

Eletropolimerização e caracterização de filmes de polipirrol dopados com o sal complexo $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Caroline Arantes (PG), Antonio G. B. da Cruz (PG), James L. Wardell (PQ), Maria L. Rocco(PQ), Ana M. Rocco (PQ)*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. <amrocco@iq.ufrj.br>

Palavras Chave: dmit, polipirrol, eletropolimerização

Introdução

O polipirrol (PPy) é um dos polímeros condutores mais estáveis, simples de sintetizar e possui aplicações para diversos fins tecnológicos. O tamanho e a natureza do contra-íon utilizado na eletropolimerização do filme de PPy pode ter influência marcante em suas propriedades. O cátion do eletrólito suporte também tem influência nas propriedades dos filmes.

A utilização de complexos $[\text{M}(\text{dmit})_2]^*$ como contra-íon pode induzir propriedades peculiares aos filmes, como: carga no processo redox, estabilidade eletroquímica e transporte de carga (hopping).

Neste trabalho, realizamos a eletropolimerização de um novo material híbrido, a partir de uma solução de pirrol (Py) e $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Os filmes obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (FTIR e UV-VIS), voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e condutividade superficial pelo método de sonda de quatro pontas linear.

Resultados e Discussão

A eletropolimerização foi realizada utilizando-se uma carga de síntese de 120 mC/cm^2 , a partir de soluções $0,1 \text{ mol/L}$ de Py e $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em acetonitrila (MeCN). A curva de crescimento galvanostático mostrou que a deposição do filme segue o modelo de nucleação instantânea com potencial de crescimento em torno de $4,5 \text{ V}$.

O consumo do ânion complexo na solução foi monitorado por espectroscopia de absorção (UV-Vis). Os resultados mostraram uma diminuição significativa da absorvância das bandas atribuídas ao complexo, indicando o consumo do ânion durante a eletropolimerização. O filme foi caracterizado por FTIR e o espectro obtido apresentou bandas relacionadas ao polipirrol e ao ânion, indicando a preservação da integridade química deste último após a inserção no filme polimérico.

Na VC do filme (Figura 1(b)) observou-se um gradiente de coloração lilás na solução próxima ao eletrodo de trabalho, indicando um processo de redissolução eletroquímica. As VC mostraram processos redox relativos à entrada e saída dos íons

do eletrólito no material e uma leve mudança de coloração do filme (eletrocromismo) sugerindo que o ânion complexo não encontra-se imobilizado na matriz polimérica. A análise voltamétrica do complexo puro mostra processos relativos aos acoplamentos redox: (i) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{-2} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (ii) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^- \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{dmit})_2]^0$ (iii) $n[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^- + m[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^0 \leftrightarrow \{[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{-n}\}_{n+m}$

As imagens de MEV do filme apresentaram uma morfologia bastante irregular e porosa com estruturas globulares característica dos filmes de PPy e estruturas em forma de fibrilas (Figura 2).

As medidas de condutividade superficial revelaram valores de condutividade da ordem de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, na faixa de semicondutores e as do complexo puro revelaram condutividade da ordem de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, bastante inferiores à do filme.

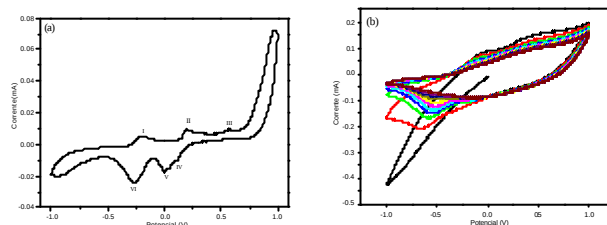


Figura 1. (a) VC do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, a 25 mV/s ; (b) VC do filme $\text{PPy}/[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, a 50 mV/s ; em solução de NaBF_4 $0,1 \text{ mol/L}$ em MeCN.

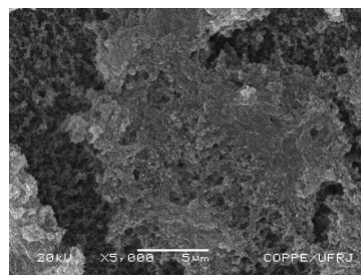


Figura 2. Imagem de MEV do filme (ampliação de $5000 \times$).

Conclusões

Um novo filme de polipirrol dopado com $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ foi obtido por eletropolimerização galvanostática. Verificou-se por UV-VIS e FTIR que o ânion mantém sua integridade preservada quando incorporado à matriz polimérica. Observou-se durante os

experimentos de VC que o filme apresentou o fenômeno de eletrocromismo, indicando que o contra-ânion não encontra-se imobilizado no filme polimérico. A morfologia do filme apresentou-se bastante irregular. Os valores de condutividade e as propriedades eletroquímicas mostraram-se promissoras, pois sugerem um grande potencial do material para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ e IMMC.