

CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS X (XPS) DE FILMES DE POLIPIRROLE EM COBRE

A. C. Cascalheira⁽¹⁾ e L. M. Abrantes^{(2) (*)}

Artigo submetido em Junho de 2007 e aceite em Setembro de 2007

RESUMO

Filmes de polipirrole foram electroquimicamente depositados em substratos de cobre, a partir de soluções aquosas contendo iões salicilato. Os registos dos transientes de potencial, obtidos sob controlo galvanostático, revelaram a deposição eficaz do polímero nesse metal, evidenciada pela ausência de um período de dissolução do metal base. A comparação dos resultados obtidos em cobre com os registados em platina, permite inferir que o processo de electropolimerização não é influenciado, de forma significativa, pela natureza do substrato. A caracterização dos filmes por Espectroscopia Electrónica de Raios X (XPS), confirmou a deposição de um película de polipirrole uniforme. Uma análise detalhada nos resultados de XPS, para as diferentes interfaces, revelou que a perda de aderência do revestimento, observada após ser submetido a um potencial constante inferior a $-0,5$ V vs. ESC, resulta da remoção total da camada passivante intermédia formada.

Palavras Chave: XPS, Cobre, Polipirrole, Electropolimerização

XPS CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE FILMS ON COPPER

ABSTRACT

Polypyrrole films were electrochemically deposited onto copper substrates from an aqueous salicylate solution. The potential transients registered during the galvanostatic films growth, in particular the absence of a period related with the metal dissolution, revealed the effective polypyrrole deposition. The similarity between the results obtained on platinum and on copper allows concluding that the electropolymerization process is not strongly influenced by the substrate nature. The X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the PPy films, confirmed the deposition of a uniform polymeric layer. A detailed analysis of the XPS results, for the different interfaces, revealed that the loss of polymer adherence after being submitted to a constant potential lower than -0.5 V vs. SCE, is a result of the complete removal of the formed intermediary passive layer.

Key Words: XPS, Copper, Polypyrrole, Electropolimerization

1. INTRODUÇÃO

Embora outras utilizações sejam previsíveis, o interesse inicial em revestir metais oxidáveis com polímeros electronicamente condutores é essencialmente motivado pela eventual protecção contra a corrosão [1-8]. O princípio subjacente consiste em considerar que, sendo possível revestir um metal base com um filme polimérico electronicamente condutor, contínuo, quimicamente inerte, e como o processo de corrosão é um fenómeno essencialmente de natureza electroquímica, as reacções responsáveis ocorrem na interface polímero/ambiente agressivo, isolando assim o metal base.

A escolha da via sintética para a preparação de polímeros condutores depende, em última instância, das características desejadas para o produto final. Apesar de uma grande variedade de métodos que podem ser utilizados, existem dois que se destacam, a polimerização química e a electroquímica.

A síntese electroquímica de polímeros electronicamente condutores oferece diversas vantagens sobre os métodos químicos clássicos. O polímero resultante, na forma de um filme, é "limpo" não requerendo que se realizem operações adicionais de extracção da mistura inicial de monómero/oxidante/solvente; o controlo das condições experimentais de formação é facilmente obtido através dos parâmetros electroquímicos de síntese e pode ainda acoplar-se técnicas complementares, tais como infra-vermelho, Raman e elipsometria, para a caracterização *in situ* durante o processo de electropolimerização.

A electropolimerização é conseguida pela oxidação electroquímica do monómero, num solvente adequado e em presença de um electrólito. No caso particular de metais oxidáveis, para que a electrodeposição de polímeros electronicamente condutores seja possível é necessário que as condições operativas de síntese sejam ajustadas, de forma a promover uma passivação parcial do metal base que, no entanto, não iniba o processo de electropolimerização.

⁽¹⁾ Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia (ICAT), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.

⁽²⁾ Centro de Química e Bioquímica (CQB), Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.

^(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail:lmabrantes@fc.ul.pt

Apesar da extensa bibliografia respeitante a electrodeposição de polímeros condutores em metais oxidáveis, as condições operativas para a deposição dos mesmos são extremamente dependentes do metal a revestir, sendo poucos os meios onde o compromisso entre a passivação do substrato e o processo de electropolimerização é conseguido.

Para o caso particular do cobre foi recentemente demonstrado pelos autores que a electrodeposição de filmes de polipirrole é possível a partir de soluções aquosas contendo aniões salicilato [9]. Um estudo detalhado do comportamento electroquímico do metal nesses meios demonstrou que é atingida uma passivação parcial do eléctrodo, através da formação de um filme misto constituído por CuO e complexos de salicilato de cobre(II) que não inibe o processo de electropolimerização.

No presente trabalho explora-se a aplicação da técnica de espectroscopia de fotoelectrões para investigar com maior detalhe os filmes de polipirrole em cobre, assim como as interfaces polímero/metal antes e após a caracterização electroquímica das películas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O Pirrole (Sigma) foi purificado por destilação sob pressão reduzida. Todos os outros reagentes foram de grau analar, sem recorrer a qualquer processo de purificação adicional. Água millipore de um sistema de purificação Milli-Q⁵⁰ (> 18 M Ω cm) foi empregue na preparação das soluções aquosas.

As experiências electroquímicas foram realizadas em células convencionais de três eléctrodos, sendo o de trabalho controlado em relação ao Eléctrodo Saturado de Calomelanos (ESC,) recorrendo-se a um potenciostato DEA332 Digital Electrochemical Analyser e IMT102 Electrochemical Interface da Radiometer ligado a PC provido de software Voltlab 32.

