencial aplicado e torna-se praticamente inexistente para potenciais próximos do valor de $E_{1/2} = 0,9 \text{ V}$ do segundo processo electroquímico, voltando a evidenciar-se novamente a partir de 1,0 V, quando o processo electroquímico começa a perder intensidade. Assim, esta curvatura poderá ser atribuída à dupla camada eléctrica associada ao processo de carga/descarga do filme. Na região de baixas frequências, verifica-se uma diminuição acentuada no termo real da impedância e uma variação acentuada do termo imaginário com o aumento do potencial, indicando a

presença de um condensador associado a um processo de desenvolvimento de carga no filme.

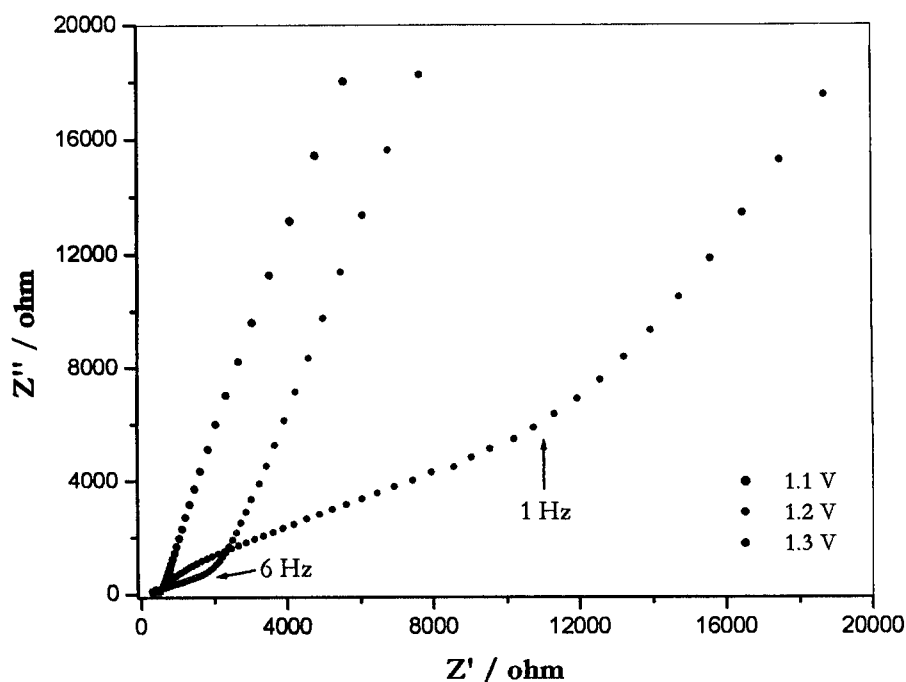


Figura 5-7 - Digrama de Nyquist para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em TEAP $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ / CH_3CN para potenciais entre 1,1 e 1,3 V.

Os espectros de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)] foram simulados com o circuito equivalente referido no Capítulo 2 e apresentado na figura 5-8.

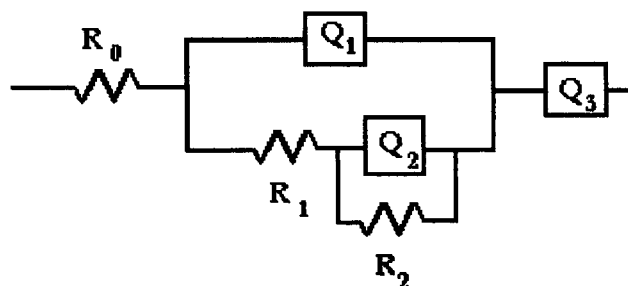


Figura 5-8 - Circuito equivalente para filmes de poli[Ni(saltMe)], R_0 – resistência não compensada da solução; Q_1 – capacidade da dupla camada eléctrica; R_1 – resistência à transferência de carga heterógenea; Q_2 pode representar o elemento de difusão Warburg; R_2 é uma resistência associada à difusão não linear.

Na Tabela 5-2, apresentam-se os valores obtidos por simulação dos espectros obtidos para um eléctrodo modificado com um filme de poli[Ni(saltMe)] obtido com trinta ciclos de varrimento de potencial, imerso numa solução de TEAP 0,1 mol dm⁻³ utilizando o circuito equivalente anteriormente referido. Na Figura 5-8 apresentam-se os diagramas de Nyquist com os resultados experimentais e respectivas simulações para quatro potenciais aplicados: 0,1; 0,5; 0,9 e 1,2 V, como exemplo.

No Anexo I apresenta-se a tabela com os valores obtidos pela simulação com o circuito equivalente, para filmes preparados com diferentes espessuras imersos em TEAP 0,1 mol dm⁻³, e os respectivos diagramas de Nyquist.

Tabela 5-2 – Valores obtidos através da simulação com o circuito equivalente da Figura 5-8 dos resultados mostrados nas Figuras 5-5 a 5-7.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (Fs ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (Fs ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (Fs ^{n₃-1})	n ₃
54,2	0,1	309,2	0,39	0,94	2955					
	0,2	310,0	0,37	0,95	2618					
	0,3	303,0	0,50	0,91	865,4					
	0,4	283,5	2,6	0,77	47,7	3,28	0,65			
	0,5	288,6				2,98	0,58	308,6	96,6	0,81
	0,6	282,7				73,1	0,74	1541	342,8	0,97
	0,7	262,5				155	0,71	350,7	451,6	0,98
	0,8	259,0				216	0,68	192,7	525,9	0,98
	0,9	261,0				226	0,67	329,2	646,6	0,97
	1,0	281,9				15,1	0,71	13,6	320,6	0,86
	1,1	307,1				30,0	0,35	330,0	144,6	0,88
	1,2	321,5				6,53	0,44	2624	85,2	0,91
	1,3	380,7				1,65	0,54	155,8	50,8	0,92

Como se pode ver na Tabela 5-2, o elemento R₀ diminui com o aumento do potencial aplicado até 0,8 V, voltando a aumentar para os potenciais seguintes. No estado oxidado a resistência do polímero diminui podendo mesmo ser desprezável, segundo alguns autores, e a resistência total atinge um mínimo, Figura 5-9, que corresponderá a um valor próximo do valor da resistência não compensada da solução de electrólito. Este facto tem sido explicado através do carácter condutor do polímero, como consequência da sua oxidação.

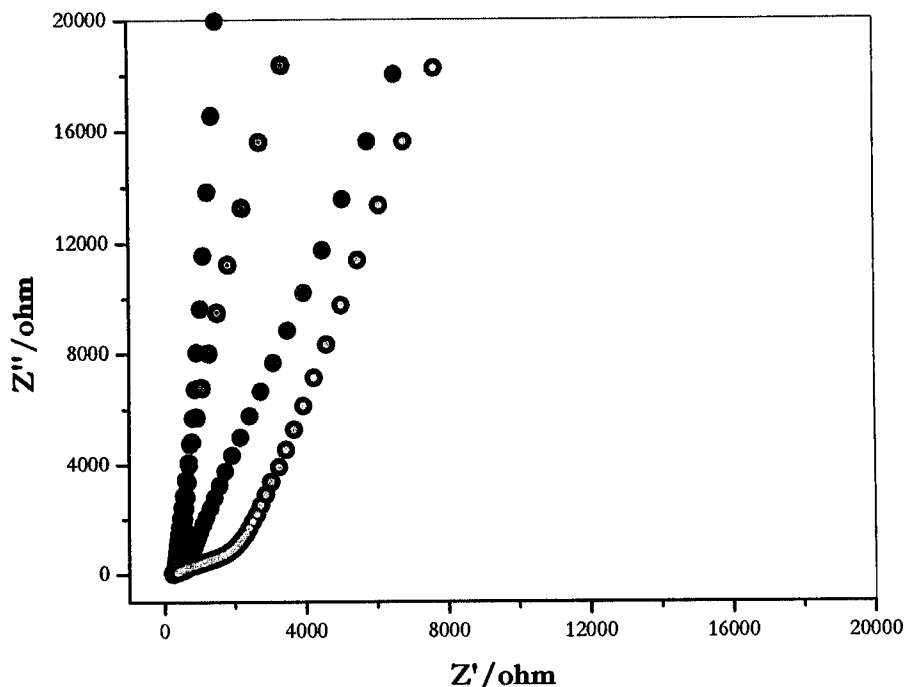


Figura 5-9 – Diagramas de Nyquist para o eléctrodo modificado com poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial evidenciando os resultados experimentais e as respectivas simulações para: 0,1 V (●) dados experimentais e (○) dados da simulação; 0,5 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação; 0,9 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação e 1,3 V (●) dados experimentais (○) dados da simulação.

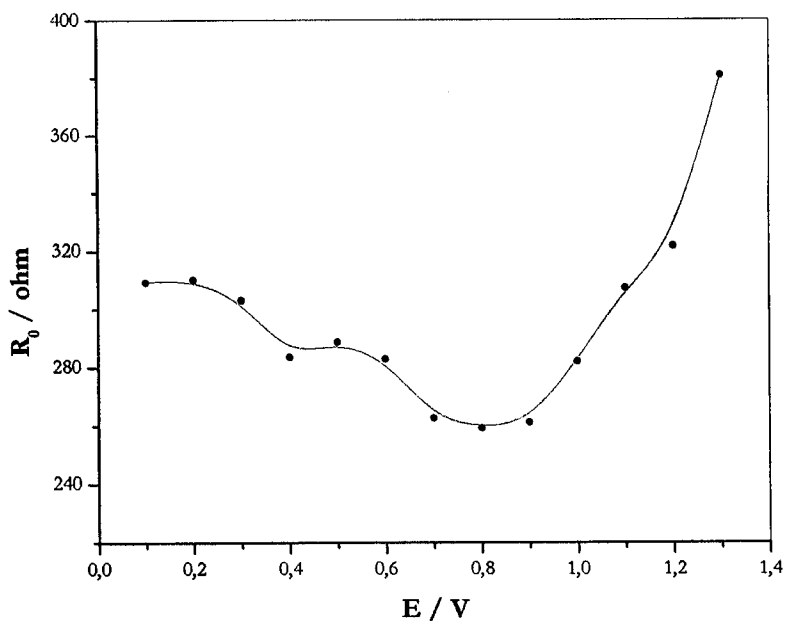


Figura 5-10 – Variação da resistência da solução, R_0 , com o potencial aplicado para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial.

O elemento Q_1 , associado à dupla camada eléctrica apenas se evidencia para os potenciais menos positivos (0,1 – 0,4 V) não apresentando grandes oscilações para estes potenciais. O coeficiente n_1 associado ao CPE Q_1 apresenta valores entre 0,91 e 0,94, valores próximos do valor teórico esperado para um condensador puro.

A resistência R_1 apenas se observa para potenciais menos positivos e diminui com o aumento do potencial aplicado. Este elemento representa a resistência à transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo | polímero, e a sua diminuição com o aumento do potencial está relacionada com o efeito da sobretensão na cinética do processo de transferência electrónica^[73]. De um modo geral, a resistência à transferência de carga diminui com o aumento do potencial. No caso dos eléctrodos modificados, a resistência à transferência de carga entre o eléctrodo de Pt e o polímero diminui com o aumento do potencial, pois as barreiras energéticas relacionadas com esta transferência de carga vão diminuindo com o aumento do potencial. O desaparecimento do elemento Q_1 , nos espectros de impedância está relacionado com a diminuição do valor de R_1 , uma vez que estes dois elementos se encontram em paralelo.

Quando o potencial aplicado é 0,4 V, observa-se um comportamento relativamente diferente dos restantes, como se pode constatar no diagrama de Nyquist, Figura 5-5. A este potencial observa-se um aumento significativo do valor de Q_1 e uma diminuição do coeficiente a ele associado (n_1), baixando para 0,77; e surge um outro elemento na simulação: o elemento Q_2 , com valor de n_2 próximo de 0,5, associado ao movimento de iões através da interface filme | solução electrolítica de modo a manter a electroneutralidade. Resultados obtidos anteriormente para filmes de poli[Ni(saltMe)] por elipsometria e EQCM/PBD indicam que no intervalo de potencial 0,4 – 0,8 V (relacionado com o primeiro processo electroquímico destes filmes) ocorre entrada de contra-ião (ClO_4^-) e saída de co-ião ($TEAP^+$), devendo, deste modo, o elemento Q_2 estar de facto relacionado com o movimento iónico.

Os estudos de EQCM/PBD indicam também que no intervalo de potencial 0,8 – 1,3 V (relacionado com o segundo processo electroquímico destes polímeros) predomina a entrada de anião perclorato, conjuntamente com a entrada de solvente que ocorre em maior percentagem a partir de 1,0 V, facto que é confirmado pelos valores obtidos pela simulação dos espectros de impedância.

O valor de Q_2 aumenta até 0,9 V e depois diminui com o aumento de potencial (Figura 5-11), podendo esta observação relacionar-se com o facto de 0,9 V ser o pico de intensidade de corrente e poderá admitir-se que será a este potencial que será necessário um maior ingresso de aniões para assegurar a electroneutralidade do filme polimérico. O elemento Q_2 encontra-se relacionado com a condutividade onde ocorre o processo de transporte de massa. O aumento do valor de Q_2 relaciona-se com o aumento da condutividade do meio, ou seja, aumento da quantidade de espécie iónicas no filme. Este valor aumenta até 0,9 V e a partir deste potencial diminui bruscamente; esta diminuição pode estar relacionada com entrada de solvente em maior percentagem a partir de 1,0 V, o que provocará uma diluição dos iões presentes no filme polimérico e consequentemente uma diminuição do valor de Q_2 .

