

CÍNTIA LIMA PEREIRA

**NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E HEXACIANOFERRATO DE  
NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P436n  
2015  
Pereira, Cíntia Lima, 1990-  
Nanocompósitos de nanotubos de carbono e  
hexacianoferrato de níquel para aplicação em sensores  
eletroquímicos / Cíntia Lima Pereira. - Viçosa, MG, 2015.  
xi, 60f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Maximiliano Luis Munford.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.  
Referências bibliográficas: f.55-60.

1. Nanocompósitos. 2. Nanotubos de carbono.  
3. Materiais nanoestruturados. 4. Hexacianoferrato de  
níquel. 5. Eletroquímica. 6. Sensores. I. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de  
Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 620.193

CÍNTIA LIMA PEREIRA

**NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E HEXACIANOFERRATO DE  
NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**APROVADA:**

---

**Marcos da Silva Couto**

---

**Renê Chagas da Silva**

---

**Maximiliano Luis Munford**

**(Orientador)**

*Dedico este trabalho aos meus pais*

*Job e Maria Aparecida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Agradeço a minha família, em especial aos meus Pais Job e Maria Aparecida, pelo apoio, amor e força que sempre me deram e pela referência que sempre foram para mim.

Aos meus avós paternos (*in memorian*) e maternos pelo carinho e pelo apoio.

A meu irmão Danillo pelo apoio, admiração e carinho.

Aos amigos que deixei pelo caminho em Divino e Carangola.

A todos os amigos que fiz aqui em Viçosa, que foram de fundamental importância nesta etapa da minha vida. Aos amigos e frequentadores do almoxarifado de ensino pelo cafezinho e longas conversas e todos os amigos que penaram junto comigo no departamento de Física.

Agradeço a todos os integrantes e fiéis escudeiros do laboratório LESPA do DPF, em especial a Aline pelas longas conversas e ajuda no laboratório e a Natália (doidinha) pelo apoio, pela amizade, pelas eternas zoeiras sem fim. A Juliana por todo conhecimento que nos deixou, que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Renê pela orientação durante o período do mestrado, pelas discussões, pela ajuda com o texto. Agradeço ao professor Maximiliano pela oportunidade de trabalhar no laboratório e pela orientação.

Agradeço ao Robson pela preparação de algumas amostras de filme fino de hexacianoferrato.

Agradeço ao professor Luciano e Paulo Victor pelas medidas no Raman.

Ao ICNT Nanomateriais de Carbono, a CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço também ao laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais, por fornecer os nanotubos de carbono para realização do trabalho. Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa, pelas imagens realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão.

E por fim, agradeço a cada professor e funcionário do departamento de física. E a Viçosa, pelos anos que passei aqui e por tantas histórias.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xi
Capítulo 1 .....	1
Introdução.....	1
Capítulo 2 .....	3
Revisão Teórica.....	3
2.1- Nanotubos de Carbono (CNT- <i>Carbon Nanotubes</i> ) .....	3
2.2. Síntese dos CNT's .....	5
2.3- Metais Hexacianometalatos .....	6
Capítulo 3 .....	11
Técnicas Experimentais .....	11
3.1-Deposição Eletroforética .....	11
3.2- Técnicas Eletroquímicas .....	12
3.2.1- <i>Eletrodeposição</i> .....	13
3.2.2- <i>Voltametria Cíclica (Cyclic Voltametry- CV)</i> .....	16
3.2.3- <i>Deposição Potenciostática</i> .....	17
Capítulo 4 .....	19
Metodologia.....	19
4.1-Preparação de filmes de CNT em Aço inox .....	19
4.2- Deposição de Níquel em CNT.....	21
4.3- Preparação do nanocompósito de NiHCNFe/CNT .....	25
4.4-Voltametria em Eletrólito Contendo Íons de K <sup>+</sup> .....	27
Capítulo 5 .....	28
Resultados e Discussão.....	28
5.1- Processo de Derivação de Níquel em Hexacianoferrato de Níquel .....	28
5.2- Caracterização do Nanocompósito NiHCNFe/CNT .....	34
5.2.1- <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	34
5.2.2- <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	36
5.2.3- <i>Espectroscopia Raman</i> .....	37