Os eléctrodos de trabalho foram construídos a partir de discos de cobre (99,999%, $\varnothing = 5$ mm) selados com resina epoxídica em suportes de Teflon. A superfície do eléctrodo exposta foi polida mecanicamente até acaba-

mento espelhado, utilizando suspensões aquosas de alumina de granulometria sucessivamente mais fina (1; 0,3 e 0,05 mm, Metkon). Uma folha de platina, de elevada área superficial, foi usada como contra eléctrodo.

A electrodeposição de polipirrole foi realizada por controle galvanostático a 5 mA cm⁻², a partir de um solução aquosa contendo 0,5 mol dm⁻³ de pirrole e 1 mol dm⁻³ de salicilato de sódio.

A caracterização por Espectroscopia de Fotoelectrões X (XPS) foi realizada com um Espectrómetro V.G. MK1, utilizando uma fonte não-monocromática Mg α (1253,6 eV) com uma aplicação ao ânodo de 100 W. A pressão durante as análises está compreendida entre 10⁻⁸ e 10⁻⁹ mBar. Todas as energias de ligação sobre os espectros são referenciadas ao C_{1s} a 285 eV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 ilustram-se os transientes de potencial registados durante a electrodeposição de filmes de polipirrole em cobre a partir de uma solução contendo 1 mol dm⁻³ salicilato de sódio contendo 0,5 mol dm⁻³ de pirrole, obtidos a diferentes densidades de corrente. De realçar que, em oposição ao comportamento registado para a electrodeposição de polipirrole em outros metais e em diferentes meios electrolíticos [10-12], não se observa, neste caso, um acentuado período de indução, denunciador de uma dissolução prévia do substrato.

Para densidades de corrente de 1 mA cm⁻² (figura 1a) é visível que a evolução do potencial apresenta uma inflexão a cerca de 0,15 V correspondente à formação de uma camada passivante. Para valores de densidade de corrente superiores a 1 mA cm⁻², a velocidade processual é demasiada elevada para que o registo de tal processo seja perceptível na escala de tempo apresentada.

Após a formação desta primeira camada, rapidamente é atingido o potencial de electrodeposição estacionário onde o processo de electropolimerização tem lugar no intervalo entre 0,5 – 0,6 V, notando-se uma ligeira dependência da magnitude da corrente imposta.

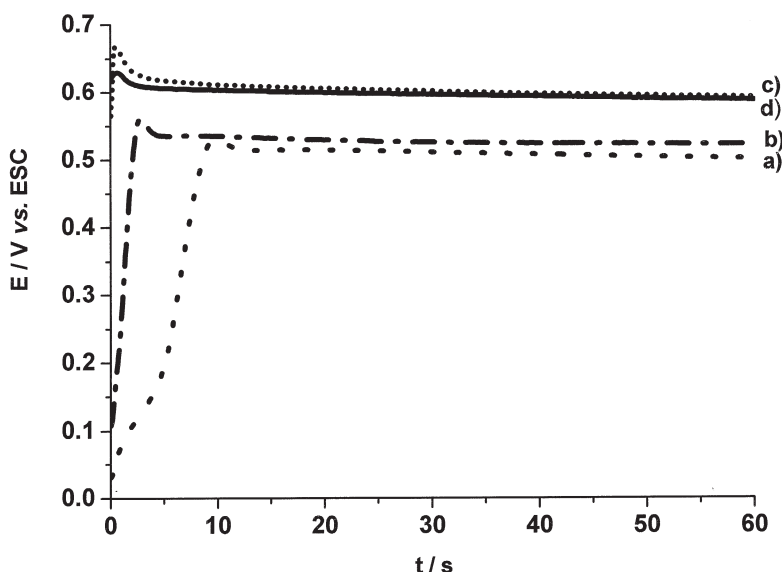


Fig. 1 – Transientes de potencial-tempo registados durante o crescimento galvanostático do polipirrole de salicilato de sódio 0,1 M com 0,5 M de pirrole em Cu a) 1; b) 2 e c) 5 mA cm⁻² e em Pt a d) 5 mA cm⁻² (linha a cheio).

A semelhança das curvas registadas durante o crescimento de filmes de polipirrole em substratos de cobre (figura 1c) e platina (figura 1d) nas mesmas condições de síntese, é indicativo que este processo de electropolimerização não é influenciado, de forma significativa, pela natureza do substrato.

A caracterização por voltametria cíclica dos diferentes filmes de polipirrole em cobre, em solução isenta de monómero, encontra-se exibida na figura 2.

O comportamento redox não revela uma grande dependência das condições de electrodeposição, caracterizando-se por um pico de oxidação largo e um pico catódico bem definido centrados essencialmente no mesmo intervalo de potencial, os quais, com o varrimento sucessivo de potencial deslocam-se para potenciais progressivamente mais negativos, acompanhado por um decréscimo de intensidade de corrente de pico.

A resposta é característica de sistemas onde a imobilização do anião ocorre, sendo essencialmente os catiões os responsáveis pela compensação de carga [13-16]. A conversão redox das camadas poliméricas porosas formadas envolve, essencialmente, a saída (oxidação) e entrada (redução) de iões sódio uma vez que os aniões salicilato se encontram imobilizados e/ou apresentam uma difusão, ao longo da matriz, muito baixa.