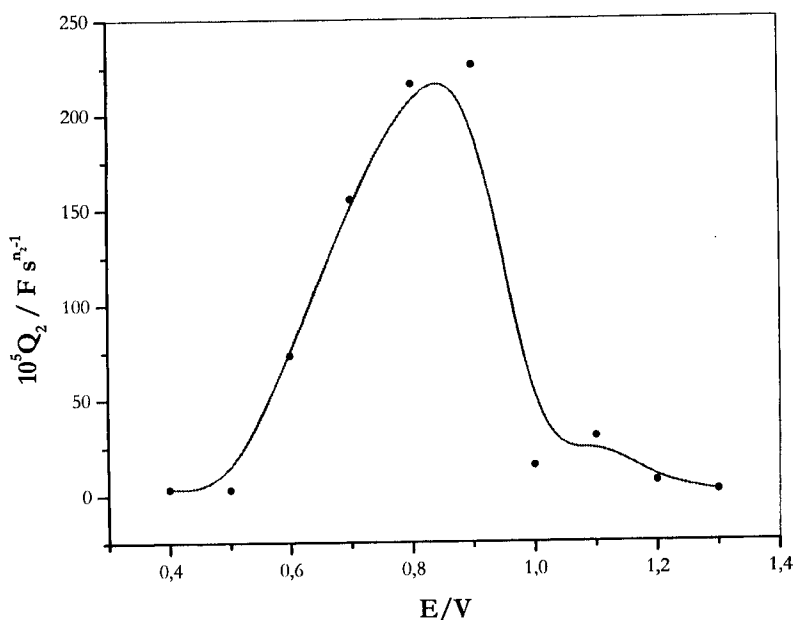


Figura 5-11 - Variação do valor de Q_2 com o potencial aplicado para o filme de poli[NisaltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial.

A resistência R_2 está associada ao movimento iónico não linear observando-se uma oscilação destes valores com o aumento do potencial aplicado. O comportamento esperado para este elemento seria uma diminuição de R_2 com o aumento do diâmetro do poro do polímero. Uma vez que a entrada do solvente se dá em maior percentagem a

partir de 1,0 V, seria de esperar uma maior abertura do filme e um valor mais baixo de R_2 , contudo este comportamento não se observa.

O coeficiente n_3 associado ao elemento Q_3 apresenta valores próximos de 1, podendo ser considerado como um condensador. Este elemento surge a 0,5 V, potencial próximo do primeiro processo electroquímico, em que se começa a observar desenvolvimento de carga no filme polimérico. O valor de Q_3 aumenta com o aumento do potencial até cerca de 0,9 V e depois decresce, sendo este perfil semelhante ao perfil do voltamograma cíclico do eléctrodo modificado, como se pode constatar na Figura 5-12.

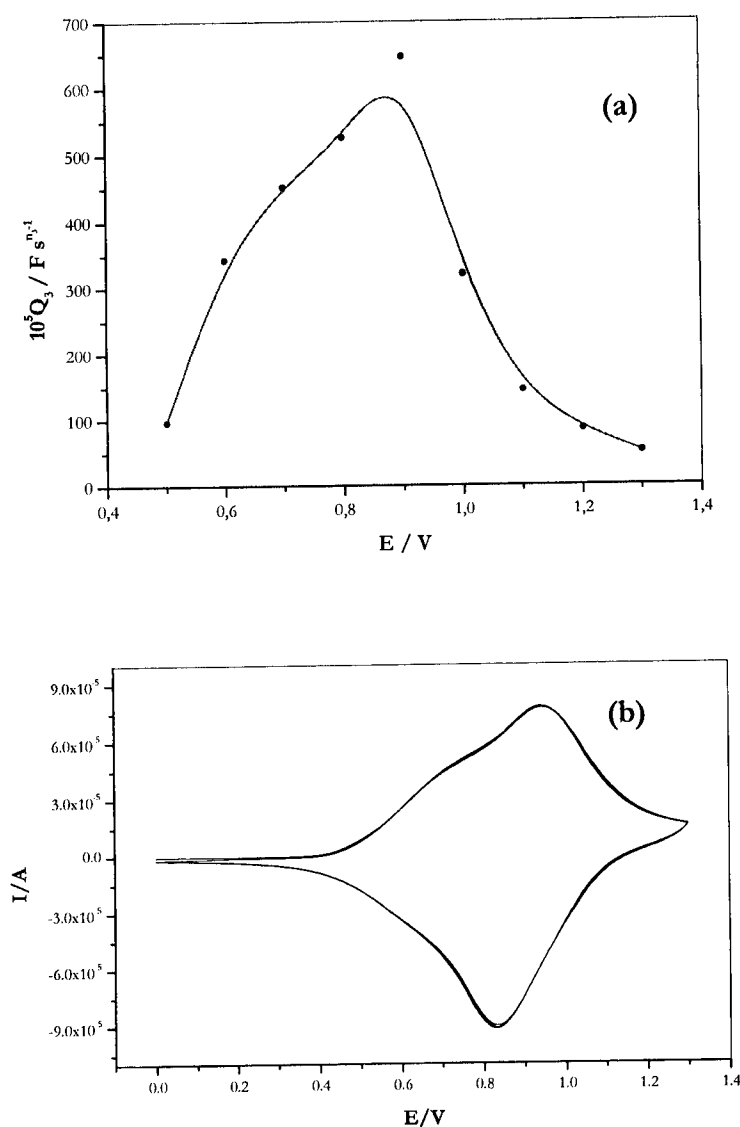


Figura 5-12 – (a) Variação de Q_3 com o potencial aplicado; (b) Voltamograma cíclico de poli[Ni(saltMe)] em TEAP 0,1 mol dm⁻³.

Esta semelhança e a correlação linear entre a intensidade de corrente anódica observada na voltametria cíclica e a grandeza de Q_3 (Figura 5-13) permitem atribuir a Q_3 as características de um acumulador de carga eléctrica que é desenvolvida em consequência da oxidação dos centros redox dos polímeros.

A elevada intensidade de corrente observada nos voltamogramas cíclicos, Figura 5-12(b), não pode ser atribuída unicamente à monocamada do polímero que se encontra junto à superfície metálica da platina. É necessário admitir que os centros redox mais afastados da superfície da Pt também são oxidados, mas para que tal aconteça é preciso que a região oxidada do polímero permita a condução eléctrica desde a superfície metálica até aos restantes centros redox do polímero.

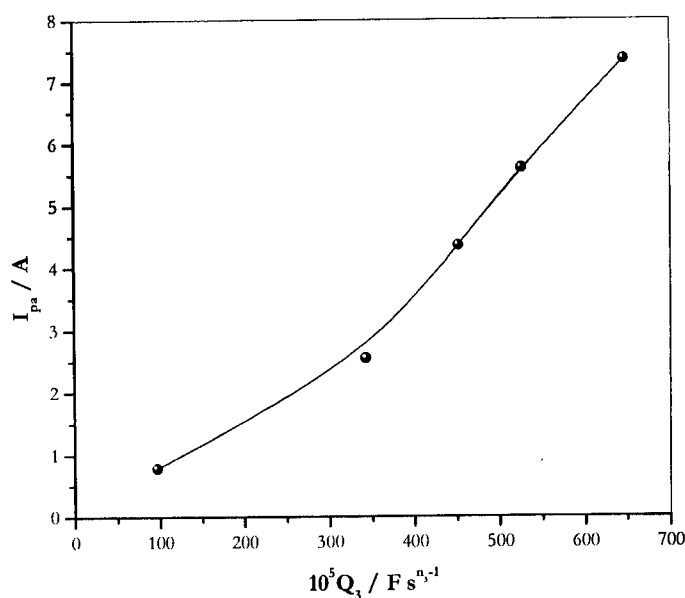


Figura 5-13 – Variação da intensidade de corrente anódica observada no voltamograma cíclico de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com trinta ciclos de varrimento de potencial em função do valor de Q_3 obtido por simulação do espectro do respectivo filme.

5.2.2 EFEITO DO GRAU DE COBERTURA ELECTROACTIVA

Os espectros de impedância de eléctrodos modificados preparados com diferente número de ciclos de varrimento, e consequentemente diferentes graus de cobertura electroactiva, foram também registados para diferentes valores de potencial.

Como exemplo, na Figura 5-14 apresentam-se diagramas de Nyquist de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinco, quinze, trinta e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, para diferentes potenciais aplicados (0,5 e 0,9 V).

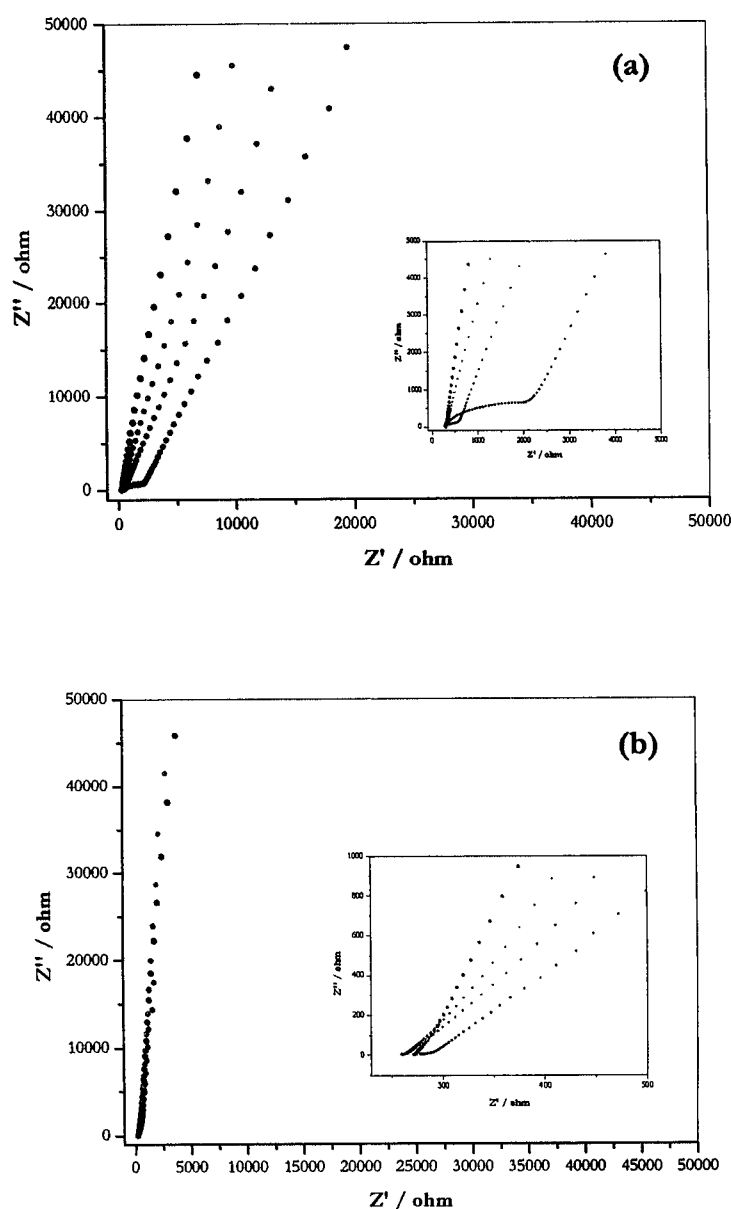


Figura 5-14 - Diagramas de Nyquist de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial: (●) 5 ciclos; (●) 15 ciclos; (●) 30 ciclos e (●) 50 ciclos. Os espectros de impedância foram medidos a: (a) 0,5 e (b) 0,9 V em TEAP 0,1 mol dm⁻³.

Para potenciais de eléctrodo menos positivos observa-se uma curvatura na região de altas frequências que aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva do eléctrodo modificado. A intercepção do espectro com o eixo real, na zona de altas frequências aumenta ligeiramente com o aumento do número de ciclos de varrimento de potencial usados na preparação dos eléctrodos modificados.

Para baixas frequências evidencia-se comportamento linear com declive acentuado e os espectros são muito semelhantes para todas as espessuras, verificando-se uma diminuição do valor da impedância imaginária Z'' com o aumento da espessura do filme.

Os espectros obtidos para filmes com diferentes graus de cobertura electroactiva foram simulados usando o circuito equivalente descrito na secção anterior. Na Tabela 5-3 apresentam-se os valores da simulação referentes aos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 5-14. Em anexo apresentam-se os valores obtidos pela simulação para todos os potenciais e todas as espessuras.

Tabela 5-3 – Valores da simulação dos espectros de filmes de poli[Ni(saltMe)] para diferentes graus de cobertura electroactiva e diferentes potenciais aplicados.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R_0 (Ω)	10^6Q_1 (Fs ^{n₁-1})	n_1	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (Fs ^{n₂-1})	n_2	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (Fs ^{n₃-1})	n_3
4,94	0,5	297,4							193,6	0,93
	0,9	274,3							836,7	0,95
	1,2	288,6				5,65	0,47	12,87	254,9	0,96
20,7	0,5	295,4				1,61	0,77	0,36	659,0	0,87
	0,9	261,1				232,0	0,65	2,51	3724	0,97
	1,2	299,8				10,7	0,41	15,89	621,5	0,94
54,2	0,5	288,6				2,98	0,58	3,09	966,3	0,81
	0,9	261,0				226,3	0,67	3,29	6466	0,97
	1,2	321,5				6,53	0,44	26,24	851,9	0,91
94,3	0,5	303,6	8,2	0,92	5,92	0,36	0,74	12,9	1026	0,76
	0,9	280,9				241,2	0,64	5,01	8866	0,97
	1,2	419,6				1,93	0,54	47,5	1038	0,81

Os filmes com menor espessura apresentam para todos os potenciais aplicados comportamento capacitivo na região de baixas frequências; nas simulações destes espectros, o elemento Q_3 associado ao desenvolvimento de carga foi utilizado para todos os potenciais evidenciando rápido desenvolvimento de carga para estes filmes poliméricos.

Os filmes menos espessos não evidenciam zonas de declive unitário nos espectros de impedância e nas simulações destes espectros não foi necessária a utilização do elemento Q_2 associado ao transporte de massa associado ao movimento dos transportadores de carga no interior do polímero cuja contribuição predominante se julga ser das espécies iónicas. Os filmes com menor grau de cobertura electroactiva, filmes finos, apresentam comportamento voltamétrico típico de monocamada, isto é, o processo de transferência de carga é rápido e a concentração de espécies oxidadas/reduzidas está em equilíbrio com o potencial de eléctrodo aplicado. O aumento do grau de cobertura electroactiva e, conseqüentemente, da espessura do filme polimérico provoca uma transição de comportamento voltamétrico típico de monocamada para comportamento voltamétrico típico de um processo de transporte de massa limitado por difusão semi-infinita^[74].

O aumento do grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados provoca um ligeiro aumento no valor de R_0 , da ordem de 50Ω . Esta observação confirma que a resistência R_0 inclui uma contribuição da resistência do polímero, como foi referido na secção anterior. O aumento do grau de cobertura electroactiva representa uma maior quantidade de filme polimérico depositado à superfície do eléctrodo, o que conseqüentemente deverá aumentar a resistência do polímero; este efeito traduz-se num aumento da resistência total (intercepção com o eixo real para altas frequências) uma vez que a resistência da solução e a resistência do polímero se encontram em série.

