

Caracterização dos processos de envelhecimento eletroquímicos em filmes automontados de polímeros condutores.

Roberta M. Araujo (PG), Adriane V. Rosario (PQ), Lucia H. Mascaro (PQ) e Ernesto C. Pereira (PQ).
*decp@power.ufscar.

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) – CP 676 – CEP 13 560-970 – São Carlos – SP.

Palavras Chave: POMA, PTAA, filme casting, filme LBL

Introdução

A preparação de filmes automontados é uma metodologia cuja principal característica é o controle em nível molecular. [Strixino et al.,2003]¹ usou o poli ácido-3-tiofeno acético (PTAA) e poli o-metoxianilina (POMA). A resposta eletroquímica das películas de LBL (Layer by layer), mostrou que o mecanismo de compensação de carga no filme LBL é mais eficiente. Este efeito pode indicar variações no processo de transporte de massa no interior do polímero e levam a crer que podem ocorrer variações da estabilidade do polímero com o envelhecimento eletroquímico. O objetivo deste trabalho foi estudar estes processos de degradação nos filmes LBL e comparar com o envelhecimento dos filmes casting de POMA. Para isso, foram preparados filmes com diferentes números de bicamadas e as propriedades de envelhecimento eletroquímico foram acompanhadas através de medidas de cronopotenciometria e espectroscopia.

Resultados e Discussão

Os polímeros POMA e PTAA foram sintetizados separadamente e então, dissolvido. As soluções preparadas foram empregadas na construção de filmes por evaporação de solvente (casting) e LBL com 5, 10, 20 e 40 bicamadas, todos depositados em ITO.

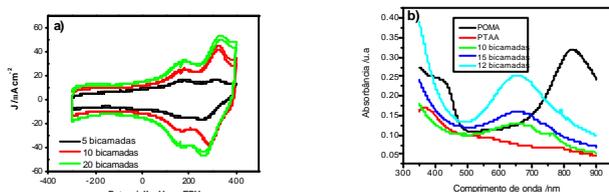


Fig 1:(a) Voltamogramas cíclicos em HCl 0,1 M e $v=20$ MV/s para LBL com 5, 10 e 20 bicamadas. (b) Curva de absorvância de Filme casting de POMA e de PTAA e LBL com diferentes números de bicamadas (N) depositados em substrato de vidro.

A Figura 1a mostra o perfil potenciodinâmico de um filme LBL de POMA-PTAA. São observados 2 pares redox reversíveis. O segundo par redox do filme desloca-se para potenciais mais positivos com o aumento do número de bicamadas. Além disso, ocorre um aumento de corrente em decorrência do aumento do número de bicamadas. A Figura 1b ilustra medidas de absorvância dos filmes casting e LBL. Podemos observar que a curva espectroscópica dos filme LBL possuem duas bandas, sendo a primeira em 427 nm referente a 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

transição p-p*, e a segunda em 860 nm que está associada às excitações entre os sítios oxidados e reduzidos. Além disso, o aumento da absorvância do filme é proporcional ao aumento do número de bicamadas do mesmo, como seria de se esperar. Finalmente, ocorre um deslocamento das bandas para comprimentos de onda maiores com o aumento do número de bicamadas.

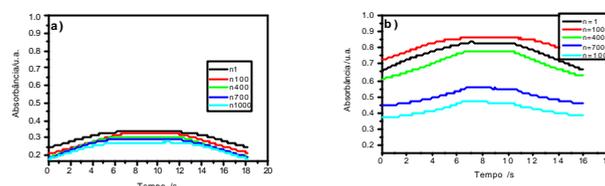


Figura 2 Curvas de Absorbância para filmes casting POMA (a) e LBL POMA-PTAA (b), depositados sobre ITO, após (□) 1, (○) 100, (◇) 400, (△) 600 e (▽) 1000 ciclos galvanostáticos entre $-90 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $90 \mu\text{Acm}^{-2}$. $\lambda = 780\text{nm}$

A Figura 2 apresenta as de absorvância em função do tempo para os filmes de POMA e LBL submetidos a ciclagem galvanostática repetitiva, $i_{\text{cat}} = -90 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $i_{\text{anod}} = 90 \mu\text{Acm}^{-2}$. Como pode ser observado, tanto o filmes de POMA como o LBL, apresentam um aumento de absorvância durante a polarização anódica e uma diminuição durante a polarização catódica. Os filmes LBL sofrem um processo de decréscimo contínuo da absorvância, embora a variação desta seja praticamente constante durante todas as medidas realizadas. Desta forma, pode se concluir que os filmes estão sofrendo um processo de modificação sem que, por outro lado, o comportamento redox tenha sido alterado significativamente. Para os filmes de POMA, os filmes não sofrem nenhum processo de envelhecimento.

Conclusões

Filmes LBL POMA-PTAA apresentam um comportamento redox similar aquele observado para filmes de POMA. Um segundo pico redox intenso é observado. O comportamento electrocrômico mostra que o filme LBL sofre mudanças na sua estrutura sem que o processo redox seja significativamente alterado.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPESP.

i-STRIXINO, F.T.; PEREIRA, Self-Doping Effect in Poly(o-methoxyaniline)/Poly(3-thiopheneacetic acid) LayerbyLayerFilms, Langmuir, 20, 37 40 2004