Em relação às propriedades mecânicas dos filmes de polipirrole em cobre verificou-se que os mesmos são extremamente aderentes após a sua síntese. A sua remoção do eléctrodo é no entanto bastante fácil após os ensaios de caracterização electroquímica apresentados anteriormente. Um estudo mais detalhado demonstrou que ocorre uma perda de aderência total quando os filmes de polipirrole em cobre são submetidos a potenciais catódicos inferiores a $-0,5$ V vs. ESC. Em contraste, os filmes de polipirrole crescidos nas mesmas condições em platina, não revelam qualquer dependência na sua aderência ao substrato com o estado de oxidação dos mesmos (oxidados vs. neutros). Estes resultados expõem que a perda de aderência observada em cobre, e de acordo com o comportamento electroquímico do cobre em meio salicilato estudado anteriormente pelos autores [9], será resultado da remoção catódica das camadas intermédias mistas de óxidos de cobre e complexos de salicilato, eliminando o suporte físico sobre o qual as películas poliméricas assentam.

Por forma a obter informação adicional sobre a caracterização dos filmes de polipirrole em cobre e o mecanismo de perda de aderência envolvido, realizaram-se estudos por Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X.

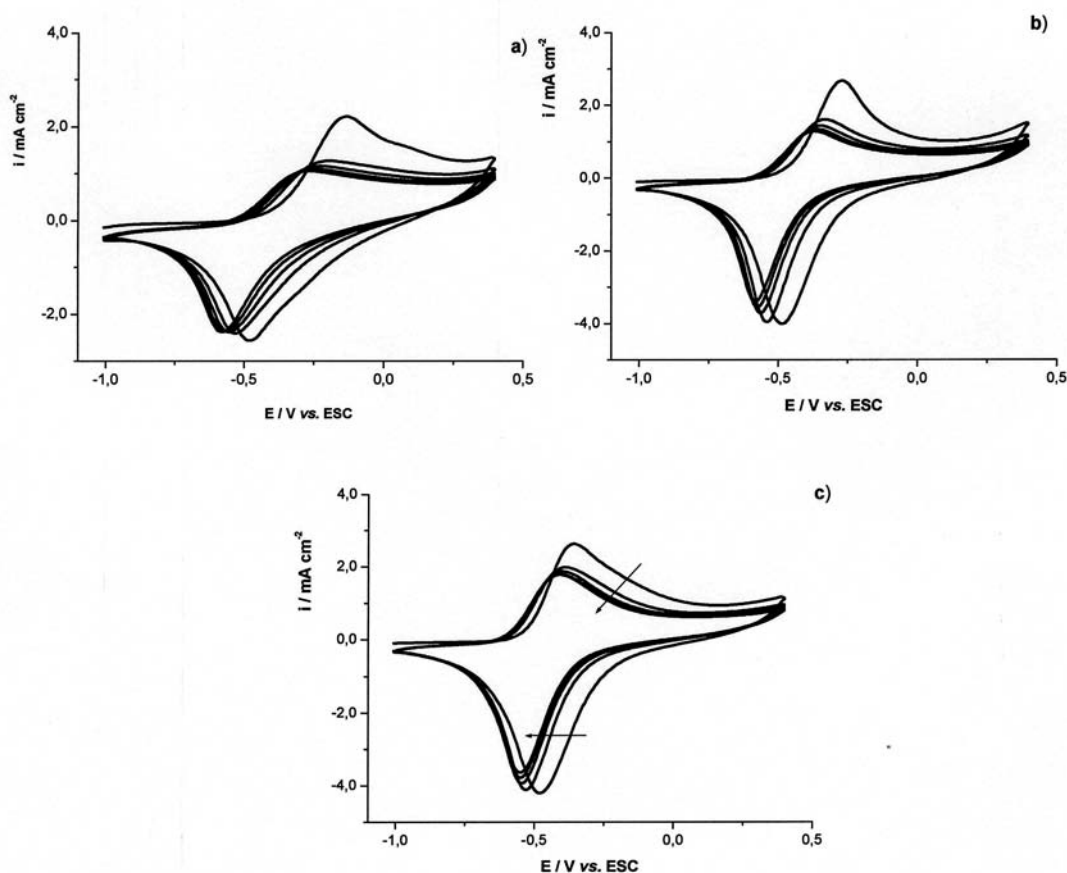


Fig. 2 – Comportamento redox em salicilato de sódio 1 M (50 mV s^{-1}) de filmes de polipirrole depositados em Cu galvanostaticamente a (a) 5 mA cm^{-2} , (b) 1 mA cm^{-2} e (c) $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q_s = 300 \text{ mC cm}^{-2}$. As setas indicam a direcção de deslocamento dos picos com o aumento de número de ciclos.

Caracterização por Espectroscopia Fotoelectrónica (XPS)

Os filmes de polipirrole em cobre, para análise por XPS, foram depositados de uma solução de salicilato de sódio 1 M contendo 0,5 M de pirrole, aplicando uma densidade de corrente constante de 5 mA cm⁻² (Qs = 300 mC cm⁻²). Foram analisadas diferentes interfaces, de acordo com o esquematizado na figura seguinte.

