

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

GUSTAVO FERNANDES SOUZA ANDRADE

**Adsorção molecular em metais de transição
(ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica
de espalhamento Raman intensificado pela
superfície: diferentes tipos de substratos
metálicos**

São Paulo

Data de Depósito na SPG
03/08/2007

GUSTAVO FERNANDES SOUZA ANDRADE

Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Marcia L. A. Temperini

São Paulo
2007

Gustavo Fernandes Souza Andrade

Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

À Celly, com amor.

À minha família, Laura, Vicente (*in memoriam*), Lauren e William pelo amor e paciência.

Agradecimentos

À Profa Dra. Marcia L.A. Temperini pela orientação firme, segura e amistosa durante estes anos de trabalho em conjunto e pelo desprendimento em favor da formação das pessoas à sua volta. O exemplo de pessoa de ciência não será esquecido.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelo exemplo de dedicação à ciência e à formação pessoal das pessoas ao seu redor.

Aos professores do LEM, Profs. Drs. Yoshio Kawano, Paulo S. Santos, Dalva L.A. de Faria e Mauro C.C. Ribeiro pelo apoio e disponibilidade para ajudar. À Profa. Dra. Paola Corio pelas discussões e incentivo a esse trabalho.

Ao Sr. Diego P. dos Santos e aos Drs. Antônio C. Sant'Ana e Elisete A. Batista pela trabalho em conjunto para a construção dos substratos de ouro por mascaramento com microesferas de poliestireno.

Aos bons amigos do LEM, presentes e de outros tempos, que não vou tentar enumerar para não cometer injustiças. Vocês tornaram o convívio neste laboratório um prazer e um desafio constante.

Aos Profs. Drs. Mauro C.C. Ribeiro e Paola Corio pelo programa de cálculo das intensidades SERS e por discussões sobre sua utilização.

Aos Srs. Paulo P. da Silva e Nivaldo B. Torres pelo apoio técnico e pela amizade. Ao Sr. Marcelo S. Morlotti pela construção do equipamento de dip-coating e apoio técnico.

Aos Profs. Drs. Susana I.C. de Torresi e Roberto M. Torresi, Drs. Luiz M.L. Faria e Eduardo A. Ponzio pelas medidas de impedância eletroquímica.

À Central Analítica do IQ-USP e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus tios Andreas e Maura pelo apoio no período inicial que levou a esta tese.

Aos Profs. Drs. Joel C. Rubim, Sílvia M.L. Agostinho e Paulo T.A. Sumodjo por discussões a respeito deste trabalho. A todos os professores do IQ-USP pelos anos de ensino.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado (processo 03/00411-9) e pelo apoio financeiro.

“Satisfaction lies in the effort, not in the attainment. Full effort is full victory.”

Indira Gandhi

Resumo

Andrade, G.F.S. **Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos.** 2007. 105p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidas metodologias para obter espectros Raman intensificados pela superfície de adsorbatos orgânicos em eletrodos de Fe, Co e Ni, que são metais que apresentam baixo fator de intensificação SERS.

Foram desenvolvidos procedimentos de ativação eletroquímica para eletrodos puros dos três metais. Os protocolos de ativação eletroquímica foram utilizados para obter espectros SERS de piridina, 1,10-fenantrolina e 2- e 4-aminopiridina. O fator de intensificação determinado para os três metais, da ordem de 10^2 - 10^3 vezes, depende fortemente do modo vibracional do adsorbato.

Os espectros SERS da piridina nos metais de transição, quando comparados com os cálculos de espectros vibracionais de cluster da piridina com átomos metálicos por DFT mostram que a formação do radical α -piridil com a adsorção nos metais de transição, proposta na literatura, não ocorre. Os perfis de excitação SERS calculados pelo modelo de transferência de carga da piridina apresentaram boa correlação com os dados experimentais.

Os resultados SERS para a 1,10-fenantrolina mostraram que a espécie que adsorve é a molécula livre, com a espécie adsorvida semelhante ao complexo sintetizado. A dependência das intensidades relativas com o potencial nos espectros SERS é diferente da observada para os espectros Raman ressonante dos complexos da phen com metais de transição, mostrando que o estado excitado monitorado pelas duas técnicas é diferente.

O monitoramento da adsorção das 2-aminopiridinas nos metais de transição permitiu sugerir a adsorção pelo anel piridínico para potenciais menos negativos e através dos nitrogênios piridínico e amínico para potenciais mais negativos em eletrodos de Co e Ni, e para o Fe adsorve apenas pelo nitrogênio piridínico. Em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl, a 4-aminopiridina passa de fracamente ligada para um complexo de superfície semelhante ao complexo sintetizado para potenciais mais negativos. Utilizando a solução eletrolítica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KI, as duas espécies são observadas para um intervalo maior de potenciais. No

eletrodo de Ni, observa-se 4-aminopiridina protonada para $E = -0,7$ V; para potenciais mais negativos um complexo de superfície semelhante ao complexo sintetizado é observado.