Não se observa uma variação acentuada dos valores associados à capacidade da dupla camada eléctrica, elemento Q_1 , com o grau de cobertura electroactiva, Figura 5-15. Uma vez que a variação de Q_1 não é significativa, pode de facto associar-se este elemento à dupla camada eléctrica na interface metal|polímero; se se tratasse da dupla camada eléctrica na interface polímero|solução electrolítica a capacidade associada deveria aumentar, uma vez que a variação de carga por variação de potencial aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva.

O valor da resistência R_1 , associada à transferência de carga entre o eléctrodo de Pt e o polímero, aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva, como se pode ver na Figura 5-16. O aumento da espessura dos filmes poliméricos parece dificultar a transferência de carga entre o eléctrodo metálico e o filme polimérico.

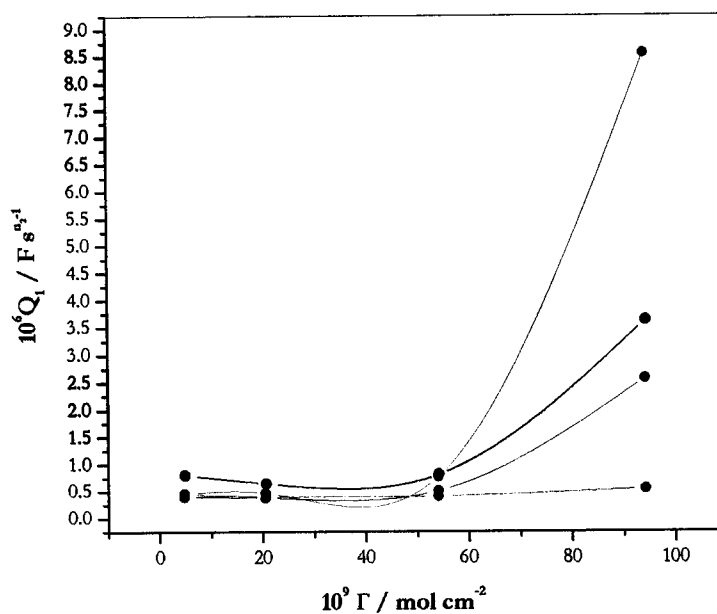


Figura 5-15 – Variação do elemento Q_1 com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[(Ni(satMe))]: (•) 0, 1 V; (•) 0, 2 V; (•) 0,3 V; (•) 0,4 V.

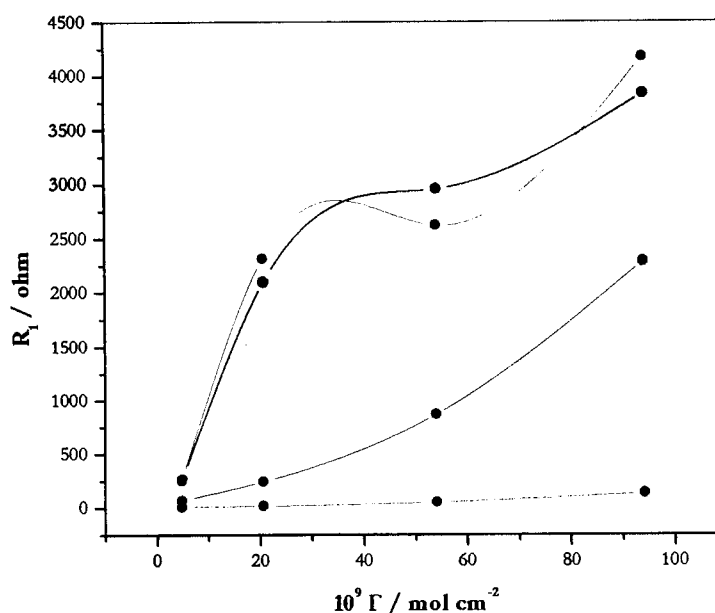


Figura 5-16 – Variação do valor da resistência à transferência de carga, R_1 , com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[(Ni(satMe))]: (•) 0, 1 V; (•) 0, 2 V; (•) 0,3 V; (•) 0,4 V.

Os valores obtidos para Q_2 apresentam uma oscilação pouco significativa com o aumento do grau de cobertura electroactiva, mas para R_2 não se detecta uma relação linear

com o aumento do grau de cobertura electroactiva. O facto de a variação de Q_2 não ser muito acentuada apoia a hipótese de a condutividade do filme não variar significativamente com a sua espessura.

A resistência R_2 está associada à difusão não linear e depende da morfologia da matriz polimérica. Um aumento da espessura dos filmes poliméricos deverá traduzir-se numa diminuição do raio dos poros existentes na matriz polimérica, ou seja, a variação da resistência R_2 está relacionada com efeitos geométricos. Esta resistência R_2 aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva, apontando no sentido de uma diminuição do raio dos poros da matriz polimérica com o aumento do grau da cobertura electroactiva, Figura 5-17. Para o potencial 1,2 V o valor da resistência é significativamente mais elevado, o que não era de esperar, dado que a entrada de solvente observada nesta região de potencial deveria aumentar o diâmetro interno dos poros e consequentemente a diminuição do valor de R_2 .

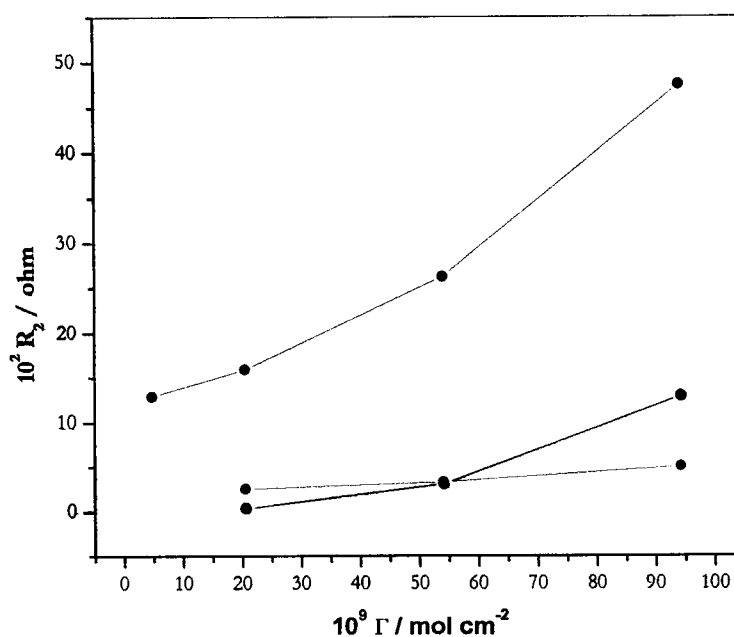


Figura 5-17 – Variação do valor da resistência R_2 com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[(Ni(satMe))]: (●) 0,1 V; (○) 0,2 V; (◐) 0,3 V.

O elemento Q_3 apresenta valores proporcionais ao grau de cobertura electroactiva, como se pode constatar na Figura 5-18. Este elemento está directamente relacionado com o desenvolvimento de carga no filme polimérico por variação do potencial e um aumento

do grau de cobertura electroactiva implica um aumento na carga desenvolvida pelo polímero.

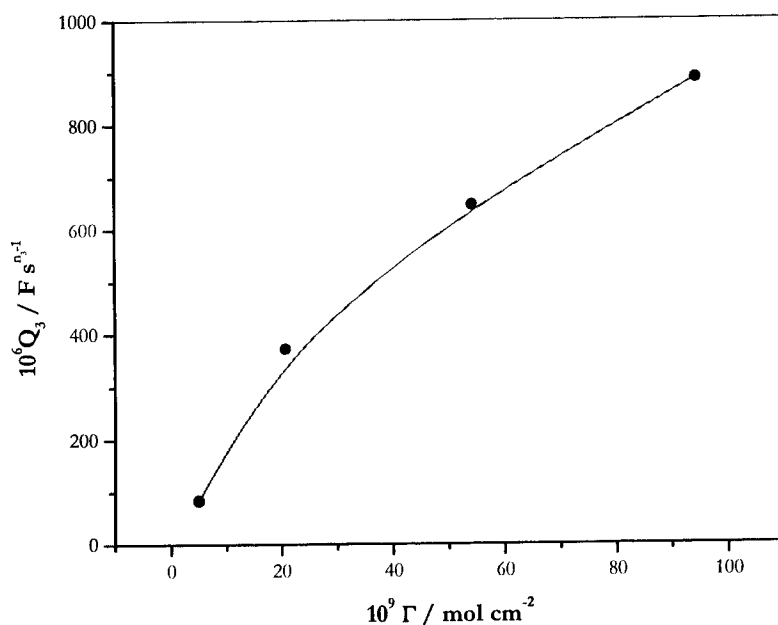


Figura 5-18 – Variação de Q_3 com o grau de cobertura electroactiva dos eléctrodos modificados com poli[NisaltMe]] para um potencial aplicado de 0,9 V.

5.2.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE NOS ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA

De modo a avaliar a influência do electrólito de suporte nos filmes de poli[Ni(saltMe)], obtiveram-se espectros de impedância destes filmes para diferentes potenciais aplicados, diferentes espessuras dos filmes e diferentes concentrações de electrólito de suporte. As variações com o potencial aplicado e com a espessura dos filmes poliméricos são idênticas às referidas nas secções anteriores, tendo-se sempre observado o mesmo perfil de comportamento.

Na Figura 5-19, como exemplo, apresentam-se os gráficos de Nyquist obtidos para um eléctrodo modificado com quinze ciclos de varrimento de potencial imerso em soluções com diferentes concentrações de TEAP: 0,05; 0,10 e 0,15 mol dm⁻³ para diferentes potenciais aplicados.

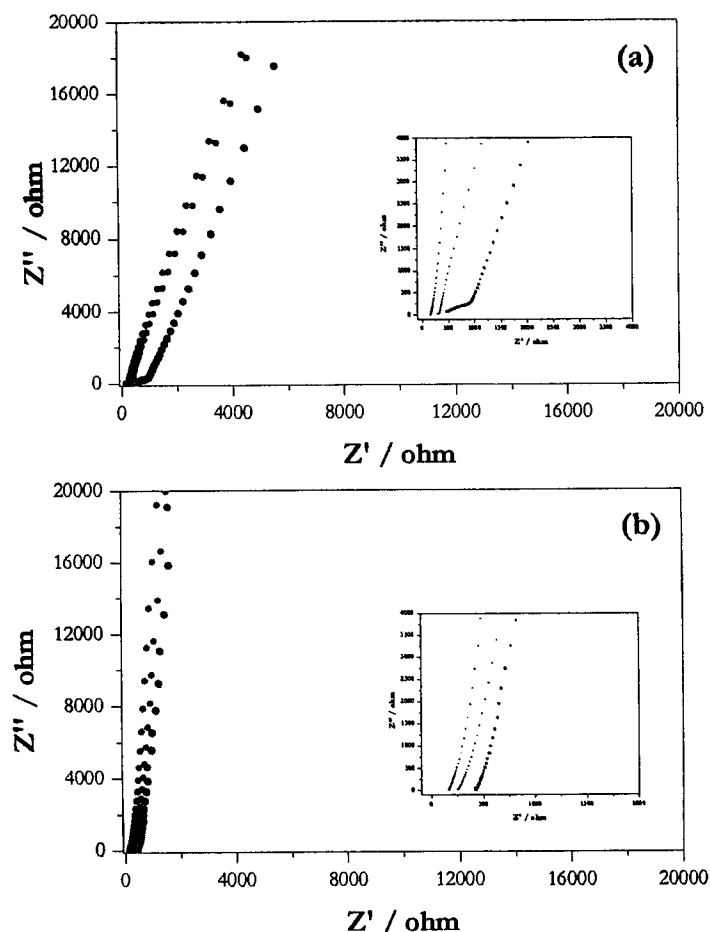


Figura 5-19 – Diagramas de Nyquist relativos a um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) imerso em diferentes concentrações de TEAP: (●) $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$; (●) $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$; (●) $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ para diferentes potenciais aplicados: (a) $0,5 \text{ V}$; (b) $0,9 \text{ V}$.

O aumento da concentração de TEAP provoca uma diminuição no valor da intercepção do espectro de impedância com o eixo real para altas frequências. Dado que o valor desta intercepção está directamente relacionado com a resistência da solução e do polímero, o aumento da concentração de electrólito de suporte provoca um aumento da condutividade da solução electrolítica, diminuindo consequentemente a resistência desta solução.

Observa-se também na região de baixas frequências um aumento do declive da variação linear dos espectros de impedância com o aumento da concentração da solução de electrólito de suporte. Para potenciais mais positivos, Figura 5-19 (b), o perfil dos

espectros para as diferentes concentrações é predominantemente capacitivo e idêntico para as diferentes concentrações de TEAP utilizadas.

Os espectros obtidos para diferentes concentrações de TEAP foram simulados com o circuito equivalente anteriormente referido. Na Tabela 5-2 apresentam-se os valores obtidos através da simulação com o circuito equivalente, relativamente aos espectros apresentados na Figura 5-19. Os restantes valores encontram-se sistematizados no Anexo II.

Tabela 5-4 – Valores da simulação dos espectros de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados.

TEAP (mol dm ⁻³)	E (V)	R ₀ (Ω)	10 ⁶ Q ₁ (Fs ^{n₁-1})	n ₁	10 ⁻² R ₁ (Ω)	10 ⁵ Q ₂ (Fs ^{n₂-1})	n ₂	10 ⁻² R ₂ (Ω)	10 ⁷ Q ₃ (Fs ^{n₃-1})	n ₃
0,05	0,5	447,7				1,62	0,63	5,05	423,7	0,83
	0,9	426,3				202,2	0,68	1,52	2707	0,97
	1,2	468,1				3,28	0,55	25,6	525,6	0,86
0,10	0,5	295,4				1,61	0,77	0,36	659,0	0,87
	0,9	261,1				232,0	0,65	2,51	3724	0,97
	1,2	299,8				10,7	0,41	15,89	621,5	0,94
0,15	0,5	200,0				1,57	0,82	0,35	405,7	0,88
	0,9	173,2				273,4	0,65	1,61	2756	0,97
	1,2	269,5				23,66	0,52	2,67	660,1	0,92

Para potenciais menos positivos a simulação dos espectros foi conseguida utilizando apenas a resistência da solução, o elemento associado à capacidade da dupla camada eléctrica e a resistência à transferência de carga. O aumento do potencial torna necessária a utilização de outro elemento, elemento este associado ao dos transportadores de carga.