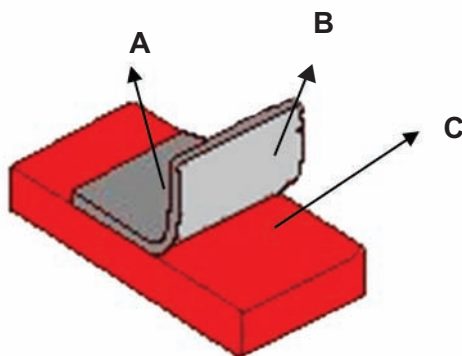


Fig. 3 – Esquema ilustrativo das diferentes superfícies analisadas: (A) Filme de polipirrole no estado oxidado depositado em cobre; (B) Superfície do filme de polipirrole em contacto com o eléctrodo, após redução electroquímica e remoção do eléctrodo e (C) superfície de cobre após remoção do filme de polipirrole.

Para a remoção do polímero da superfície de cobre, este foi submetido a um potencial de $-1,0$ V vs. ESC (60s), em solução contendo apenas salicilato de sódio. Tal como mencionado anteriormente, depois de colocado no estado neutro, o filme de polipirrole é facilmente removido do eléctrodo, através da sua fixação numa fita adesiva e puxado.

A análise dos espectros de baixa resolução, figura 4, revela a presença dos seguintes elementos: C, O, N, Na e Cu nas diferentes superfícies.

A atribuição dos picos assinalados foi realizada de acordo com a tabela 1 [17].

A análise qualitativa dos espectros apresentados permite tecer algumas considerações sobre o revestimento, processo de electropolimerização e respectiva perda de aderência quando um potencial catódico é aplicado.

Para o filme de polipirrole em cobre no estado oxidado, figura 4a, além dos elementos expectáveis, tais como carbono, azoto e oxigénio, provenientes da estrutura polimérica e do agente dopante salicilato, é detectada a presença de sódio. A presença de sódio no estado oxidado, o qual não é plausível ser incorporado como contra ião durante o crescimento oxidativo do polímero, poderá ser devido a contaminação proveniente da solução electrolítica. A ausência de cobre na face exterior do polímero significa que a difusão do respectivo ião ao longo da matriz polimérica não ocorre e que o filme é contínuo, revestindo na totalidade o substrato metálico.

A análise da interface do polímero que se encontrava em contacto com a superfície de cobre, após redução e remoção (figura 4 b), revela a presença dos mesmos

Tabela 1

Energia (eV) dos picos observados e suas atribuições

Energia (eV)	Atribuições
63,3	Na 2s
74,9	Cu 3p
122,4	Cu 3s
285,0	C 1s
398,4	N 1s
497,4	Na Auger
531,8	O 1s
568,1	Cu LMM
647,5	Cu Auger
932,6	Cu 2p3/2
952,2	Cu 2p1/2
979,7	O Auger
1072,0	Na 1s

elementos que na face exterior (figura 4 a): carbono, azoto e sódio. A presença de sódio nesta superfície não pode ser atribuída a contaminação da solução electrolítica, uma vez que se encontra na face oposta. A presença de sódio está de acordo com as afirmações tecidas anteriormente, com base na interpretação dos resultados electroquímicos. O processo de compensação de carga de um filme de polipirrole crescido em meio salicilato, quando submetido a potenciais catódicos, é devido essencialmente à inserção de catiões (sódio) e não à expulsão de aniões os quais de encontram imóveis na matriz polimérica.

A análise da interface de cobre após remoção do polímero, figura 4c, é elucidativa, não pela presença dos elementos expectáveis (Cu, C, O e Na) mas pela ausência de azoto. Esta ausência significa que ocorre uma remoção total do filme de polipirrole da superfície.

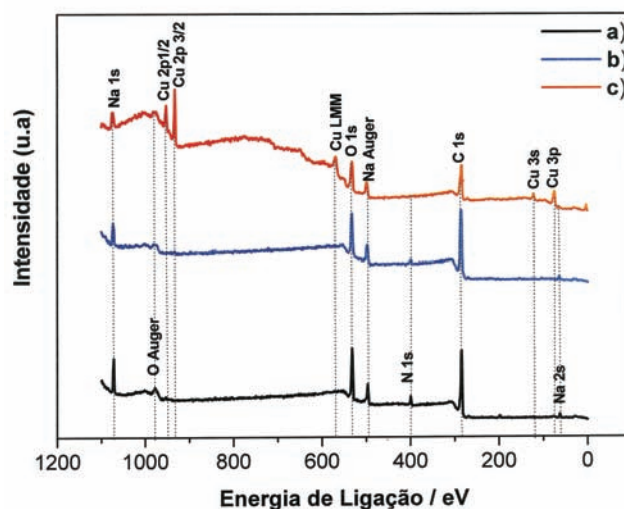


Fig. 4 – Espectros de baixa resolução das diferentes superfícies analisadas de acordo com o esquema na figura 3; a) face exterior do filme de polipirrole em contacto com a solução, b) face do polímero em contacto com o cobre após remoção e c) superfície metálica de cobre após remoção do filme polimérico. Filme de polipirrole em cobre depositado de solução de salicilato de sódio 1 M com 0,5 M de pirrole ($i = 5$ mA cm⁻²; $Q = 300$ mC cm⁻²).