5.3- Caracterização Eletroquímica dos Nanocompósitos NiHCNFe/CNT .....	42
5.3.1- Voltametria cíclica em Função da Velocidade de Varredura .....	45
5.3.2- Voltametria Cíclica em Função da Concentração de $KNO_3$ .....	48
Capítulo 6 .....	53
Conclusões e Perspectivas .....	53
Referências Bibliográficas .....	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: (A)MWCNT- Nanotubos de carbono de Paredes Múltiplas; (B) SWCNT- Nanotubos de carbono de paredes simples. Extraído de [10].	3
Figura 2-2: Estruturas geométricas dos SWCNT's: (a) nanotubos armchair; (b) nanotubos zig-zag; (c) nanotubo quiral. Extraído de [13]	5
Figura 2-3: Esquema da estrutura do Azul da Prússia (Hexacianoferrato de Ferro).	7
Figura 2-4: Esquema da estrutura do hexacianoferrato de níquel. Extraído de [25].	8
Figura 3-1: Célula eletroforética conectada a uma fonte de tensão.	11
Figura 3-2: Célula usada na deposição eletroquímica	13
Figura 3-3: Esquema da transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito variando o potencial. O potencial aplicado altera o nível de energia dos estados ocupados ( $E_{fornecida}$ ).	14
Figura 3-4: Mecanismo de formação do depósito na superfície do eletrólito. adaptado de [34].	15
Figura 3-5: Comportamento do potencial variando no tempo em uma voltametria cíclica	16
Figura 3-6: Comportamento da corrente em função do tempo durante a deposição de Ni em CNT/aço inox. Eletrodeposição limitada por quantidade de carga em -0,5 C; potencial aplicado de -1,5 V.	17
Figura 4-1: Esquema do eletrodo de trabalho.	20
Figura 4-2: Imagens obtidas via MEV Filme de CNT/aço inox, preparados pela técnica de EPD.	21
Figura 4-3: CV de um filme de nanotubos de carbono em uma solução orgânica contendo perclorato de potássio e cloreto de Níquel.	22
Figura 4-4: Imagem de MEV de uma amostras de Ni/CNT/aço inox, com (A) -100 mC de limite de carga usada na deposição de Ni e (B) -50 mC de limite de carga usada na deposição de Ni.	24
Figura 4-5: Transiente de corrente em função do tempo durante a deposição de Níquel em CNT.	25
Figura 5-1: Gráfico da CV realizada para formação do NiHCNFe/CNT, inicialmente com $Q_L = -0,1$ C usada na deposição do Ni, 40 ciclos na CV. Solução aquosa contendo 0,5 M de $KNO_3$ , 1mM de $K_3Fe(CN)_6$ e 1mM $NiSO_4$ .	29
Figura 5-2: Gráficos obtidos por meio da CV utilizada no processo de derivação de Ni/CNT em NiHCNFe/CNT, em solução aquosa contendo 0,5M de $KNO_3$ , 1mM de $K_3Fe(CN)_6$ e 1mM $NiSO_4$ : (A) Corrente de pico em função do número de ciclos para amostras preparadas limitando em -0,05C e -0,1C a quantidade de carga na deposição de Ni em CNT, (B) Potencial de pico em função do número de ciclos para amostras preparadas com $Q_L = -0,05$ e -0,1C na deposição de Ni.	30
Figura 5-3: Voltamograma das CV's para formação do filme fino de NiHCNFe/aço inox em solução aquosa contendo 0,5M de $KNO_3$ , 1mM de $K_3Fe(CN)_6$ e 1mM $NiSO_4$ .	32
Figura 5-4: Corrente de Pico Anódico e Catódico observados durante as CV's na formação de NiHCNFe depositados diretamente em filmes de CNT/aço inox e	