Tal como foi referido na descrição dos espectros, o valor da resistência R₀ diminui com o aumento da concentração da solução de electrólito de suporte, uma vez que o aumento da concentração da solução aumenta a sua condutividade, Figura 5-20.

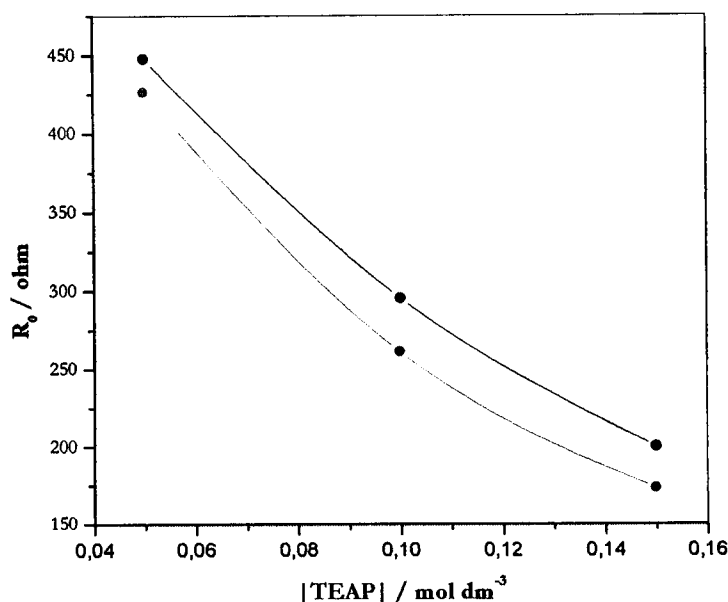


Figura 5-20 – Variação da resistência R_0 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (○) 0,9 V.

O elemento Q_1 para potenciais menos positivos praticamente não varia com a concentração de TEAP utilizada; quando o potencial aplicado é de 0,4 V observa-se um aumento do valor de Q_1 com o aumento da concentração de TEAP, tal como seria de esperar, Figura 5-21; uma vez que a capacidade da dupla camada eléctrica aumenta com a força iónica^[76].

Para potenciais baixos a resistência R_1 diminui com o aumento da concentração de TEAP; o facto de a concentração de TEAP aumentar facilita a compensação de carga e consequentemente uma diminuição da resistência à transferência de carga heterogénea. Para 0,4 V não se observa grande variação uma vez que para este potencial a resistência R_1 começa a dissipar, Figura 5-22.



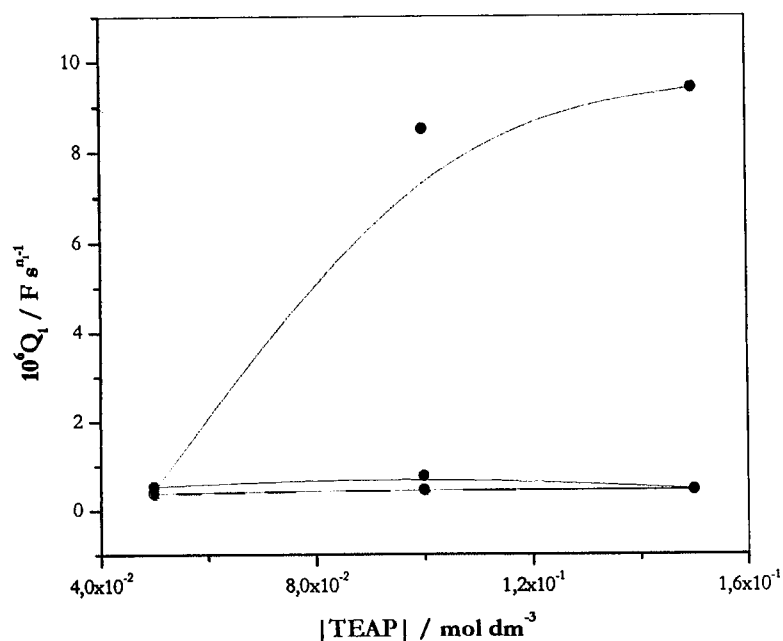


Figura 5-21 –Variação da capacidade Q_1 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (○) 0,1 V e (◐) 0,2 V; (◑) 0,3 V; (◒) 0,4 V.

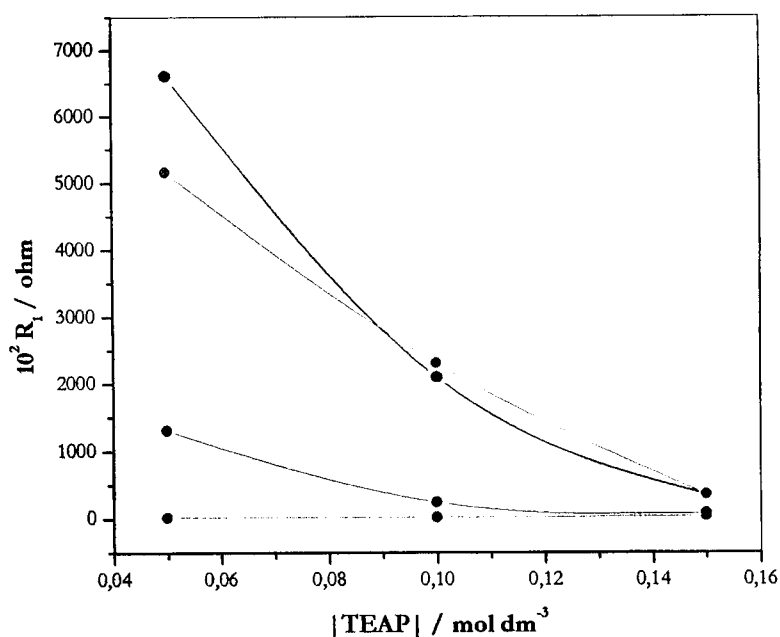


Figura 5-22 - Variação da resistência R_1 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (○) 0,1 V e (◐) 0,2 V; (◑) 0,3 V; (◒) 0,4 V.

O valor do coeficiente n_2 associado ao elemento Q_2 , apresenta valores próximos de 0,5 confirmando a relação deste elemento com a movimentação dos transportadores de carga. O elemento Q_2 apresenta valores que aumentam com o aumento da concentração de TEAP e não é influenciado pela concentração de electrólito de suporte nas zonas em que o polímero apresenta menor condutividade, Figura 5-23. O elemento Q_2 contém informação sobre o transporte de massa e por sua vez sobre a condutividade, um aumento de concentração da solução de electrólito de suporte traduz-se num aumento da condutividade e consequentemente num aumento do valor de Q_2 .

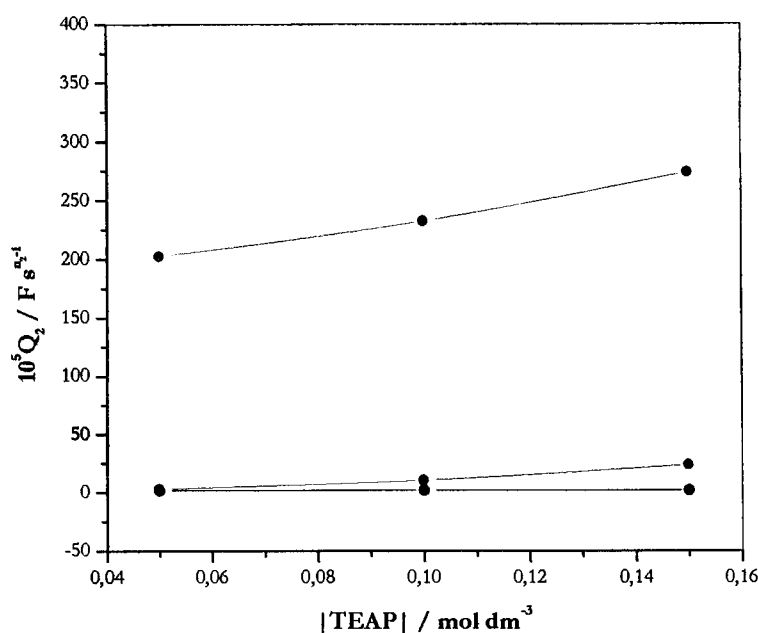


Figura 5-23 - Variação da capacidade Q_2 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: ($\blacktriangle$) 0,5 V e ($\bullet$) 0,9 V; ($\bullet$) 1,2 V.

Os valores da resistência R_2 até cerca de 1,0 V (potencial a partir do qual se observa um maior ingresso de solvente) não apresentam variação significativa com a concentração de TEAP; a partir deste potencial R_2 diminui com o aumento da concentração de TEAP, Figura 5-24. A entrada de solvente está relacionada com a necessidade termodinâmica de diluição da concentração iónica dentro do filme. Uma maior concentração de TEAP na solução exterior ao filme exige uma menor entrada de solvente para que a diluição tenha lugar.

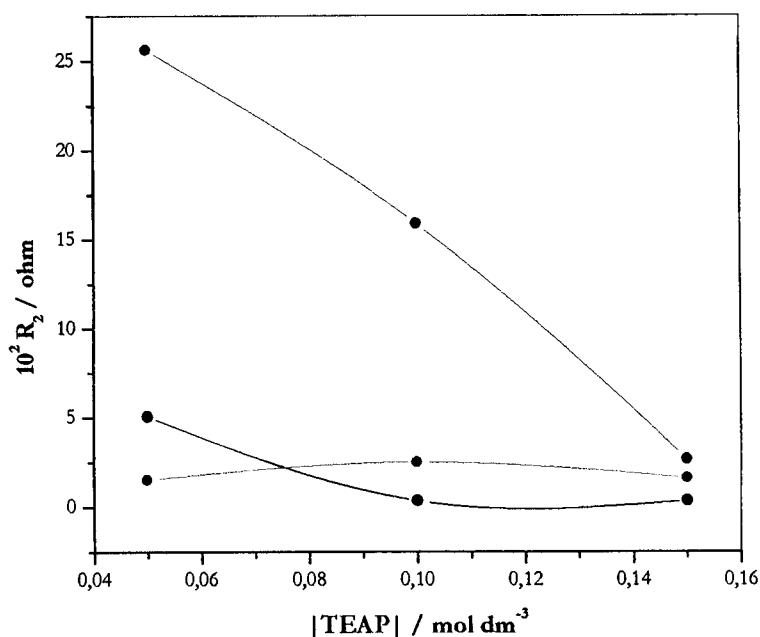


Figura 5-24 - Variação da resistência R_2 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (○) 0,9 V; (●) 1,2 V.

O valor de Q_3 não apresenta uma grande variação com a concentração de electrólito de suporte, Figura 5-25, para potenciais extremos onde o grau de condução do filme é menor. Para potenciais em que o polímero é condutor observa-se um máximo para a concentração $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, o que provavelmente se deve ao facto de para este caso se observar o maior grau de cobertura electroactiva. Apesar de os filmes de poli[Ni(saltMe)] serem obtidos com o mesmo número de ciclos de varrimento de potencial, o grau de cobertura electroactiva não é o mesmo, mas sim da mesma ordem de grandeza. O elemento Q_3 está relacionado com o desenvolvimento de carga e será maior para o filme que apresentar maior número de sítios electroactivos que contribuam para o desenvolvimento de carga no polímero.

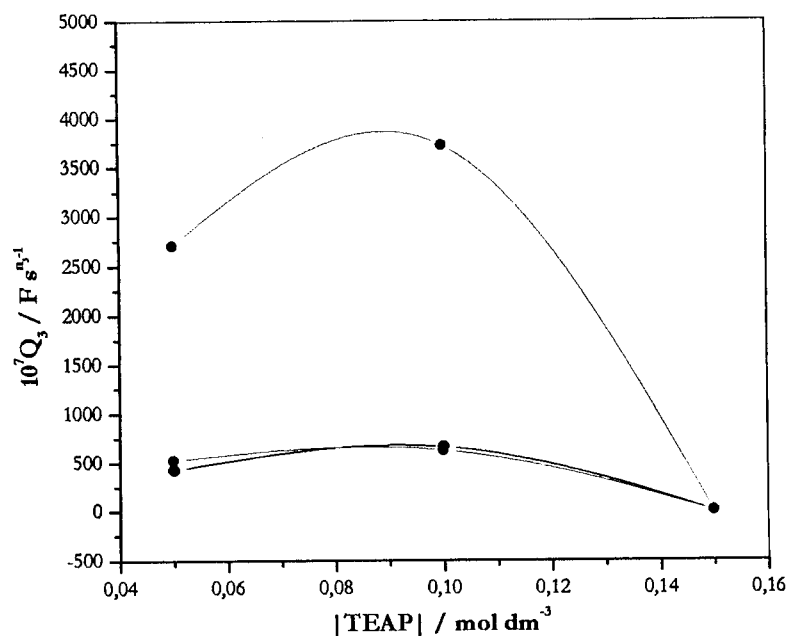


Figura 5-25 - Variação da capacidade Q_3 para um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com quinze ciclos de varrimento de potencial ($1,63 \times 10^{-8} < \Gamma < 2,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²), para diferentes concentrações de TEAP e diferentes potenciais aplicados: (●) 0,5 V e (●) 0,9 V; (●) 1,2 V.

5.2.4 EFEITO DA NATUREZA DO ELECTRÓLITO DE SUPORTE

Os resultados de EQCM/PBD mostraram que durante o processo de oxidação dos filmes a electroneutralidade é mantida pelo ingresso de aniões na matriz polimérica, embora exista também alguma contribuição de compensação de carga pelos catiões, principalmente em fases iniciais da oxidação do filme ($0,1 < E < 0,5$). Analisou-se assim o efeito do tamanho do anião e do cation na resposta de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)], utilizando soluções de 0,1 mol dm⁻³ TEABF₄, TBAP e TBAPF₆.

Na Figura 5-26 apresentam-se diagramas de Nyquist relativos a filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimentos de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte.