Os filmes eletrodepositados de Co e Ni em eletrodos de Ag ativado eletroquimicamente permitiram a obtenção de espectros SERS da py com alto fator de intensificação. Os filmes com espessuras maiores que 2 monocamadas de Co ou Ni apresentaram bandas intensas da piridina adsorvida nestes metais, sem bandas da piridina adsorvida em Ag, indicando que os filmes não apresentam pinholes, com intensidade SERS 100 vezes maior do que os metais puros. As intensidades relativas dos espectros SERS são similares à obtidas nos espectros SERS da piridina nos metais puros para filmes finos mais espessos do que 7 monocamadas.

Foram construídos substratos de Au SERS-ativos com alto desempenho e reprodutibilidade por eletrodeposição sobre uma máscara de microesferas de poliestireno. Os espectros SERS da 4-mercaptopiridina adsorvida nos substratos otimizados apresentaram intensidade 2 vezes maior do que o eletrodo de Au ativado eletroquimicamente. A reprodutibilidade do sinal SERS para estes substratos foi de ± 15 %, indicando que estes substratos podem ser utilizados como sensores para sistemas de interesse analítico.

Palavras-chave: ferro, cobalto, níquel, Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (SERS), filmes finos, adsorção

Abstract

Andrade, G.F.S. **Molecular adsorption on transition metals (iron, cobalt and nickel) monitored by the surface-enhanced Raman scattering technique: several metallic substrates.** 2007. 105p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Surface-enhanced Raman spectra of organic adsorbates on Fe, Co and Ni electrodes were acquired after the development of specific methodologies described in this PhD thesis.

Electrochemical activation procedures were developed for the three bare metals electrodes. The electrochemical activation protocols were applied for the acquisition of SERS spectra of pyridine, 1,10-phenanthroline and 2- and 4-aminopyridine on Fe, Co e Ni electrodes. The total and relative intensities changes of SERS bands with the applied potentials were explained by the charge transfer mechanism, which had a large contribution in the SERS enhancement for these metals. The enhancement factor determined for the three metals, on the 10^2 - 10^3 times range, strongly depends on the adsorbate's vibrational modes.

The SERS spectra of pyridine on the transition metals and vibrational spectra calculations of pyridine with metallic atoms showed that the formation of α -pyridil in the adsorption on transition metals, suggested in the literature, didn't occur. The calculated pyridine SERS excitation profiles present reasonable correlaton with the experimental data.

The SERS results for 1,10-phenanthroline showed that the free molecule was the adsorbing species. The potential dependence of the SERS relative intensities was different from those of the resonance Raman spectra of 1,10-phenanthroline complexes with transition metal ions, indicating that different excited states were probed by the two techniques.

2-aminopyridine adsorbed through the pyridinic ring at less negative potentials and through both pyridinic and aminic nitrogens at more negative potentials on Co and Ni electrodes, but for Fe electrode it adsorbed exclusively through the pyridinic nitrogen. 4-aminopyridine adsorbed perpendicularly to the electrode. In $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl electrolytic solution, 4-aminopyridine changed from weakly bound to a surface complex similar to the synthesized complex at more negative potentials. In $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KI electrolytic solution, both species were observed in a larger potential interval. On the Ni electrode, protonated 4-aminopyridine was observed for $V = -0.7 \text{ V}$, and for more negative potentials a surface complex, similar to the synthesized one, was observed.

The electrodeposition of ultrathin film of Co and Ni on electrochemically-activated Ag electrodes allowed obtaining SERS spectra of pyridine with high enhancement factors. The SERS spectra of py for films thickness higher than 2 monolayers of Co or Ni presented intense bands of pyridine adsorbed on these metals, and no bands of pyridine adsorbed on Ag were observed, indicating the absence of pinholes in the films. The relative intensities of SERS spectra on the thin films were similar to those obtained for the SERS of pyridine on the bare metals electrodes for films thicker than 7 monolayers, but with SERS intensity 100 times higher.

The SERS activity and signal strength reproducibility of Au nanostructured substrates obtained by electrodeposition on a polystyrene masking were evaluated. The SERS spectra of 4-mercaptopyridine adsorbed on optimized electrodes presented intensities 2 times greater than those of the electrochemically activated Au electrode. The SERS intensity reproducibility for these substrates was $\pm 15\%$, indicating the potential use of such substrates as sensors.

Keywords: iron, cobalt, nickel, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), thin films, adsorption

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