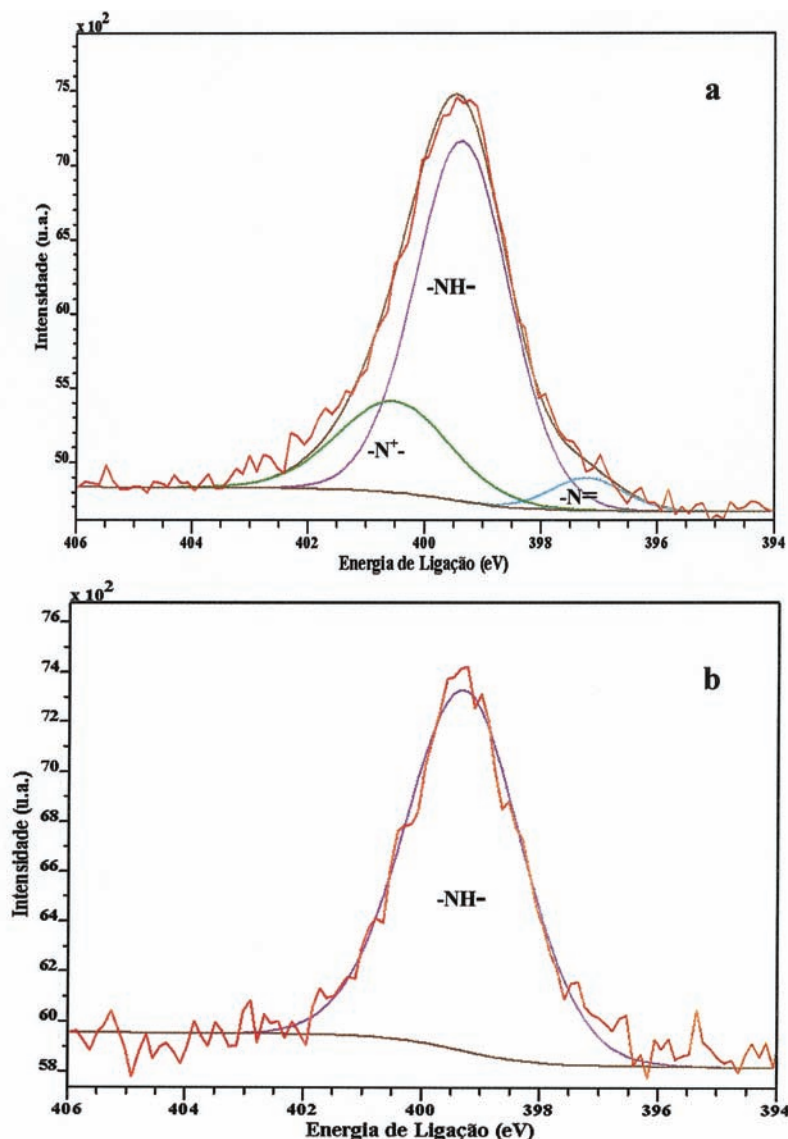


Fig. 5 – Espectro N1s e respectivas decomposições para a) interface A e b) interface B de acordo com o esquema apresentado na figura 3.

Estes resultados confirmam que a perda de aderência observada, após a colocação do polímero no estado neutro, tem como origem o desaparecimento da camada intermédia mista de óxidos de cobre/complexo de salicilato, deixando os filmes poliméricos sem qualquer suporte na superfície metálica.

Os espectros de alta resolução, dos picos associados ao azoto carbono e oxigénio, nas diferentes interfaces encontram-se ilustrados nas figuras 5, 6 e 7 respectivamente.

A desconvolução de cada um dos espectros apresentados é realizada por aplicação de componentes em forma Gaussiana. Para compensar o efeito de carga da superfície, todas as energias de ligação sobre os espectros são referenciadas ao pico do carbono neutro, C1s a 285 eV. A largura a meia altura dos picos gaussianos é mantida constante, ou dentro de um determinado intervalo, para todos os componentes de um espectro particular. A composição química da superfície é determinada das razões pico/área corrigidas pelos valores experimentais apropriados de sensibilidade.

A desconvolução do sinal do azoto adquirido para o filme de polipirrole no estado oxidado, figura 5a, resulta no aparecimento de três componentes a 399,4, 400,5 e 397,2 eV com intensidades relativas de 1:0,3:0,07. De acordo com a literatura, o pico a 399,4 eV pode ser atribuído ao azoto na forma amina (-NH-) sendo o pico situado a valores mais elevados de energia (400,5 eV) originado por azotos parcialmente carregados (-N⁺-) e a componente a 397,2 eV a defeitos correspondentes a azotos na forma imina (-N=) [18-23]. A razão entre os azotos carregados e o azoto total é de 0,22, correspondente ao grau de dopagem do polímero no estado oxidado, significando aproximadamente a presença de um azoto positivo por cada quatro anéis de pirrole na estrutura.

Após redução do polímero, o sinal do espectro de alta resolução do azoto, figura 5b, é composto de um só pico centrado a 399,4 eV correspondendo à presença de apenas azotos na forma amina, tal como esperado.

O sinal de C 1s foi decomposto em três (interface A e C) ou quatro componentes (interface B).