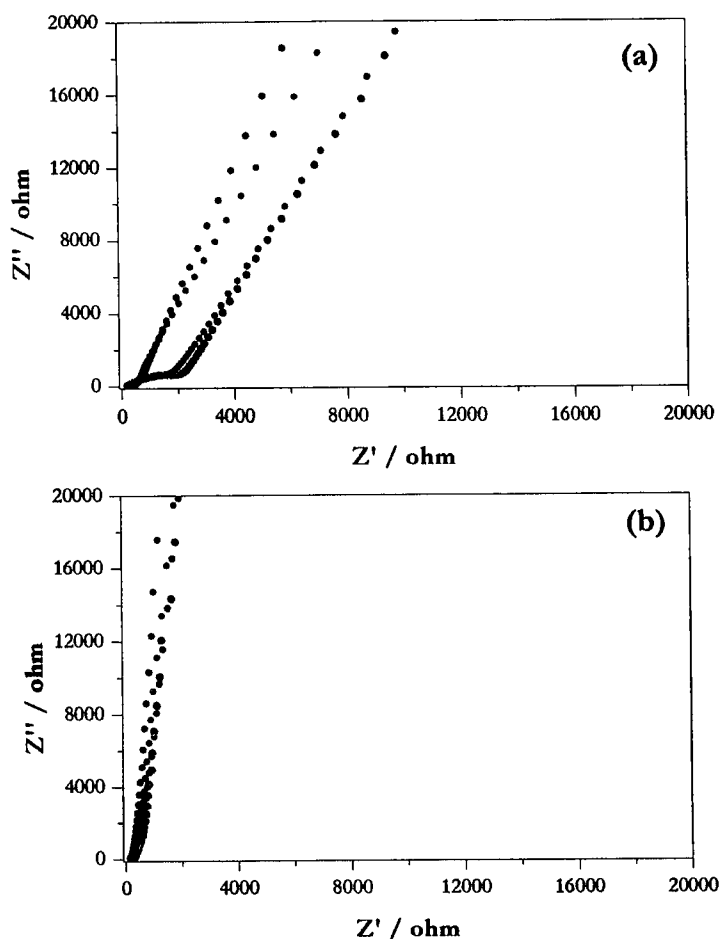


Figura 5-26 – Diagramas de Nyquist relativos a filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imerso em diferentes electrólitos de suporte: (●) TEAP 0,1 mol dm⁻³; (○) TEABF₄ 0,1 mol dm⁻³; (■) TBAP 0,1 mol dm⁻³ e (□) TBAPF₆ 0,1 mol dm⁻³, para diferentes potenciais aplicados: (a) 0,5 V; (b) 0,9 V.

Para potenciais menos positivos, Figura 5-26(a), pode observar-se que os electrólitos de suporte TEAP e TBAP apresentam espectros de impedância muito semelhantes com uma curvatura para altas frequências seguida de uma recta com declive acentuado. Por seu lado, os espectros de impedância relativos aos electrólitos TEABF₄ e TBAPF₆ apresentam espectros semelhantes entre si: observa-se uma pequena curvatura para altas frequências seguida de uma recta com declive acentuado. O declive desta recta para baixas e médias frequências é mais elevado para o TEABF₄. Comparativamente a TEAP e TBAP, os espectros de TEABF₄ e TBAPF₆ apresentam uma zona de curvatura menos extensa e as rectas observadas a baixas e médias frequências têm declives mais acentuados.

Com o aumento do potencial, Figura 5-26(b), os espectros de impedância tornam-se idênticos para todos os electrólitos de suporte evidenciando comportamento predominantemente capacitivo, verificando-se pequenas alterações dos declive das rectas observadas para baixas frequências.

O circuito equivalente referido anteriormente foi utilizado para simular os espectros de impedância obtidos para os filmes de poli[Ni(saltMe)] imersos em diferentes electrólitos de suporte. Os resultados obtidos encontram-se resumidamente sistematizados na Tabela 5-5. No Anexo III apresentam-se sistematizados os resultados para todos os electrólitos de suporte e diferentes parâmetros estudados.

Tabela 5-5 – Valores da simulação dos espectros de um filme de poli[Ni(saltMe)] preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, para diferentes os diferentes electrólitos de suporte e diferentes potenciais aplicados.

Electrólito (0,1 mol dm ⁻³)	E (V)	R ₀ (Ω)	10 ⁶ Q ₁ (Fs ^{n₁-1})	n ₁	10 ⁻² R ₁ (Ω)	10 ⁵ Q ₂ (Fs ^{n₂-1})	n ₂	10 ⁻² R ₂ (Ω)	10 ⁷ Q ₃ (Fs ^{n₃-1})	n ₃
TEABF ₄	0,5	267,2				6,14	0,53	2,80	1427	0,81
	0,9	210,4				185,7	0,72	4,74	8946	1,00
	1,2	277,4	0,28	1,00	0,68	22,6	0,35	22,8	1356	0,93
TEAP	0,5	303,6	8,2	0,92	5,92	0,36	0,74	12,9	1026	0,76
	0,9	280,9				241,2	0,64	5,01	8866	0,97
	1,2	419,6				1,93	0,54	47,5	1038	0,81
TBAP	0,5	231,3	0,77	0,89	4,47	1,98	0,66	11,2	977,5	0,76
	0,9	183,5				236,9	0,63	6,69	7702	0,97
	1,2	262,5	0,40	0,90	2,11	11,5	0,28		894,5	0,83
TBAPF ₆	0,5	209,3	7,46	0,72	1,89	1,40	0,85	2,51	627,1	0,83
	0,9	184,3				231,2	0,66		5924	1,00
	1,2	219,2				179,5	0,21		1243	0,92

Os valores obtidos pela simulação para o elemento Q₂ para diferentes potenciais aplicados apresentam o comportamento representado na Figura 5-27. Observa-se um mínimo para o TEABF₄, electrólito que apresenta o anião com menor tamanho. Os restantes electrólitos (TEAP, TBAP e TBAPF₆) não apresentam valores muito distintos entre si. Na Figura 5-28, apresenta-se a variação do elemento Q₂ em função do potencial aplicado para os diferentes electrólitos de suporte utilizados. Não se observa uma influência marcante da natureza dos catiões/aniões nos valores obtidos pela simulação dos espectros, com excepção de TBAPF₆. Este electrólito apresenta comportamento distinto do sentido da variação de Q₂ no intervalo de potencial compreendido entre 0,9 e

1,3 V. Quando se varia o potencial de 0,9 para 1,0 V o valor de Q_2 aumenta no caso de TBAPF_6 , contrariamente ao que acontece com os restantes electrólitos (diminui acentuadamente).

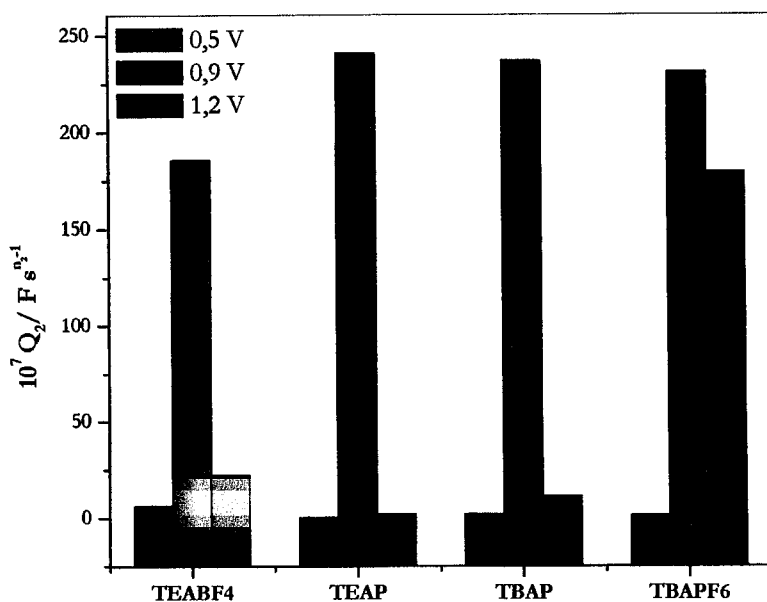


Figura 5-27 - Variação de Q_2 com a natureza do electrólito de suporte para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte e para diferentes potenciais aplicados.

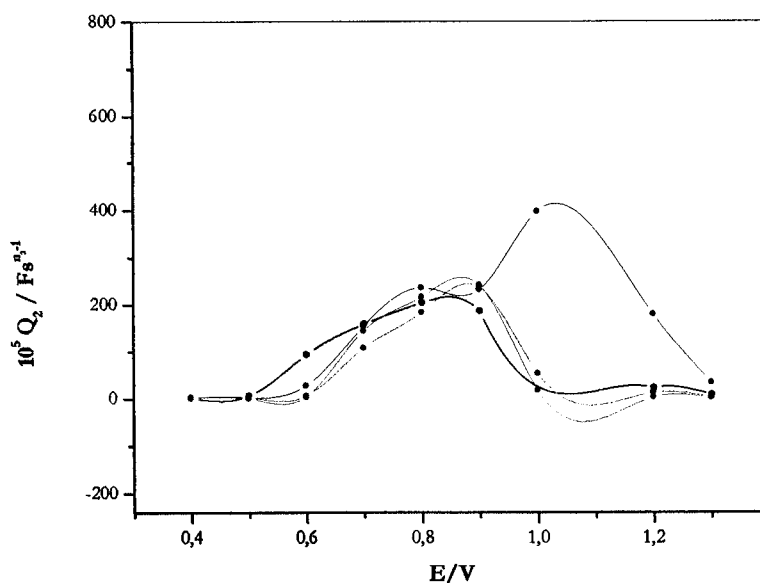


Figura 5-28 – Variação do valor de Q_2 em função do potencial aplicado, para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte: (●) TEABF₄; (●) TEAP; (●) TBAP e (●) TBAPF₆.

O elemento Q_3 apresenta variação com a natureza do electrólito de suporte, Figura 5-29. O TEABF₄ apresenta o valor mais elevado de Q_3 evidenciando um maior desenvolvimento de carga do que os restantes electrólitos, o que poderá ser atribuído ao tamanho do anião BF_4^- , que sendo o mais pequeno terá a sua difusão facilitada, originando uma compensação de carga mais eficiente. O TBAP e o TBAPF₆ apresentam os menores valores de Q_3 ; por um lado o TBAPF₆ apresenta o maior anião utilizado pelo que a sua mobilidade será mais dificultada e a compensação de carga desenvolvida no polímero será menos eficiente; por outro lado não seriam de esperar grandes diferenças entre TEAP e TBAP, pois ambos são constituídos pelo mesmo anião e os resultados obtidos por outras técnicas não evidenciaram grande influência por parte do catião do electrólito de suporte na electroneutralidade do polímero. Contudo, verifica-se por comparação dos resultados obtidos com TEAP e TBAP que o catião influencia o comportamento dos filmes de poli[Ni(saltMe)].

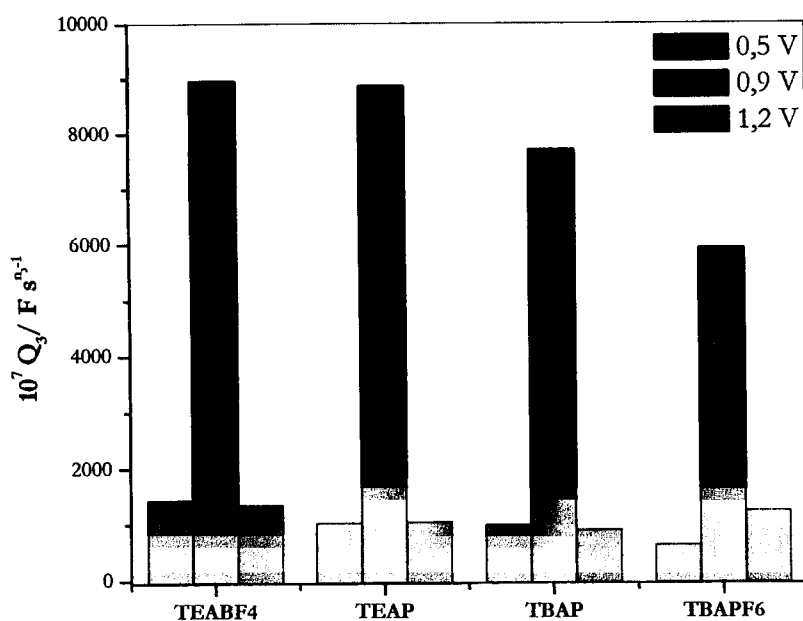


Figura 5-29 - Variação de Q_3 com a natureza do electrólito de suporte para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com cinquenta ciclos de varrimento de potencial imersos em diferentes electrólitos de suporte e para diferentes potenciais aplicados.

5.2.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Após a obtenção dos parâmetros mais relevantes dos espectros de impedância electroquímica, nomeadamente coeficiente de Warburg e capacidade limite, é possível calcular o valor do coeficiente de difusão através da relação^[77]:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}C_L} \left(\frac{l}{D^{1/2}} \right)$$

Uma vez que o valor da espessura, l , dos filmes poliméricos não é conhecido, e como este está relacionado com o grau de cobertura electroactiva pela relação:

$$l = \frac{\Gamma}{C}$$

em que C é a concentração da espécie electroactiva, o valor do coeficiente de difusão obtido será um coeficiente de difusão aparente, $D^{1/2}C$:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}C_L} \left(\frac{\Gamma}{D^{1/2}C} \right)$$

Os parâmetros σ e C_L estão directamente relacionados com os valores de Q_2 e Q_3 , respectivamente, no caso do circuito equivalente utilizado para simular os espectros de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)], sendo possível calcular os valores de $D^{1/2}C$.

$$C_L = Q_3 \qquad \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}Q_2}$$

$$D^{1/2}C = \Gamma \frac{Q_2}{Q_3}$$

Na Tabela 5-6, apresentam-se os valores de $D^{1/2}C$ calculados para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com trinta e cinquenta ciclos de varrimento de potencial em TEAP 0,1 mol dm⁻³. Em anexo apresentam-se os restantes valores.

Os valores obtidos para $D^{1/2}C$ aumentam com o aumento de potencial até 0,9 V passando a decrescer a partir deste potencial; e são ligeiramente superiores para o filme mais espesso, Figura 5-30, explicado pela dinâmica do movimento de iões e solvente. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão aparente por impedância electroquímica são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por voltametria cíclica e cronamperometria^[74].