formados em Ni/CNT/Aço inox. CV's realizadas em solução aquosa contendo 0,5M de $\text{KNO}_3$ , 1mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 1mM $\text{NiSO}_4$ .	33
Figura 5-5: Comparação das imagens de MEV dos nanocompósitos (A) Ni/CNT- com $Q_L = -0,1\text{C}$ (B) NiHCNFe/CNT- CV para derivação de Ni em NiHCNFe com 20 ciclos em solução aquosa contendo 0,5M de $\text{KNO}_3$ , 1mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 1mM $\text{NiSO}_4$ .	35
Figura 5-6: Imagens obtidas via MEV: NiHCNFe/CNT, preparada com $Q_L = -0,1\text{C}$ na eletrodeposição de Ni e 40 ciclos na derivação de Ni em NiHCNFe.	36
Figura 5-7: Imagens obtidas no TEM- amostras preparadas com $Q_L = -0,1\text{C}$ na eletrodeposição de Ni e 20 ciclos no processo de derivação em NiHCNFe.	37
Figura 5-8: Espectro Raman obtido em uma amostra de CNT/aço inox preparada via Eletroforese.	39
Figura 5-9: Espectro Raman em NiHCNFe/CNT preparada com $Q_L = -0,1\text{C}$ na eletrodeposição de Ni e 40 ciclos na voltametria para derivação de Ni em NiHCNFe.	40
Figura 5-10: Espectro Raman do Nanocompósito NiHCNFe/CNT preparado com $Q_L = -0,05\text{C}$ na eletrodeposição de Ni e 20 ciclos na CV usada na derivação.	41
Figura 5-11: CV's realizadas em eletrólito contendo 0,1M de $\text{KNO}_3$ em ( ) Ni/CNT, ( ) CNT e ( ) NiHCNFe/CNT, ambas com $Q_L = -0,05\text{C}$ usada na eletrodeposição de Ni, 5 ciclos usado na CV para derivação de Ni em NiHCNFe.	43
Figura 5-12: CV em eletrólito com 0,1M de $\text{KNO}_3$ em água deionizada nas amostras contendo NiHCNFe/CNT sem passar pela eletrodeposição de Ni e em NiHCNFe/CNT, passando pela etapa de eletrodeposição de Ni ( com $Q_L = -0,1\text{C}$ ).	44
Figura 5-13: Gráfico da corrente em função do número de ciclos obtida por meio de CV's em eletrólito contendo 0,1M de $\text{KNO}_3$ .	45
Figura 5-14: Exemplos de voltamogramas obtidos variando a taxa de varredura do potencial. Eletrólito usado: 0,1M de $\text{KNO}_3$ em eletrodo de NiHCNFe/CNT/aço inox.	46
Figura 5-15: Corrente de pico anódica em função da taxa de varredura, sua contribuição faradáica e não faradáica, obtida das voltametrias do gráfico da figura 5.14.	47
Figura 5-16: Porcentagem de corrente capacitiva e difusiva em função da taxa de varredura do potencial das correntes do gráfico 5.15	48
Figura 5-17: CV em função da concentração do eletrólito: gráfico da corrente em função do potencial, de NiHCNFe/CNT/aço inox na presença de $\text{KNO}_3$ .	49
Figura 5-18: Corrente em função do potencial obtido em CV diluindo a concentração do eletrólito contendo $\text{KNO}_3$ em eletrodo de NiHCNFe/aço inox.	50
Figura 5-19: (A) Comparação da corrente de pico em função da concentração do eletrólito (em escala logarítmica) entre o filme fino de NiHCNFe/aço inox e do nanocompósito NiHCNFe/CNT/aço inox, ambos preparados usando 40 ciclos na CV para derivação de Ni em NiHCNFe. (B) Corrente de pico anódico em função da concentração.	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Reagentes e concentrações usadas na solução para deposição de Ni em CNT.....	22
<b>Tabela II:</b> Reagentes e concentrações usadas na preparação do eletrólito para derivação de Ni em NiHCNFe.....	26

