

Propriedades Eletroquímicas e Espectroscópicas do Filme Automontado com Ftalocianina de Ferro e Polialilamina

Wagner S. Alencar¹ (PG), Luana Gabrielle F. Ferreira¹ (IC), Frank N. Crespilho² (PQ), Valtencir Zucolotto³ (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr.³ (PQ), Welter C. Silva^{1,*} (PQ).

welter@ufpi.br

¹ Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil.

² Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil.

³ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: FtTsFe, diagrama de energia, estabilidade.

Introdução

Diagramas de níveis de energia foram construídos a partir de dados eletroquímicos e espectroscópicos dos filmes LbL (layer-by-layer) preparados pela imobilização alternada de metaloftalocianina tetrasulfonada (ferro e níquel) e quitosana (polímero catiônico natural).¹ Esta aproximação foi possível devido os eletrodos modificados exibirem reversibilidade e alta estabilidade eletroquímica.¹ Estes diagramas permitiram entender melhor as características eletrônicas destes materiais em escala supramolecular,¹ como energias de ionização (IP), afinidade eletrônica (AE), gap (E_g) e dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO).

Neste trabalho explorou-se a técnica LbL² visando preparar eletrodos de ITO-PAH/FtTsFe com diversas multicamadas (PAH = cloreto de polialilamina), além da caracterização eletroquímica e construção de diagrama de níveis de energia.

Resultados e Discussão

O crescimento das multicamadas PAH/FtTsFe (5, 10, 15 e 20 bicamadas) foi acompanhado por voltametria cíclica.³ Observou-se que as correntes de pico aumentaram linearmente com o aumento do número de bicamadas (Figura 1), sugerindo que uma mesma

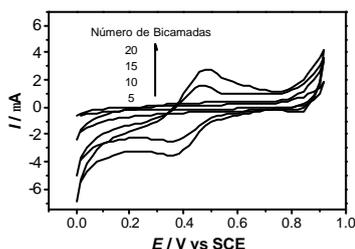


Figura 1. Crescimento do filme PAH/FtTsFe

quantidade de material foi adsorvida em cada etapa de deposição. Similar comportamento foi observado por medidas espectroscópicas na região do UV-vis. O aumento da intensidade da banda Q em 645 nm foi proporcional à incorporação de novas multicamadas.³

O filme LbL PAH/FtTsFe apresentou apenas um processo redox em 0,48 V (vs SCE) atribuído ao processo $([FtTs]^{6-}/[FtTs]^{5-})$ com alta estabilidade eletroquímica, onde o mesmo voltamograma foi obtido após vários processos ciclos (Figura 2).³

Os valores de E'_{ox} (início do potencial de oxidação) e E_g (gap) podem ser extraídos diretamente dos voltamogramas cíclicos e dos espectros eletrônicos

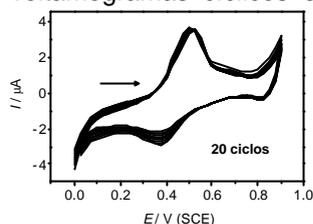
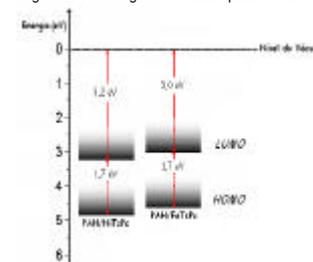


Figura 2. Voltamogramas cíclicos para PAH/FtTsFe



na região do UV-vis, respectivamente, do filme PAH/FtTsFe. Usando os citados valores e equações termodinâmicas foi possível estimar os valores de energia IP e AE em 4,7 e 3,0 eV, respectivamente. Estas energias encontram-se diretamente relacionadas com os orbitais de fronteira (Figura 3). A mudança de níquel para ferro no sistema PAH/FtTsM não altera significativamente as propriedades eletrônicas destes materiais.¹

Conclusões

O filme multicamadas PAH/FtTsFe preparado através da técnica LbL, apresentou reversibilidade e alta estabilidade eletroquímica. As energias dos orbitais HOMO e LUMO para os sistemas PAH/FtTsFe e PAH/FtTsNi apresentaram bastante proximidade, sugerindo que a alteração dos metais não afeta as propriedades eletrônicas destes materiais.

Agradecimentos

FAPEPI, CNPq, CAPES e FAPESP.

¹ Crespilho, F.N.; Zucolotto, V.; Siqueira J.R.; Carvalho, A.J.F.; Nart, F.C.; Oliveira Jr., O.N. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2006**, 1, 151-159.

² DECHER, G. "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites". *Science*, 1997, VOL. 277, 1232-1237.

³ Alencar, W.S.; Crespilho, F.N.; Santos, M.R.M.C.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O.N.; Silva, W.C. **Submetido** ao *Journal Physical Chemistry B*, jan-2007.