Tabela 5-6 – Valores de $D^{1/2}C$ para filmes de poli[Ni(saltMe)] com diferentes espessuras e diferentes potenciais.

$10^9 \Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	$10^7 D^{1/2}C$ (mol cm ⁻² s ^{-1/2})
54,2	0,5	0,17
	0,6	1,16
	1,7	1,86
	0,8	2,22
	0,9	1,9
	1,0	0,26
	1,1	1,13
	1,2	0,42
	1,3	0,18
94,3	0,4	0,12
	0,5	0,03
	0,6	0,09
	1,7	2,16
	0,8	2,81
	0,9	2,57
	1,0	0,39
	1,1	0,34
	1,2	0,18
	1,3	0,15

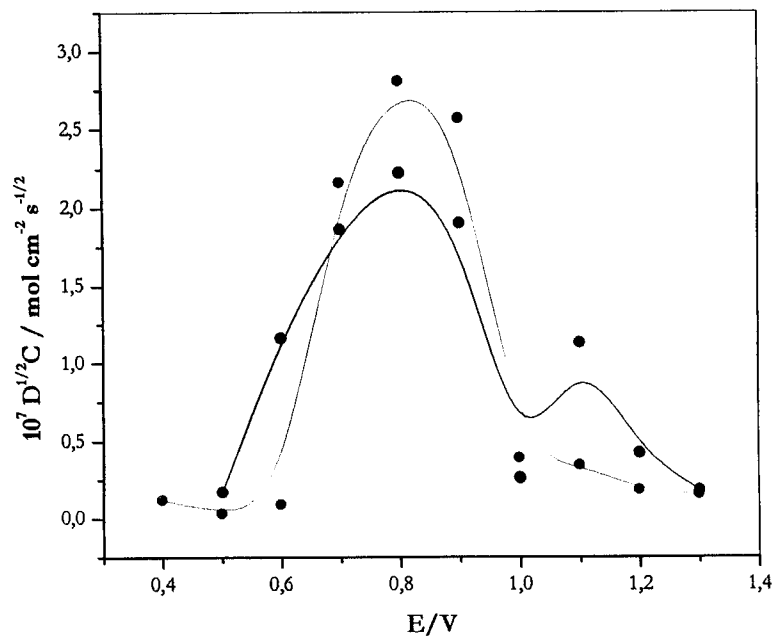


Figura 5-30 – Variação de $D^{1/2}C$ com o potencial aplicado para filmes de poli[Ni(saltMe)] preparados com (●) trinta ciclos de varrimento de potencial e (○) cinquenta ciclos de varrimento de potencial.

Os filmes de poli[Ni(saltMe)] foram estudados num intervalo alargado de frequências em função de variáveis experimentais como o potencial de eléctrodo, grau de cobertura electroactiva do filme, concentração e composição do electrólito de suporte.

Os espectros de impedância dos eléctrodos de platina modificados com filmes de poli[Ni(saltMe)] apresentam comportamentos distintos para os diferentes potenciais aplicados, sendo possível observar três tipos de comportamento correspondentes a três intervalos de potencial: [0,1; 0,3 V]; [0,4; 1,0 V] e [1,1; 1,3 V]. No intervalo de potenciais mais baixos, os espectros de impedância são globalmente descritos pela ausência de um processo faradaico, evidenciando uma elevada resistência à transferência de carga heterógena na interface eléctrodo|polímero. No intervalo de potenciais compreendido entre 0,4 e 1,0 V, os espectros de impedância revelam que os filmes de poli[Ni(saltMe)] evidenciam um comportamento condutor, que se atenua à medida que o potencial aumenta desde 1,1 até 1,3 V.

O carácter condutor dos filmes é-lhes atribuído em consequência dos espectros de impedância apresentarem um comportamento fundamentalmente capacitivo para baixas frequências, precedido por uma região caracterizada pelo transporte de massa dos transportadores de carga, necessário para carregar electricamente o filme polimérico.

Apesar do modelo poroso de interpretação dos espectros de impedância ser bem mais realista do que o modelo homogêneo, a simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[Ni(saltMe)] foi conseguida satisfatoriamente com um circuito equivalente baseado num circuito de Randles modificado proposto pelo modelo homogêneo. A modificação do circuito de Randles consistiu na introdução de uma resistência em paralelo com o termo de impedância de Warburg, cuja função é descrever a contribuição da difusão não linear para a mobilidade dos transportadores de carga, e de um CPE, predominantemente capacitivo, em série com o próprio circuito de Randles.

Os elementos de impedância considerados no circuito equivalente mostraram-se importantes na simulação dos espectros e permitiram caracterizar quantitativamente o comportamento dos filmes poliméricos.

A partir do elemento de impedância associado à resistência da solução e do polímero foi possível obter a resistência dos filmes de poli[Ni(saltMe)]. Para o potencial aplicado de 0,9 V, o valor encontrado para a resistência do polímero foi de $65 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$, pelo que a sua condutividade é de $15 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ quando se considera uma espessura do filme polimérico de 200 nm^[74]. Este valor de condutividade do polímero é da mesma ordem de grandeza de valores obtidos para filmes poliméricos de polipirrole^[75].

A resistência à transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo|polímero apenas se observa para potenciais menos positivos, diminuindo com o aumento do potencial aplicado por efeito da sobretensão na cinética do processo heterogéneo. A sua grandeza aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva, pelo que o aumento da espessura dos filmes poliméricos parece dificultar a transferência de carga entre o eléctrodo metálico e o filme polimérico. Por outro lado, diminui com o aumento da concentração de electrólito de suporte, o que leva a admitir que a resistência à transferência de carga heterogénea diminui quando se facilita a compensação de carga no interior do filme polimérico.

A análise e quantificação do elemento de impedância associado ao transporte de massa dos transportadores de carga não permite, por si só, identificar de forma inequívoca a natureza desses transportadores, que poderá ser predominantemente electrónica, iónica, ou eventualmente mista se não houver predomínio de nenhum dos transportadores. Porém, o carácter condutor do polímero leva a que se considere que o filme no estado oxidado não apresenta obstáculos assinaláveis ao transporte de carga electrónico. Mediante esta hipótese, é de admitir que o elemento de impedância associado ao transporte de massa seja descrito maioritariamente pela difusão iónica através da interface filme|solução electrolítica, cuja função é manter a electroneutralidade do filme polimérico durante o processo de oxidação/redução. Uma vez que a impedância proveniente do transporte de massa se relaciona com a condutividade do meio onde ocorre o processo de transporte, o aumento da sua grandeza, observado no intervalo de potenciais compreendido entre 0,4 e 0,9 V, exprime um aumento da condutividade do meio, ou seja, um aumento da quantidade de espécies iónicas no filme. A diminuição brusca observada na sua grandeza para potenciais superiores a

0,9 V é atribuída à entrada de quantidades apreciáveis de solvente para o interior do filme, o que provoca uma diluição da concentração iónica no filme polimérico e consequentemente uma diminuição da sua condutividade.

Quando submetido à influência do grau de cobertura electroactiva e da concentração da solução de electrólito de suporte, o comportamento da impedância do transporte de massa continua a poder ser descrito em termos de influência da condutividade. O facto da grandeza deste termo de impedância não sofrer variações apreciáveis com o aumento do grau de cobertura electroactiva apoia a hipótese de a condutividade dentro do filme não variar significativamente com a espessura do filme polimérico. Esperado era também que a grandeza da impedância aumentasse com o aumento da concentração da solução de electrólito de suporte, em consequência do aumento da condutividade, o que veio a confirmar-se experimentalmente.

A partir do termo de impedância associado ao transporte de massa foi possível obter o coeficiente de difusão aparente, $D^{1/2}C$, dos transportadores de carga. Os valores obtidos para $D^{1/2}C$ aumentam com o aumento de potencial até 0,9 V, passando a decrescer a partir deste potencial, e são ligeiramente superiores para filmes mais espessos. Os valores obtidos no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por voltametria cíclica e cronamperometria^[74].

A resistência associada à difusão não linear dos transportadores de carga apresenta variações oscilantes com o aumento do potencial aplicado. Esta resistência aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva, apontando no sentido de uma diminuição do raio dos poros da matriz polimérica com o aumento do grau da cobertura electroactiva. Os seus valores até cerca de 1,0 V (potencial a partir do qual se observa um maior ingresso de solvente) não apresentam variação significativa com a concentração de TEAP. A partir deste potencial, a resistência à difusão não linear diminui com o aumento da concentração de TEAP. Este termo de impedância mostrou-se necessário na simulação dos espectros dos filmes poliméricos estudados, contudo os valores para ele encontrados apresentam uma flutuação relativa, o que retira algum mérito à análise interpretativa deste elemento.

O termo de impedância relacionado com a capacidade limite é, conjuntamente com a condutividade do polímero, o parâmetro que sustenta a atribuição das características condutoras aos filmes de poli[Ni(saltMe)]. A existência desta impedância faz com que o filme polimérico funcione como um acumulador de carga, que é desenvolvida em consequência da oxidação dos centros electroquimicamente activos dos filmes de poli[Ni(saltMe)]. Admitindo o elemento Q_3 como um condensador puro e normalizando o seu valor para o volume do eléctrodo modificado, para o potencial aplicado de 0,9 V e admitindo uma espessura do filme de 200 nm, obtém-se um valor médio para a capacidade limite de $1 \times 10^3 \text{ F cm}^{-3}$, superior ao valor encontrado para filmes de polipirrole^[75].

Os espectros de impedância revelam que esta impedância surge a 0,5 V, potencial próximo do primeiro processo electroquímico, em que se começa a observar desenvolvimento de carga no filme polimérico. A partir deste potencial, a capacidade limite aumenta com o aumento do potencial até cerca de 0,9 V e depois decresce, sendo este perfil semelhante ao perfil do voltamograma cíclico do eléctrodo modificado. A aproximação entre a capacidade limite e a carga desenvolvida no polímero é ainda reforçada pelo facto de se observar uma proporcionalidade directa entre a grandeza da capacidade limite e o grau de cobertura electroactiva. Por sua vez, a capacidade limite é muito pouco sensível à concentração da solução de electrólito de suporte, apesar da natureza do electrólito evidenciar um ligeiro aumento da capacidade limite com a diminuição do tamanho do anião.

Como perspectivas de trabalho futuro apontam-se a confirmação da condutividade destes filmes poliméricos por outras técnicas; a variação da concentração da solução de electrólito de suporte num intervalo mais alargado e a variação da composição do electrólito de suporte com outro planeamento experimental, nomeadamente a preparação dos filmes, que deverá ser realizada na presença dos electrólitos com os aniões de menor e maior dimensão.

- 1 J. R. Lenhard, R. W. Murray, *Electroanal. Chem.* **1973**, 78, 195.
- 2 M.S. Wrighton, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, A. Fischer, L. Nadjo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 100, 7264
- 3 M.S. Wrighton, R.G. Austin, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, L. Nadjo, O. Haas, K.D. Legg, *J. Electroanal. Chem. Soc.* **1978**, 87, 429.
- 4 L. Merz, A. J. Bard *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3222.
- 5 L.L. Miller, M.R. Van de Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3223.
- 6 R. W. Murray *Molecular Design of Electrode Surfaces*; Wiley: Nova Iorque, **1992**.
- 7 G. Inzelt em *Electroanalytical Chemistry*; Ed., A. J. Bard, **1994**, Vol. 18.
- 8 A. J. Bard, L. R. Faulkner *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, Nova Iorque, **1998**.
- 9 I. Frisch-Faules, L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 263, 237.
- 10 C. P. Andrieux, J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6761.
- 11 L. D. Whiteley, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4650.
- 12 M. E. G. Lyons em *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 1: Fundamentals*; Ed., M. E. Lyons; Plenum: Nova Iorque, **1994**; Cap. 1.
- 13 P. He, X. Chen *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 256, 353.
- 14 I. Santos, Estudo do processo de oxidação em Complexos de Níquel(II) com bases de Schiff e caracterização Electroquímica dos Filmes Poliméricos Formados, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, **2000**.
- 15 P. A. Christensen, A. Hamnett *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Blackie, Glasgow, **1994**.
- 16 C. Freire, B. de Castro, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 5113.
- 17 C. Freire, B. de Castro, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, **1998**, 9, 1491.
- 18 C. Freire, B. de Castro, *Polyhedron*, **1998**, 17, 4227.
- 19 F. Azevedo, M. A. A. F. C. T. Carronto, B. Castro, M. Convery, D. Domingues, C. Freire, M. T. Duarte, K. Nielsen, I. C. Santos, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 219, 43.
- 20 M. A. A. F. C. T. Carronto, B. Castro, A. M. Coelho, D. Domingues, C. Freire, J. Morais, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 205, 157.
- 21 I. Santos, M. Vilas-Boas, M. F. M. Piedade, C. Freire, M. T. Duarte, B. Castro, *Polyhedron* **2000**, 19, 655.

- 22 M. Vilas-Boas, C.Freire, B. de Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4919.
- 23 M. Vilas Boas, C. Freire, B. de Castro, A. R.Hillman, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8533.
- 24 M. Vilas-Boas, M. J. Henderson, C.Freire, A. R. Hillman, E. Vieil, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1160.
- 25 M. Vilas-Boas, C.Freire, B. de Castro, A. R. Hillman, P. A. Christensen, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 139.
- 26 K. A. Goldsby, *J. Coord. Chem.*, **1998**, 19, 83.
- 27 K. A. Goldsby, J. K. Blaho, L. A. Hoferkamp, *Polyhedron*, **1989**, 8, 113.
- 28 P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 235.
- 29 P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *Synth. Met.*, **1991**, 41, 3049.
- 30 P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 697.
- 31 P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1992**, 338, 269.
- 32 C. E. Dahm, D. G. Peters, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 3117.
- 33 M. Vilas-Boas, E. M. Pereira, C. Freire, A. R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 538-539, 47.
- 34 M. J. Rodríguez Presa, H. L. Bardey, R. J. Tucceri, M. I. Florit, D. Posadas, A. R. Hillman *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2073.
- 35 W. J. Albery, C. M. Elliott, A. P. Mount, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 288, 15.
- 36 C. Gabrielli, H. Takenouti, *J. Electroanal. Chem*, **1991**, 302, 59.
- 37 S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 337, 127.
- 38 G. Làng, J. Báskai, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38(6). 773.
- 39 G. Inzelt, G. Làng, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 378, 39.
- 40 M. A.Vorotyntsev, L. I. Daikhin, M. D. Levi, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 364, 37.
- 41 J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L. O. S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 452, 229.
- 42 G. Làng, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2037.
- 43 J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2287.
- 44 M. Musiani, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 1343.

