

Caracterização morfológica, espectroscópica e eletrocromica de filmes *layer-by-layer* de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato

Claudio H. B. Silva^{1*}(PG), Nelson A. Galote² (PG), Fritz Huguenin² (PQ), Érico Teixeira-Neto¹ (PQ), Vera R. L. Constantino¹ (PQ), Marcia L. A. Temperini¹ (PQ)

¹ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química- USP, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil.

² Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

*chbsilva@iq.usp.br

Palavras Chave: Polianilina, hexaniobato, Raman, microscopia eletrônica, eletrocromismo.

Introdução

O hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$) é um óxido semiconductor lamelar que pode ser modificado e, então, esfoliado pelo tratamento com hidróxido de tetrabutylamônio, resultando em dispersões coloidais de *nanoscrolls* de hexaniobato (NbONSc)¹. A combinação em escala nanométrica de polianilina (PANI) e materiais lamelares pode resultar na melhoria ou surgimento de propriedades não observadas nos componentes isolados². Neste trabalho serão apresentados os resultados de caracterização morfológica, espectroscópica e eletrocromica de filmes híbridos de PANI e hexaniobato (PANI-NbONSc), preparados pela técnica *layer-by-layer* (LbL), conforme procedimento descrito na literatura³. A técnica de montagem LbL consiste na deposição alternada de polieletrólitos de cargas opostas sobre um substrato sólido.

Resultados e Discussão

A imagem de elétrons secundários (SEI) mostra que o filme híbrido PANI-NbONSc apresenta partículas de morfologia consistente com os NbONSc enquanto a imagem de elétrons retroespalhados (BEI) da mesma região do material confirma a presença de partículas de alta razão de aspecto (Fig. 1). A rugosidade das nanoestruturas observada apenas por SEI é atribuída à PANI, pois apresenta menor contraste por BEI em relação aos NbONSc.

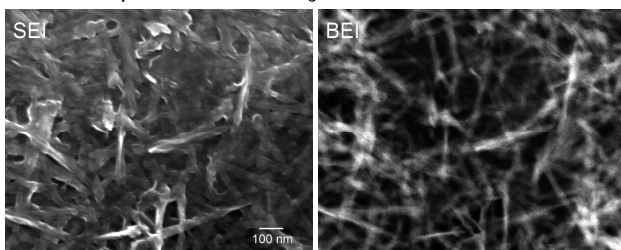


Figura 1. Imagens SEI e BEI do filme LbL de PANI-NbONSc. O espectro Raman ressonante (RR) do filme LbL (Fig. 2A) mostra que a intensidade da banda em 1508 cm^{-1} (pólarons) em relação à banda em 1486 cm^{-1} (bipólarons) é superior à observada na PANI esmeraldina (PANI-ES). Esses resultados concordam com os espectros UV-VIS-NIR (não mostrados) e indicam a dopagem secundária da PANI no nanocompósito. A comparação dos

voltamogramas cíclicos do filme PANI-NbONSc e do filme de NbONSc (Fig. 2B) mostra que o primeiro apresenta eletroatividade expressivamente superior. Os perfis potenciodinâmicos das variações de absorbância (ΔA) para o filme híbrido (Fig. 2C) mostram aumentos significativos de ΔA em 420 e 800 nm no sentido de redução a partir de ca. -0.6 V , atribuídos às reduções dos NbONSc e da PANI, respectivamente.

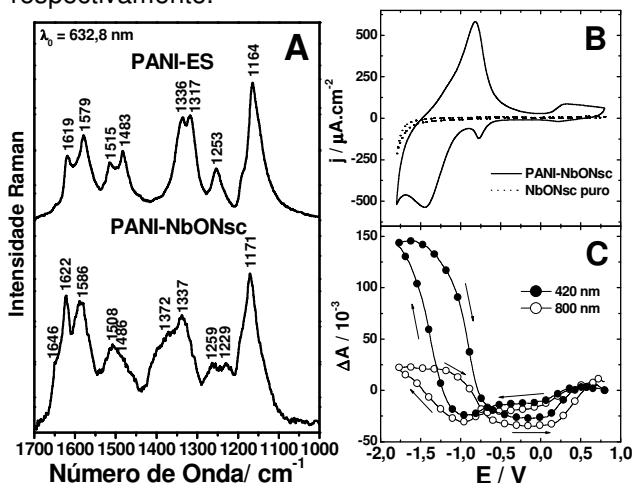


Figura 2. (A) Espectros RR da PANI-ES e do filme PANI-NbONSc. (B) Voltamogramas cíclicos do filme de NbONSc e do filme PANI-NbONSc. (C) Perfis potenciodinâmicos de ΔA para PANI-NbONSc.

Conclusões

A caracterização morfológica mostrou que o filme LbL é formado por partículas de NbONSc e PANI depositada em suas superfícies. Os espectros RR associados aos espectros UV-VIS NIR indicaram a dopagem secundária da PANI no filme. A combinação, em escala nanométrica, das partes orgânica e inorgânica e, também, a dopagem da PANI, resultou no aumento da eletroatividade do hexaniobato e em interessantes propriedades eletrocromicas no nanocompósito.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP.

¹ Bizeto, M. A.; Shiguihara, A. L.; Constantino, V. R. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2512.

² Gomez-Romero, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163.

³ Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *8*, 1.