# RESUMO

PEREIRA, Cíntia Lima, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2015. **Nanocompósitos de nanotubos de carbono e hexacianoferrato de níquel para aplicação em sensores eletroquímicos.** Orientador: Maximiliano Luís Munford. Coorientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo

Este trabalho descreve a preparação e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono (CNT-*Carbon Nanotubes*) e hexacianoferrato de níquel (NiHCNFe), visando a aplicação deste material em sensores eletroquímicos. Para isso foram estudadas as respostas voltamétricas das amostras de NiHCNFe em nanotubos de carbono, na presença de potássio. A preparação do nanocompósito se dá por meio de três etapas. A primeira delas é a deposição eletroforética de uma camada fina de nanotubos de carbono sobre aço inox. A segunda etapa é o recobrimento dos CNT's com níquel via eletrodeposição. Em sequência, para obter a estrutura NiHCNFe/CNT suportados em aço inox, é necessário realizar voltametrias cíclicas (CV- *Cyclic Voltametry*) nos filmes de Ni/CNT/aço em um eletrólito contendo íons de ferrocianeto. As características morfológicas desta estrutura foram estudadas através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A composição das amostras foi investigada através da técnica de espectroscopia Raman. As propriedades eletroanalíticas do nanocompósito NiHCNFe/CNT foram investigadas via CV's, em eletrólitos com diferentes concentrações de Potássio. Para uma mesma concentração do eletrólito, também foram feitas CV's variando a taxa de varredura do potencial. A influência do CNT nas propriedades eletroanalíticas do NiHCNFe foi investigada comparando as respostas voltamétricas dos nanocompósitos com a dos filmes finos de NiHCNFe. Observou-se que para uma mesma concentração do eletrólito e velocidade de varredura, as amostras contendo NiHCNFe/CNT/aço apresentam maior sensibilidade e estabilidade na presença de potássio, apresentando valores medidos de corrente cerca de 10 mA mais elevados.

# ABSTRACT

PEREIRA, Cíntia Lima, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Carbon nanotubes and nickel hexacyanoferrate nanocomposite for use on electrochemical sensors**. Adviser: Maximiliano Luís Munford. Co-advisers: Sukarno Olavo Ferreira and Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

In this work, carbon nanotubes (CNT) and nickel hexacyanoferrate (NiHCNFe) nanocomposites were prepared and characterized, looking for an application on electrochemical sensors. For this, the voltammetric responses of NiHCNFe deposited on carbon nanotubes samples, in the presence of potassium were studied. The preparation of this nanocomposites is done in three steps. The first step is the electrophoretic deposition of a thin layer of CNT on stainless steel. The second step is the coating of CNT's with nickel. Then, to obtain the structure NiHCNFe/CNT supported on stainless steel it is necessary to perform a cyclic voltammetry in the Ni/CNT/steel film in an electrolyte containing a ferrocyanide. The morphological characteristics of this structure were studied by images obtained by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The composition of the samples was investigated by Raman Spectroscopy. The electroanalytical properties of nanocomposite NiHCNFe/CNT were investigated by CV's in electrolytes with different concentrations of potassium. We also made CVs varying the potential scan rate, while keeping the electrolyte concentration constant. The influence of the CNT in the electroanalytical properties of NiHCNFe was investigated by comparing the voltammetric response of nanocomposites with those of NiHCNFe thin film. It is possible to see that for the same electrolyte concentration and scan rate, samples containing NiHCNFe/CNT/steel have greater sensitivity and stability in relation to NiHCNFe/steel thin film.

# Capítulo 1

## Introdução

O objetivo deste trabalho foi obter nanocompósitos de hexacianoferrato de níquel e nanotubos de carbono e estudar suas propriedades físico-químicas, visando a aplicação em sensores eletroquímicos baseados nestes nanocompósitos.

Sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a obtenção de informações de um dado sistema, como reconhecimento e concentração de uma espécie. A eficiência do sensor fica a cargo da sua capacidade de reconhecimento da espécie de interesse [1]. O que vai avaliar a qualidade deste tipo de sensor é a sua sensibilidade, estabilidade e seletividade em um dado meio.

Os metais hexacianoferratos têm sido amplamente aplicados na modificação eletroquímica das superfícies dos mais variados materiais de eletrodos. Os filmes obtidos possuem características eletroquímicas muito bem definidas tanto nos processos de oxidação-redução e propriedades de troca iônica quanto da intercalação de elementos [2] [3] [4]. O hexacianoferrato de níquel (NiHCNFe) tem a capacidade de intercalar em sua estrutura metais alcalinos. Sendo assim, o NiHCNFe pode apresentar elevada capacidade de detecção dos mesmos [5].

Nanotubos de carbono (CNT-*Carbon Nanotubes*) vêm sendo amplamente estudados devido a sua elevada condutividade térmica e elétrica, alta maleabilidade, resistência mecânica e área superficial elevada [6] [7]. Os filmes finos de nanotubos de carbono têm vasta aplicação tecnológica em catalisadores, formação de estruturas compostas para fabricação de dispositivos microeletrônicos, eletrodos

com grande área superficial para células combustíveis, sensores e biossensores, supercapacitores e demais aplicações [8].

Neste trabalho os nanocompósitos de hexacianoferrato de níquel e nanotubos de carbono foram preparados por meio de processos eletroquímicos. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para estudo da composição química da amostra foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. As propriedades eletroquímicas foram analisadas por meio da técnica de Voltametria Cíclica (CV- *Cyclic Voltametry*), assim como sua aplicação como sensor eletroquímico.

Nos capítulos a seguir serão discutidos desde a preparação do nanocompósito, em todas as suas etapas, os resultados observados em cada uma delas, até a caracterização e aplicação em sensor deste nanocompósito.

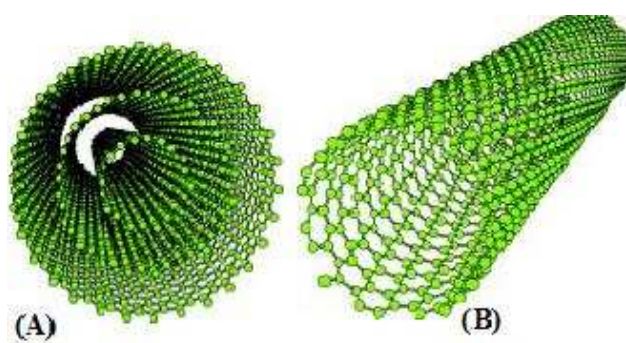
# Capítulo 2

## Revisão Teórica

As seções deste capítulo contêm uma descrição dos materiais estudados neste trabalho, suas propriedades e aplicações. Como também a base teórica das técnicas experimentais utilizadas para preparação dos nanocompósitos.

### 2.1- Nanotubos de Carbono (CNT- *Carbon Nanotubes*)

Os Nanotubos de Carbono são compostos de uma ou mais camadas monoatômicas de carbono na forma de tubos, cujas camadas possuem a estrutura com hibridização  $sp^2$  do grafeno. Esses nanotubos podem ser nomeados de acordo com seu número de tubos concêntricos, como ilustrado na figura 2.1. Vários tubos concêntricos, ou várias paredes são denominados nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT- *Multi-wall Carbon Nanotube*). Enquanto um único tubo é denominado nanotubo de carbono de paredes simples (SWCNT – *Single-wall Carbon Nanotube*) [7].