- 45 G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, E. C. Pereira, F. Fabregat-Santiago, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 508, 48.
- 46 C. Deslouis, T. el Moustafid, M. M. Musiani, B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 1343.
- 47 X. Ren, P. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 420, 251.
- 48 F. J. Rodríguez Nieto, D. Posadas, R. I. Tucceri, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 434, 83.
- 49 K. Jüttner, R. H. J. Schmitz, A. Hudson, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 4177.
- 50 M. J. Rodríguez Presa, H. L. Bandey, R. I. Tucceri, M. I. Florit, D. Posadas, A. R. Hillman, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2073.
- 51 M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali, G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 472, 7.
- 52 E. M. Giroto, M. A. de Paoli, *Química Nova*, **1999**, 22(3).
- 53 I. Jureviciute, S. Bruckenstein, A. R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 488, 73.
- 54 C. C. Hu, C. H. Chu, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 503, 105.
- 55 M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2071.
- 56 S. L. G. Lissy, S. Pitchumani, K. Jayakumar, *Materials Chem. and Phys.* **2002**, 76, 143.
- 57 G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 4263.
- 58 G. Làng, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **1991**, 36, 847.
- 59 M. E. Orazem, P. Agarwal, L. H. Garcia-Rubio, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 378, 51.
- 60 C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electroanal. Chem. Soc.*, **1980**, 127, 343.
- 61 G. Làng, J. Bacskai, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 773.
- 62 S. Panero, B. Prosperi, S. Passerini, B. Scrosati, D. D. Perlmutter, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 136, 3729.
- 63 M. F. Mathias, O. Haas, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3174.
- 64 R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **1964**, 9, 1231.
- 65 J. C. Wang, *Electrochim. Acta*, **1988**, 33(5), 707.
- 66 I. D. Raistrick, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35(10), 1579.
- 67 G. Paasch, K. Micka, P. Gesdorf, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38(18), 2653.
- 68 J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochem. Communications*, **1999**, 1, 429.
- 69 P. Ferloni, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41(1), 27.
- 70 P. Guo, T.W. Hui, K. C. Cheung, K. Y. Wong, K. K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 498, 142.

- 71 H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *J. Chem. Ed.*, **1999**, 76, 1570.
- 72 H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 80th edition, **1999-2000**.
- 73 A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **1980**, EUA
- 74 M. Vilas Boas, *Eléctrodos Modificados por Polimerização in Situ de Complexos de Níquel(II) com bases de Schiff*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, **2000**.
- 75 P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86(21), 3631.
- 76 F. Morel, J. Hering *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, **1993**, Wiley, Nova Iorque.
- 77 A. W. Bott, *Current Separations*, **2001**, 19:3

ANEXOS

ANEXO I

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TEAP 0,1 mol dm⁻³, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^3\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃
4,9	0,1	288,2	0,80	0,91	258,5				4,56	1,00
	0,2	290,8	0,64	0,92	247,0				5,40	0,99
	0,3	282,6	0,81	0,89	67,8				26,0	0,86
	0,4	284,9	3,62	0,75	3,95				54,2	0,92
	0,5	297,4							193,6	0,93
	0,6	276,7							498,0	0,93
	0,7	274,3							697,7	0,94
	0,8	274,4							742,3	0,95
	0,9	274,3							836,7	0,95
	1,0	286,0							631,1	0,94
	1,1	307,2				25,5	0,44	1,15	372,1	0,96
	1,2	288,6				5,65	0,47	12,87	254,9	0,96
	1,3	289,0				1,17	0,59	82,21	219,3	0,91
20,7	0,1	305,0	0,45	0,93	2095					
	0,2	306,3	0,46	0,92	2309					
	0,3	299,6	0,76	0,87	239,8	0,58	0,66			
	0,4	288,2	8,5	0,66	14,4				181,1	0,86
	0,5	295,4				1,61	0,77	0,36	659,0	0,87
	0,6	269,2				98,1	0,73	7,08	1937	0,96
	0,7	261,4				179	0,67	2,78	2618	0,98
	0,8	260,0				234	0,65	1,70	2975	0,98
	0,9	261,1				232	0,65	2,51	3724	0,97
	1,0	249,9							1959	0,90
	1,1	278,9				106	0,24	2,54	950,2	0,93
	1,2	299,8				10,7	0,41	15,89	621,5	0,94
	1,3	339,7				1,99	0,55	76,12	437,3	0,86
54,2	0,1	309,2	0,39	0,94	2955					
	0,2	310,0	0,37	0,95	2618					
	0,3	303,0	0,50	0,91	865,4					
	0,4	283,5	2,6	0,77	47,7	3,28	0,65			
	0,5	288,6				2,98	0,58	3,09	966,3	0,81
	0,6	237,0				73,1	0,74	15,41	3428	0,97
	0,7	262,5				155	0,71	3,51	4516	0,98
	0,8	259,0				216	0,68	1,93	5259	0,98
	0,9	261,0				226	0,67	3,29	6466	0,97
	1,0	281,9				15,1	0,71	0,14	3206	0,86
	1,1	307,1				30,0	0,35	3,30	1446	0,88
	1,2	321,5				6,53	0,44	26,24	851,9	0,91
	1,3	380,7				1,65	0,54	155,8	508,0	0,92
94,3	0,1	325,1	0,43	0,94	3832					
	0,2	328,1	0,40	0,95	4168					
	0,3	332,1	0,40	0,94	2283					
	0,4	325,6	0,53	0,92	129,1	0,49	0,59	283,6	374,6	0,73
	0,5	303,6	8,2	0,92	5,92	0,36	0,74	12,9	1026	0,76
	0,6	305,5				2,97	0,64	0,82	3190	0,81
	0,7	282,4				143,7	0,70	5,76	6273	0,98
	0,8	276,9				216,1	0,67	2,99	7265	0,98
	0,9	280,9				241,2	0,64	5,01	8866	0,97
	1,0	311,6				17,3	0,52	0,56	4187	0,84
	1,1	343,7				6,67	0,44	8,70	1853	0,86
	1,2	419,6				1,93	0,54	47,5	1038	0,81
	1,3	573,2				0,71	0,62	220,7	442,6	0,77

ANEXO II

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TEAP 0,05 mol dm⁻³, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^3\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃
5,05	0,1	429,6	0,37	0,94	6240					
	0,2	445,3	0,41	0,93	2663					
	0,3	442,5	1,6	0,84	71,0				27,55	0,86
	0,4	444,1	6,4	0,72	4,55				62,8	0,91
	0,5									
	0,6	430,4							658,6	0,92
	0,7	428,7							963,5	0,94
	0,8	429,0							1038	0,95
	0,9	429,7							1272	0,95
	1,0	433,2							1038	0,92
	1,1	452,3							566,5	0,93
	1,2	470,1				14,6	0,48	3,74	332,5	0,95
	1,3	489,3				3,31	0,55	31,5	256,0	0,94
16,8	0,1	469,5	0,37	0,95	6607					
	0,2	468,2	0,38	0,94	5158					
	0,3	459,3	0,53	0,90	1303	0,42	0,55			
	0,4	454,7	0,43	0,98	13,6	0,67	0,64	59,7	213,1	0,65
	0,5	447,7				1,62	0,63	5,05	423,7	0,83
	0,6	443,7				79,6	0,66	30,4	1223	0,96
	0,7	429				166,3	0,67	3,38	1883	0,97
	0,8	424,7				193,9	0,66	2,14	2168	0,98
	0,9	426,3				202,2	0,68	1,52	2707	0,97
	1,0	414,8							1819	0,90
	1,1	452,6				22,4	0,40	5,76	786,9	0,93
	1,2	468,1				3,28	0,55	25,6	525,6	0,86
	1,3	512,8	1,6	0,82		4,07	0,36		364,6	0,87
64,5	0,1	454,0	0,80	0,90	48,6	0,27	0,72			
	0,2	452,0	0,95	0,89	64,6	0,21	0,77			
	0,3	460,8	0,84	0,89	60,5	0,30	0,69	13210		
	0,4	457,1	1,28	0,88	14,0	1,36	0,66	52,1	252,1	0,70
	0,5	446,5				2,92	0,61	3,40	745,9	0,80
	0,6	410,0				53,2	0,74	29,3	2827	0,96
	0,7	416,1				117,7	0,70	5,73	4166	0,97
	0,8	412,4				166,5	0,68	2,59	4705	0,98
	0,9	413,1				193,0	0,67	2,63	5997	0,98
	1,0	424,9				193,8	0,65	7,65	4462	0,93
	1,1	458,5				12,6	0,55	0,76	1826	0,86
	1,2									
	1,3	499,6				7,71	0,43		631,6	0,85
134,3	0,1	556,5	0,36	0,94	340,0	0,05	0,80			
	0,2	555,8	0,34	0,95	337,6	0,06	0,78			
	0,3	558,2	0,31	0,96	220,0	0,10	0,68			
	0,4	550,3	0,41	0,94	40,9	0,77	0,62	169,1	302,0	0,71
	0,5	515,2				2,98	0,54	7,05	1063	0,77
	0,6	472,8				65,04	0,71	22,6	4957	0,97
	0,7	481				147,5	0,68	4,89	6927	0,97
	0,8	472,8				217,7	0,65	2,60	8080	0,98
	0,9	471,9				251,9	0,64	2,37	10420	0,97
	1,0	488,2				181,0	0,63	8,42	7397	0,94
	1,1	542,1				7,30	0,57	0,91	2731	0,82
	1,2	573,7				9,01	0,39	11,8	1447	0,82
	1,3	638,5	0,34	0,894 4	544,7	7,66	0,29		774,2	0,84

ANEXO III

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TEAP 0,15 mol dm⁻³, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃
7,30	0,1	201,8	0,58	0,91	374,7					
	0,2	206,7	0,41	0,94	133,3				6,21	0,75
	0,3	198,7	1,0	0,85	82,7				15,6	0,92
	0,4	207,4	2,6	0,82	3,27				39,2	0,96
	0,5	200,0							254,9	0,92
	0,6	189,6							674,8	0,93
	0,7	188,4							894,4	0,94
	0,8	187,9							1000	0,95
	0,9	187,9							1258	0,94
	1,0	188,9							1185	0,92
	1,1	207,7							578,6	0,93
	1,2	202,3				8,41	0,53	2,95	319,2	0,94
	1,3	197,5				1,67	0,62	28,5	241,6	0,93
16,3	0,1	200,0	0,45	0,93	348,9				5,92	0,77
	0,2	202,0	0,43	0,93	351,3				4,95	0,81
	0,3	203,2	0,46	0,93	71,2	0,44	0,54			
	0,4	189,2	9,4	0,66	28,5				41,8	0,95
	0,5	200,0				1,57	0,82	0,35	405,7	0,88
	0,6	178,6							1262	0,89
	0,7	172,7				167,4	0,69	2,41	1999	0,97
	0,8	172,4				228,6	0,67	1,27	2222	0,97
	0,9	173,2				273,4	0,65	1,61	2756	0,97
	1,0	179,7							2219	0,89
	1,1	211,9							1128	0,91
	1,2	269,5				23,66	0,52	2,67	660,1	0,92
	1,3	265,7				8,55	0,46	37,5	478,6	0,95
45,8	0,1	204,6	0,40	0,95	716,3				3,84	0,84
	0,2	208,6	0,37	0,95	709,4				3,90	0,82
	0,3	208,5	0,38	0,95	630,3				4,17	0,85
	0,4	207,3	0,41	0,95	126,7	0,39	0,61	565,2	296,2	0,75
	0,5	202,9	0,58	0,92	9,38	1,77	0,53	28,0	667,5	0,79
	0,6	180,9	28,5			2,48	0,60	2,02	1806	0,85
	0,7	112,9				149,5	0,69	9,74	3973	0,97
	0,8	165,2				230,4	0,67	3,74	4591	0,98
	0,9	163,7				306,0	0,63	3,49	5929	0,97
	1,0	174,9				60,3	0,47	0,27	4166	0,88
	1,1	180,2				7,54	0,45	3,81	1955	0,87
	1,2	228,6				1,67	0,58	22,4	1112	0,82
	1,3	300,4				0,94	0,62	89,0	659,1	0,82
51,1	0,1									
	0,2	203,2	0,32	0,96	164,9	0,21	0,85			
	0,3	194,3	3,87	1,00	92,4	0,25	0,83			
	0,4	198,9	0,33	0,98	106,5	0,44	0,79	1392	181,1	0,75
	0,5	198,7	0,38	0,96	7,96	3,11	0,45	76,3	702,4	0,75
	0,6	187,9	2,9	0,81	1,68	2,68	0,77	2,37	1688	0,79
	0,7	172,7				3,71	0,76	0,24	3264	0,84
	0,8	156,4				154,7	0,69	6,23	5234	0,98
	0,9	153,1				219,7	0,65	6,74	6876	0,98
	1,0	176,3				31,6	0,60	0,23	4318	0,84
	1,1	179,3				17,9	0,35	6,06	1895	0,88
	1,2	248,8				2,18	0,53	43,2	918,5	0,84
	1,3	457,5	0,98	0,88	31,5	3,82	0,43			