Para as interfaces contendo polipirrole, figuras 6a e 6b, o sinal de carbono será proveniente simultaneamente

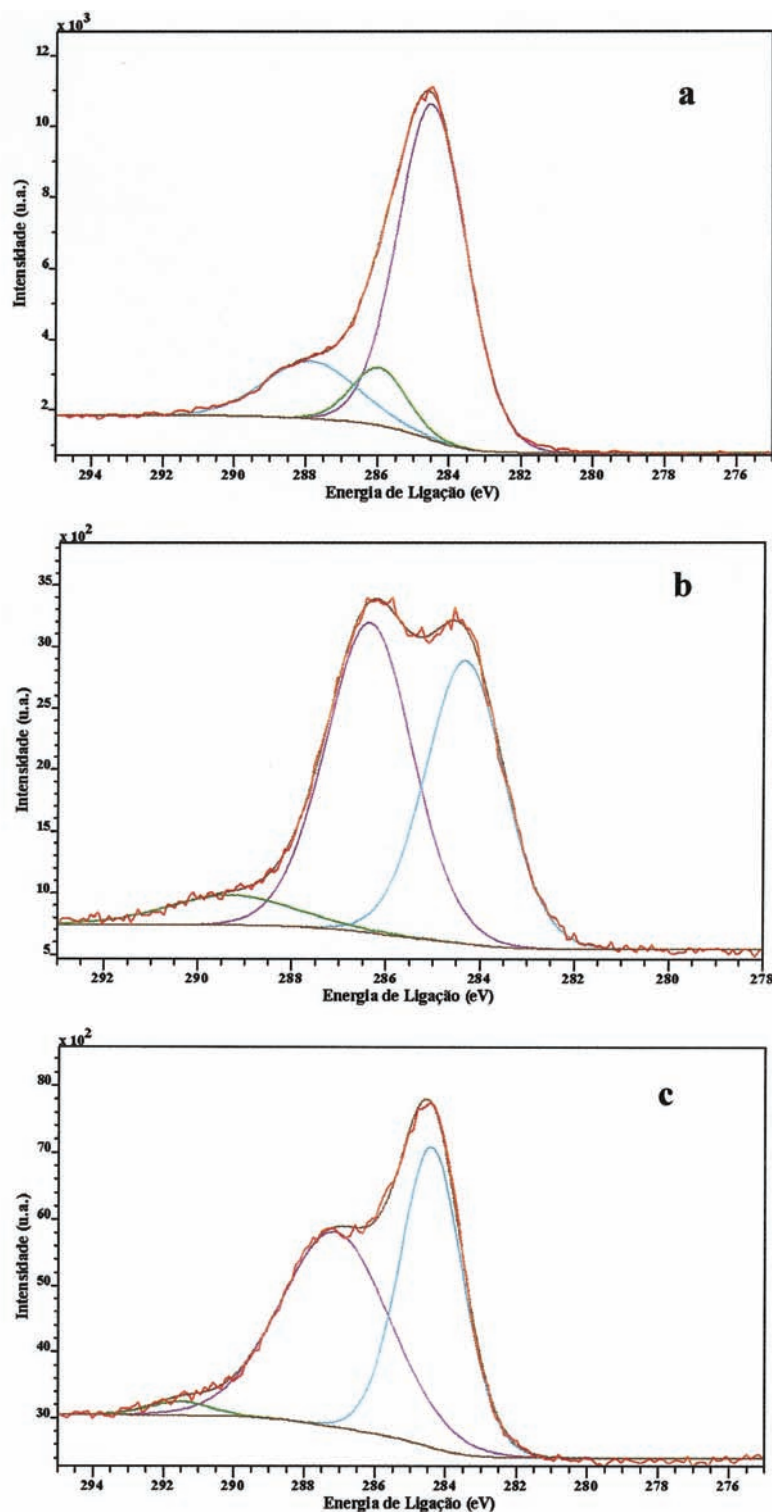


Fig. 6 – Espectro C1s e respectivas decomposições para a) interface A, b) interface B e c) interface C, de acordo com o esquema apresentado na figura 3.

dos carbonos do anel de pirrole (α e β) mas também do anel benzénico e das ligações carboxílicas e álcool do anião salicilato. Os picos a menor energia (284,5 eV) são associado ao carbono β (C-C) do anel pirrole e anel aromático do anião. Os picos a aproximadamente 286 eV são resultado do carbono α (C-N) do anel de pirrole, sendo as ligações C-O e C=O do anião salicilato responsáveis pela componente a 287,5 eV. A ausência de sinal de N1s no eléctrodo, após remoção do filme de polipirrole, permite

considerar que o sinal de carbono na interface C, figura 6c, é essencialmente originado pelo salicilato.

O sinal do oxigénio (O 1s) independentemente da interface analisada foi sempre decomposto em três componentes, figura 7.

De acordo com os resultados anteriores, o sinal para as interfaces A e B, figuras 7a e 7b, tem origem na presença do anião salicilato (C-OH, COOH). A semelhança de posição e intensidades relativas observadas permite, uma vez mais,

