

Considerações Sobre a Cinética de Transporte de Massa em filmes Híbridos PPy/M-dmit (M = Ni, Pt, Pd e Sn)

Antonio Gerson B. da Cruz (PG), James L. Wardell (PQ), Ana Maria Rocco* (PQ) amrocco@eq.ufrj.br

Grupo de Materiais Condutores e Energia, Instituto de Química – UFRJ, Cidade Universitária, 21945-970, Rio de Janeiro

Palavras Chave: dmit, polipirrol, filmes híbridos, coeficiente de difusão, transporte de massa, difusão.

Introdução

Processos de modificação de superfícies de eletrodos por filmes híbridos orgânico/inorgânico tornaram-se um meio simples e eficiente de se obter eletrodos modificados. Os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície destes eletrodos em solução envolvem etapas que consistem no transporte de massa, isto é, na transferência de espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo; e no transporte de elétrons, que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. O primeiro consiste na inserção ou expulsão dos contra-íons no filme promovendo a compensação das cargas. Neste trabalho discute-se a cinética do processo de inserção/expulsão de íons em filmes híbridos PPy/M-dmit¹ com base na determinação do coeficiente de difusão D_{CT} das espécies iônicas envolvidas no processo de dopagem dos filmes híbridos de polipirrol com diânions derivados do dmit usando voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos a diversas velocidades de varredura em solução de NaBF_4 para os filmes híbridos.

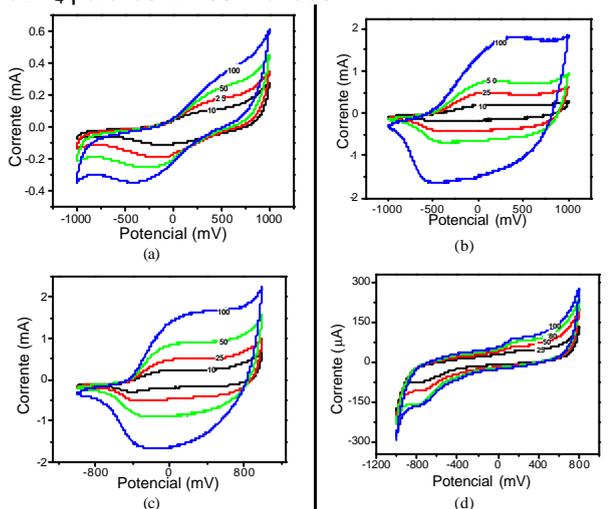


Figura 1. Voltamograma cíclico dos filmes (a) PPy/[Ni(dmit)₂]²⁻, (b) PPy/[Pd(dmit)₂]²⁻, (c) PPy/[Pt(dmit)₂]²⁻ e (d) PPy/[Sn(dmit)₂]²⁻ em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaBF_4 . As velocidades (ν) 10, 25, 50, 60 80 e 100 mV.s⁻¹. eletrodo de ref. ECS.

A Fig. 2 mostra que para todos os filmes I_{pa} aumenta linearmente com $\nu^{1/2}$ indicando uma cinética de transferência de carga limitada por difusão semi-

infinita. Através dos dados de dependência de I_{pa} com $\nu^{1/2}$ utilizando-se a equação de Randles-Sevcik estimam-se os valores do coeficiente de difusão de transferência de carga, D_{CT} (ver Tabela 1).

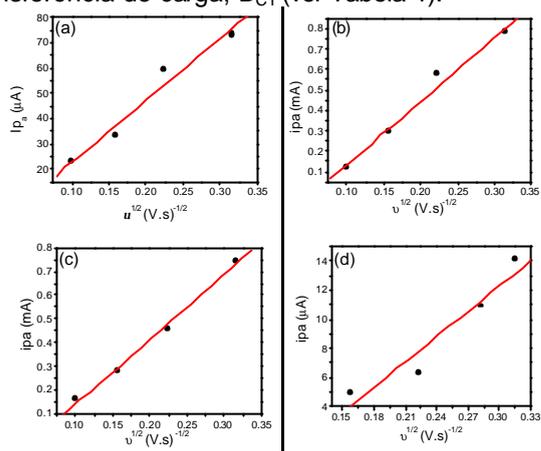


Figura 2. Dependência de (I_{pa}) com $\nu^{1/2}$ para os filmes (a) PPy/[Ni(dmit)₂]²⁻, (b) PPy/[Pd(dmit)₂]²⁻, (c) PPy/[Pt(dmit)₂]²⁻ e (d) PPy/[Sn(dmit)₂]²⁻.

Tabela 1. Valores de coeficiente de difusão de transporte de carga D_{CT} estimados para o transporte de íons na matriz polimérica dos filmes híbridos PPy/M-dmit.

Filmes	D_{CT} (cm ² .s ⁻¹)
PPy/[Ni(dmit) ₂] ²⁻	6,6x10 ⁻⁸
PPy/[Pd(dmit) ₂] ²⁻	1,1x10 ⁻⁵
PPy/[Pt(dmit) ₂] ²⁻	8,4x10 ⁻⁶
PPy/[Sn(dmit) ₂] ²⁻	3,8x10 ⁻⁹

Observa-se uma cinética mais rápida para os filmes com Pd e Pt sugerindo filmes mais porosos. No entanto, os valores de D_{CT} obtidos correspondem a uma média das velocidades de difusão dos íons que entram e saem do polímero durante as reações redox, envolvendo a entrada e saída tanto de cátions quanto de ânions. Além disso, a corrente obtida I_{pa} corresponde à soma de correntes de origem capacitiva e faradáica. Como a corrente capacitiva pode variar com o aumento de velocidade de varredura (queda ôhmica), os resultados dos experimentos para altas velocidades de varredura podem ser distorcidos. Para amenizar este erro limitamos nossa velocidade de varredura a uma máxima de 100 mV.s⁻¹.

Conclusões

Os resultados obtidos revelaram que a cinética de transferência de massa dos filmes híbridos é limitada por difusão semi-infinita e que a velocidade do transporte depende do contra-ânion complexo inserido na matriz do polipirrol.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

1. A.G.B. da Cruz, "Materiais híbridos "orgânico/inorgânico" nanoestruturados baseados em polipirrol e diânions derivados do 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato – dmit", Tese de doutorado. UFRJ, 2006.