ANEXO IV

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TEABF₄ 0,1 mol dm⁻³, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃															
3,76	0,1	235,3	0,27	0,94	68,1	0,26	0,72	114600	76,12	0,88															
	0,2	240,4	0,24	0,95	74,4	0,34	0,67																		
	0,3	230,4	0,62	0,86	49,1	0,36	0,82																		
	0,4	233,5	3,19	0,74	2,86	6,94	0,84				211,3	274,2	0,99												
	0,5	158,6												482,6	0,92										
	0,6	230,1																							
	0,7	227,8																							
	0,8	229,9																							
	0,9	246,6																							
	1,0	244,0	0,36	0,96	1,40	11,4	0,48	12,2	266,9	1,00															
	1,1																								
	1,2										224,8	1,66	0,80	9,55	3,70	0,54	214,3	0,83							
	1,3										220,9	0,88	0,85	50,9	0,97	0,61									
19,3	0,1	206,1	0,33	0,95	147,40	0,20	0,78	4619,00																	
	0,2	229,3	0,37	0,94	190,30	0,23	0,78	34410,00																	
	0,3	235,2	0,42	0,95	99,29	0,54	0,72	513,30			102,8	0,78													
	0,4	226,9	1,41	0,83	15,23	0,59	0,75	18,34	291,2	0,86															
	0,5	207,0				3,14	0,64	1,76	984,9	0,89															
	0,6	143,7							2263	0,89															
	0,7	179,7							2993	0,90															
	0,8	177,4							3141	0,91															
	0,9	151,6							3417	0,90															
	1,0	181,7						9,10	0,50	14,26	1075,00	0,98													
	1,1																								
	1,2												137,5	5,17	0,50	77,06	901,7	1,00							
	1,3	195,2	1,55	0,87	4,60	4,84	0,43																		
40,9	0,1	222,2	0,24	0,96	185,20	0,21	0,77	257,80	120,1	0,81															
	0,2	251,5	0,21	0,97	204,00	0,22	0,74																		
	0,3	265,9	0,34	0,93	60,52	0,98	0,62				8,31	254,6	0,85												
	0,4	297,1	1,32	0,82	4,42	1,16	0,73	0,26	886,1	0,86															
	0,5	251,2				1,72	0,79	0,26	16,08	3028	0,93														
	0,6	202,1										74,5	0,76	6,97	4476	0,97									
	0,7	190,6										119,6	0,72	3,87	4619	0,97									
	0,8	188,7										157,6	0,69	3,69	5080	0,96									
	0,9	189,9										175,8	0,70		3727	0,85									
	1,0	201,3						39,06	0,60	0,65	1718	0,91													
	1,1	241,4											33,77	0,32	31,29	996,4	1,00								
	1,2	182,3											10,23	0,41	759,3	0,87									
	1,3	252,1											1,03	0,88	3,31										
78,1	0,1	253,0	0,29	0,95	157,1	0,23	0,82	151300	260,1	0,87															
	0,2	265,8	0,29	0,95	189,1	0,21	0,84																		
	0,3	287,7	0,32	0,94	137,1	0,45	0,76	2446	399,7	0,79															
	0,4	293,4	0,56	0,90	15,0	1,46	0,63	54,7	1427	0,81															
	0,5	267,2				6,14	0,53	2,80	5080	0,96															
	0,6	230,8									92,9	0,72	13,3	6914	0,98										
	0,7	214,3									159,0	0,70	4,33	7131	0,98										
	0,8	210,4									203,8	0,69	2,46	8946	1,00										
	0,9	210,4									185,7	0,72	4,74	5404	0,82										
	1,0	165,3						27,6	0,49	2,50	2349	0,89													
	1,1	276,0											22,6	0,35	22,8	1356	0,93								
	1,2	277,4																0,28	1,00	0,68	8,17	0,40	60,0	877,9	0,82
	1,3	303,3																1,12	0,87	7,63					

ANEXO V

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TBAP $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃
5,32	0,1	298,5	0,39	0,91	109,7	0,10	0,80			
	0,2	300,3	0,37	0,92	104,5	0,11	0,78			
	0,3	298,4	0,41	0,91	94,9	0,21	0,71			
	0,4	292,4	0,98	0,84	19,6	1,96	0,82	168,2	93,3	0,81
	0,5	299,9				0,16	0,84	1,17	186,4	0,86
	0,6	295,3				93,6	0,70	4,72	469,0	0,95
	0,7	283,0				137,6	0,67	1,84	802,7	0,97
	0,8	280,6				143,9	0,68	0,97	960,9	0,98
	0,9	285,1							1262,0	0,96
	1,0	293,1							928,9	0,94
	1,1	295,0				16,2	0,44	1,26	480,5	0,94
	1,2	290,6	4,9	0,71	4,79	11,9	0,51		298,7	0,94
	1,3	329,8	0,80	0,89	10,6	4,30	0,46		246,5	0,89
14,0	0,1	131,7	0,23	0,97	221,8	0,11	0,81			
	0,2	136,3	0,20	0,98	201,8	0,11	0,77			
	0,3	134,7	0,20	1,00	139,5	0,23	0,71	4608	71,4	0,79
	0,4	134,0	0,18	1,00	18,56	1,27	0,46	253,1	230,3	0,81
	0,5	125,2	0,30	0,97	2,01	1,68	0,66	5,70	448,3	0,85
	0,6	103,6				3,30	0,70	0,31	1252	0,91
	0,7	87,2							2148	0,93
	0,8	84,0							2498	0,95
	0,9	78,1							2849	0,95
	1,0	33,6							2237	0,93
	1,1	164,7				24,32	0,48	1,35	1156	0,92
	1,2	188,0	0,29	0,92	0,80	21,44	0,30		638,5	0,87
	1,3	330,5	1,5	0,81	8,81	5,58	0,38		462,0	0,82
31,8	0,1	201,6	0,32	0,93	97,5	0,26	0,85			
	0,2	204,7	0,29	0,94	96,2	0,26	0,83			
	0,3	207,9	0,26	0,96	71,9	0,50	0,74	3988	124,8	0,85
	0,4	206,3	0,26	0,96	23,0	2,32	0,50	190,1	321,7	0,78
	0,5	180,1				1,41	0,61	7,11	673,9	0,79
	0,6	189,9				1,69	0,71	0,40	1653	0,84
	0,7	176,6							2699	0,86
	0,8	168,7				166,1	0,67	4,34	3584	0,97
	0,9	169,7				233,8	0,64	4,64	4498	0,95
	1,0	123,8							2582	0,87
	1,1	216,1				12,8	0,28	7,65	1167	0,90
	1,2	252,0	0,99	0,85	7,43	13,8	0,38		663,3	0,89
	1,3	302,0	0,94	0,85	27,7	3,60	0,50		455,6	0,84
71,3	0,1	236,8	0,33	0,95	236,2	0,25	0,84			
	0,2	240,1	0,31	0,95	250,9	0,24	0,84			
	0,3	244,2	0,29	0,96	211,6	0,31	0,77	17300		
	0,4	243,2	0,35	0,94	48,1	1,51	0,51	373,7	462,1	0,78
	0,5	231,3	0,77	0,89	4,47	1,98	0,66	11,2	977,5	0,76
	0,6	192,4				5,32	0,60	0,90	2462	0,81
	0,7	194,8				106,9	0,71	10,9	5037	0,98
	0,8	181,8				182,8	0,67	5,32	6181	0,98
	0,9	183,5				236,9	0,63	6,69	7702	0,97
	1,0	188,1				52,4	0,46	0,41	4103	0,85
	1,1	210,3				22,8	0,32	9,02	1748	0,90
	1,2	262,5	0,40	0,90	2,11	11,5	0,28		894,5	0,83
	1,3	514,7	1,2	0,84	33,5	3,93	0,39			

ANEXO VI

Sistematização dos valores obtidos por simulação dos espectros de impedância dos filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial em TBAPF₆ 0,1 mol dm⁻³, para os diferentes potenciais aplicados.

$10^9\Gamma$ (mol cm ⁻²)	E (V)	R ₀ (Ω)	10^6Q_1 (F s ^{n₁-1})	n ₁	$10^{-2}R_1$ (Ω)	10^5Q_2 (F s ^{n₂-1})	n ₂	$10^{-2}R_2$ (Ω)	10^7Q_3 (F s ^{n₃-1})	n ₃
3,23	0,1	252,0	0,39	0,91	21,8	0,34	0,69			
	0,2	253,8	0,31	0,93	18,9	0,38	0,66			
	0,3	252,6	0,37	0,92	14,9	0,36	0,72			
	0,4	255,4	0,33	0,97	0,95				59,3	0,82
	0,5	253,5				38,8	0,63	22,6	158,2	0,94
	0,6	245,4				125,5	0,61	4,75	389,4	0,97
	0,7	243,7				187,1	0,62	0,76	544,6	0,97
	0,8	243,3				168,5	0,66	0,59	569,3	0,98
	0,9	243,4				146,4	0,67	0,61	807,8	0,99
	1,0	246,8				11,9	0,98	0,37	621,5	0,96
	1,1	247,7				596,3	0,23		338,3	0,91
	1,2	201,1				8,48	0,42	3,79	200,8	0,90
	1,3	235,7	2,15	0,78	7,33	3,95	0,55		156,1	0,93
7,7	0,1	209,8	0,26	0,95	15,85	0,36	0,69			
	0,2	210,5	0,25	0,95	16,65	0,34	0,69			
	0,3	205,5	0,50	0,91	14,43	0,36	0,87	33,3	39,9	0,83
	0,4	195,9				0,35	0,72	5,15	101,4	0,83
	0,5	212,1				1,71	0,73	0,30	301,9	0,90
	0,6	201,0				101,3	0,68	9,54	881,1	0,97
	0,7	197,9				188,7	0,67	0,77	1320	0,96
	0,8	197,4				199,8	0,67	1,08	1454	0,98
	0,9	183,5				157,5	0,74	0,62	2029	0,98
	1,0	200,8				241,1	0,64	2,23	1583	0,96
	1,1	205,5				52,1	0,42	0,52	750,9	0,93
	1,2	208,9	0,34	0,95		92,1	0,23		489,4	0,97
	1,3	209,1	1,68	0,81	4,62	8,22	0,52			
42,5	0,1	278,5	0,51	0,91	60,8	0,36	0,69			
	0,2	279,1	0,52	0,91	69,0	0,31	0,72			
	0,3	278,6	0,54	0,90	64,6	0,33	0,71			
	0,4	281,7	0,41	0,93	21,9	0,76	0,61			
	0,5	278,7	0,72	0,89	7,19	1,62	0,73	8710		
	0,6	270,3	1,02	0,89	1,74	6,67	0,69	5787		
	0,7	267,3	0,80	0,95	0,75	31,2	0,57	61,4	1959	0,89
	0,8	266,0	0,72	0,97	0,54	43,7	0,56	49,4	2465	0,93
	0,9	265,4	1,05	0,95	0,58	53,6	0,55	36,5	2742	0,90
	1,0	264,7	3,64	0,79	1,64	11,5	0,71	3121		
	1,1	270,9	1,28	0,86	5,14	4,01	0,76	3413		
	1,2	275,4	0,98	0,87	13,7	2,01	0,76			
	1,3	275,7	1,03	0,86	25,2	1,32	0,75			
27,8	0,1	212,2	0,32	0,95	67,0	0,41	0,67			
	0,2	213,3	0,31	0,95	73,4	0,36	0,68			
	0,3	213,6	0,35	0,94	77,1	0,40	0,70			
	0,4	214,6	0,41	0,94	10,5	2,68	0,46	178,3	220,6	0,80
	0,5	209,3	7,46	0,72	1,89	1,40	0,85	2,51	627,1	0,83
	0,6	204,0				27,0	0,62	0,21	1698	0,89
	0,7	190,7				153,2	0,72	7,88	3349	0,98
	0,8	186,3				235,3	0,69	2,43	3806	0,98
	0,9	184,3				231,2	0,66		5924	1,00
	1,0	192,4				396,7	0,63	3,38	4166	0,94
	1,1	207,7				2067	0,12		2027	0,91
	1,2	219,2				179,5	0,21		1243	0,92
	1,3	297,6	0,37	0,97		33,6	0,31		1083	0,93

ANEXO VII

Sistematização dos valores obtidos para o coeficiente de difusão aparente $D^{1/2}C$ para filmes de poli[NisaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, para os diferentes potenciais aplicados, diferentes concentrações e tipo de electrólitos de suporte.

Nº de ciclos de varrimiento de potencial	E/V	TEAP 0.05 M	TEAP 0.10 M	TEAP 0.15 M	TBAP 0.10 M	TBAPF ₆ 0.10 M	TEABF ₄ 0.10 M
		10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})	10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})	10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})	10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})	10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})	10 ⁷ D ^{1/2} C (mol cm ⁻² s ^{-1/2})
5	0,1						
	0,2						
	0,3						
	0,4				0,11		
	0,5				0,00		
	0,6				1,06		
	0,7				0,91		
	0,8				0,80		
	0,9						
	1,0						
	1,1		0,34		0,18		0,16
	1,2	0,22	0,11	0,19	0,21	0,14	0,07
	1,3	0,07	0,03	0,05	0,09	0,08	
15	0,1						
	0,2						
	0,3				0,04	0,07	0,10
	0,4	0,05			0,08	0,03	0,04
	0,5	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,06
	0,6	1,09	1,05		0,04	0,88	
	0,7	1,48	1,42	1,36		1,10	
	0,8	1,50	1,63	1,67		1,06	
	0,9	1,25	1,29	1,61		0,60	
	1,0					1,17	
	1,1	0,48	2,31		0,29	0,53	0,16
	1,2	0,10	0,35	0,58	0,47	1,45	0,11
	1,3	0,19	0,09	0,29	0,17		
30	0,1						
	0,2						
	0,3				0,13		
	0,4	0,35		0,06	0,23		
	0,5	0,25	0,17	0,12	0,07		
	0,6	1,21	1,16	0,06	0,03		
	0,7	1,82	1,86	1,73		0,68	1,09
	0,8	2,28	2,22	2,30	1,47	0,75	1,40
	0,9	2,07	1,90	2,37	1,65	0,83	1,42
	1,0	2,80	0,26	0,66			
	1,1	0,45	1,13	0,18	0,35		0,93
	1,2		0,42	0,07	0,66		1,39
	1,3	0,79	0,18	0,07	0,25		0,55
50	0,1						
	0,2						0,13
	0,3						0,28
	0,4	0,34	0,12	0,00	0,23	0,34	0,34
	0,5	0,38	0,03	0,00	0,14	0,06	1,43
	0,6	1,76	0,09	0,00	0,15	0,44	1,80
	0,7	2,86	2,16	0,00	1,51	1,27	2,23
	0,8	3,62	2,81	0,00	2,11	1,72	1,62
	0,9	3,25	2,57	0,00	2,19	1,09	
	1,0	3,29	0,39	0,00	0,91	2,65	
	1,1	0,36	0,34	0,00	0,93	28,38	0,92
	1,2	0,84	0,18	0,00	0,92	4,02	1,30
	1,3	1,33	0,15			0,86	0,73