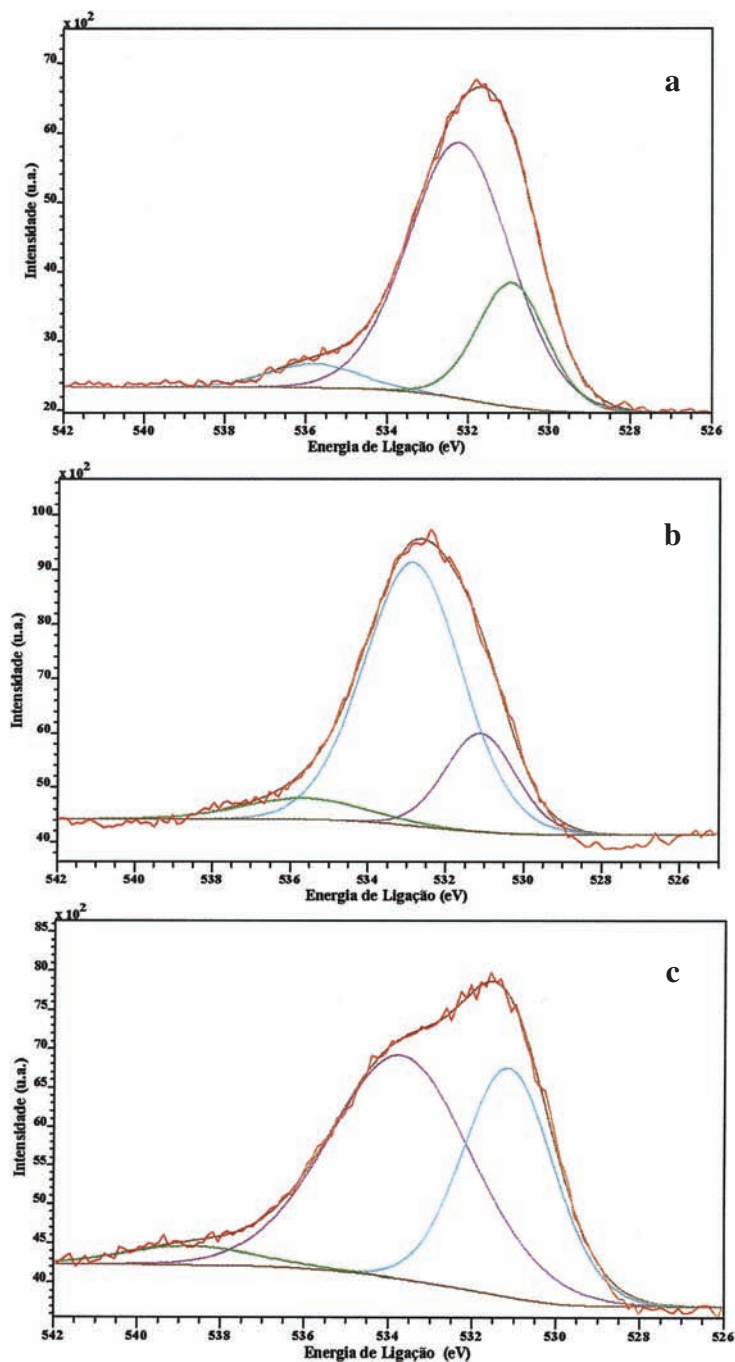


Fig. 7 – Espectro O 1s e respectivas decomposições para a) interface A, b) interface B e c) interface C, de acordo com o esquema apresentado na figura 3.

confirmar a imobilização desta espécie na matriz polimérica de polipirrole neutro. A diferença observada em relação à interface C deverá ser resultado da contribuição de óxidos de cobre no sinal recolhido.

Uma vez que não foi detectada a presença de cobre nas interfaces contendo o polímero a análise em detalhe do sinal de cobre foi apenas efectuada para a superfície de cobre após remoção do polímero, figuras 8 e 9.

A presença de espécies Cu(II) pode ser identificada pelos sinais satélites que deverão aparecer a cerca de 10 eV entre as linhas principais Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} (933,1, 953,0 eV). A figura 8 não revela a presença de tais satélites (940 eV), significando a ausência de tais espécies.

A diferenciação entre Cu(I) e Cu(0) é no entanto mais difícil, uma vez que a forma e energias de ligação das linhas Cu2p são muito semelhantes (932,4 e 932,6 eV).

Esta distinção só é possível por uma análise cuidadosa das linhas Auger CuLMM as quais deverão apresentar um pico a 568,9 eV para o Cu₂O e 567,3 eV para o Cu(0), ou seja com uma diferença de 1,6 eV [24-26]. A análise da figura 9 permite assim afirmar que, após redução catódica e remoção do polímero do substrato, é detectada a presença de espécies de Cu(I), eventualmente na forma Cu₂O. A presença deste óxido pode ser resultado de uma redução incompleta do óxido formado durante o crescimento do polímero, ou a formação do mesmo, por

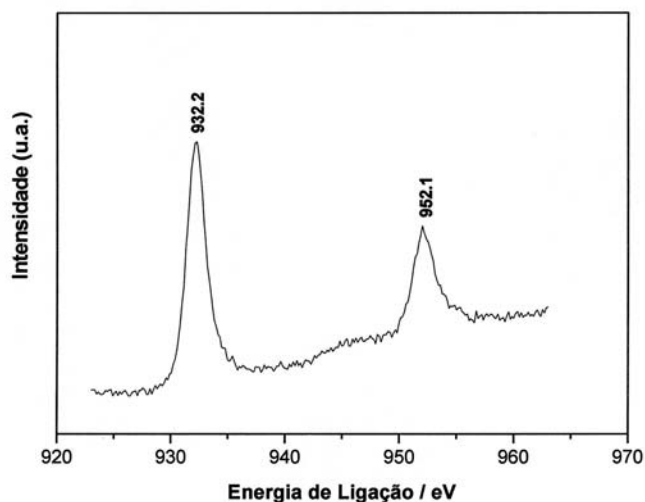


Fig. 8 – Espectro XPS na região de Cu 2p para a superfície de cobre após remoção de um filme de polipirrole.

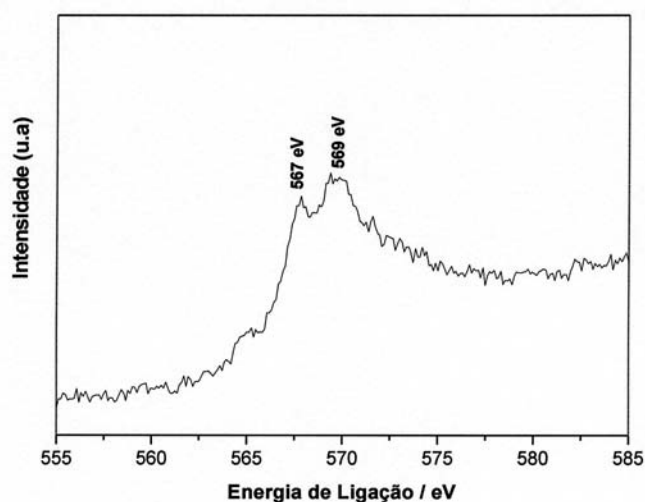


Fig. 9 – Espectro XPS na região de Cu LMM Auger para a superfície de cobre após remoção de um filme de polipirrole.

contacto com a atmosfera, durante o tempo que medeia entre a remoção da película e a análise.

A ausência de espécies de Cu(II) confirma que o processo de redução de filmes de polipirrole em cobre envolve a redução das espécies Cu(II) salicilato, previamente formadas, e responsáveis pela passivação parcial do eléctrodo.

4. CONCLUSÕES

A electrodeposição de filmes de polipirrole em cobre é possível em meio aquoso contendo aniões salicilato. Contrário ao que tem sido reportado na literatura para a deposição de polímeros electronicamente condutores em metais comuns, a electrodeposição de polipirrole em cobre não é precedida por um período de tempo em que uma dissolução significativa de metal base ocorre, designado por período de indução. O tempo que medeia entre a obtenção de uma camada passivante em cobre e o início da nucleação e crescimento do polímero é bastante curto, resultado da facilidade de passivação do substrato de cobre.

As respostas electroquímicas, obtidas em platina e em cobre são idênticas, confirmando a deposição de filmes de polipirrole em cobre, electroactivos e com as mesmas propriedades que os formados em substratos inertes.

A caracterização dos revestimentos por Espectroscopia Electrónica de Raios-X confirmou a deposição de polipirrole em cobre. Os resultados obtidos por esta técnica corroboram a formação de filmes de polipirrole contínuos, para os quais um grau de dopagem de 0,22 foi determinado. A análise detalhada dos resultados confirmou a atribuição de perda de aderência observada para filmes de

polipirrole, quando submetidos a potenciais catódicos inferiores a $-0,5$ V, devido à redução da camada passivante intermédia, deixando as películas poliméricas sem qualquer suporte ao eléctrodo.

AGRADECIMENTOS

A.C. Cascalheira agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela bolsa de doutoramento PRAXIS XXI/BD/15843/98.

REFERÊNCIAS

- [1] R. RAJAGOPALAN and J. O. IROH, *Electrochim. Acta*, 46, 2443 (2001).
- [2] H. HAMMACHE, L. MAKHLOUFI and B. SAIDANI, *Corros. Sci.*, 45, 2031 (2003).
- [3] T. NGUYEN, U. RAMMELT and W. PLIETH, *J. Solid State Electrochem.*, 7, 497 (2003).
- [4] D. HUERTA-VILCA, S. R. MORAES and A. J. MOTHEO, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 819 (2003).
- [5] H. WATANABE, T. KITAMURA and K. HOSHINO, *Electrochem. Solid State Lett.*, 6, D1 (2003).
- [6] C. A. FERREIRA *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 259 (1999).
- [7] Z. MEKHALIF, F. PLUMIER and J. DELHALLE, *Appl. Surf. Sci.*, 212, 472 (2003).
- [8] V. T. TRUONG, *et al.*, *Synth. Met.*, 110, 7 (2000).
- [9] A. C. CASCALHEIRA, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 48, 2523 (2003).
- [10] N. M. MARTYAK, *Mater. Chem. Phys.*, 81, 143 (2003).

- [11] J. L. CAMALET *et al.*, *Synth. Met.*, 93, 133 (1998).
- [12] F. BECK *et al.*, *Electrochim. Acta*, 39, 229 (1994).
- [13] A. HALLIK *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 5, 265 (2001).
- [14] J. TAMM *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 448, 25 (1998).
- [15] M. K. SONG, M. S. GONG and H. W. RHEE, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A-Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 280, 145 (1996).
- [16] E. L. KUPILA, J. LUKKARI and J. KANKARE, *Synth. Met.*, 74, 207 (1995).
- [17] B. VINCENT CRIST (The Elements and Native Oxides) in *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, Volume 1, XPS International Inc, ed., Kawasaki, Japan (1999).
- [18] C. C. HU and X. X. LIN, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1049 (2002).
- [19] K. IDLA *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 25, 837 (1997).
- [20] K. G. NEOH, E. T. KANG and K. L. TAN, *J. Phys. Chem. B*, 101, 726 (1997).
- [21] C. MALITESTA *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 76, 629 (1995).
- [22] L. ATANASOSKA, K. NAOI and W. H. SMYRL, *Chem. Mat.*, 4, 988 (1992).
- [23] Z. MEKHALIF *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 121, 149 (2001).
- [24] S. GONZALEZ *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 102, 5483 (1998).
- [25] R. M. SOUTO, M. M. LAZ and S. GONZALEZ, *J. Phys. Chem. B*, 101, 508 (1997).
- [26] W. KAUTEK and J. G. GORDON, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2672 (1990).