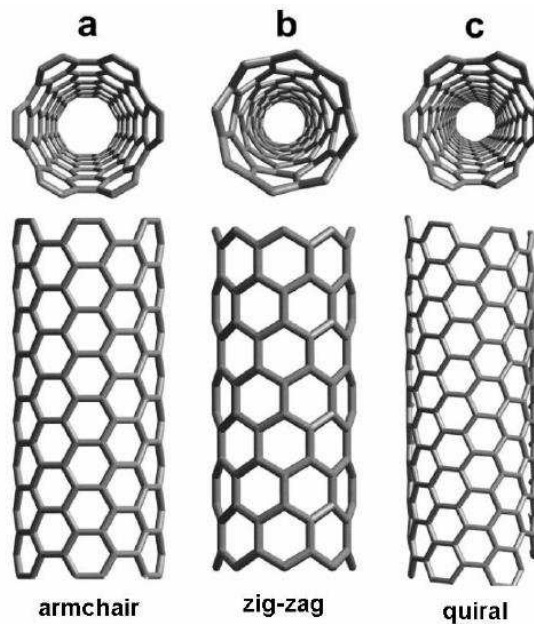
**Figura 2-1:** (A) MWCNT- Nanotubos de carbono de Paredes Múltiplas; (B) SWCNT- Nanotubos de carbono de paredes simples. Extraído de [9].

A estrutura em forma de tubo é invisível a olho nu, o que vemos ao olhar para um aglomerado de nanotubos de carbono é um pó semelhante a fuligem. Isso se dá devido à espessura nanométrica e comprimento micrométrico dos tubos.

Antes da descoberta dos nanotubos, uma importante forma elementar de carbono foi observada, chamada de fulereno. Sua descoberta se deu em 1985 por Rick Smalley e colaboradores [10]. Essas estruturas formam uma superfície curva, contendo anéis pentagonais ou hexagonais de carbono, estrutura semelhante a do grafeno. O grafite por sua vez, se comporta como condutor, já o fulereno se comporta como semicondutor [8].

Pouco tempo depois da descoberta do fulereno, Iijima, em 1991, comprova a existência de uma nova estrutura composta por átomos de carbono chamados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e posteriormente observou-se também CNT's de paredes simples (SWCNT). Iijima foi o primeiro a reconhecer os CNT's como estruturas helicoidais concêntricas em forma de tubo, compostas pela estrutura do grafeno [11]. Porém, ele confere a descoberta dos nanotubos de carbono a Bacon (1956), por uma pesquisa com fibras de carbono. Seu grupo de pesquisa vinha estudando a fusão do grafite sob altas temperaturas e pressão e, provavelmente, se deparou com nanotubos de carbono em suas amostras [8].

As propriedades elétricas dos nanotubos de carbono de paredes simples são fortemente influenciadas pela orientação da estrutura do grafeno em relação a direção do nanotubo, denominada quiralidade. Na figura 2.2 estão as formas geométricas que podem ser encontrados nos SWCNT's.



**Figura 2-2:** Estruturas geométricas dos SWCNT's: (a) nanotubos armchair; (b) nanotubos zig-zag; (c) nanotubo quiral. Extraído de [12]

Os nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto que os *zigzag* e *quiral* podem ser metálicos ou semicondutores [13]. No caso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), a quiralidade de cada parede é aleatória, portanto eles irão se comportar como metal. Os nanotubos utilizados neste trabalho foram MWCNT.

## 2.2- Síntese dos CNT's

Os métodos mais utilizados na produção dos CNT's são descarga por arco, ablação por laser e deposição química na fase de vapor (CVD-*Chemical Vapor Deposition*). Os nanotubos obtidos via deposição por arco apresentam diâmetro interno de cerca de 5 a 7 Å. Estes nanotubos possuem significativa impureza [14] [15].

Já os CNT's preparados pela técnica de ablação a laser apresentam menos impurezas. Tanto esta técnica quanto a deposição por arco elétrico produzem MWCNT e SWCNT e são baseadas na evaporação de átomos de carbono e na condensação desses átomos,

portanto, a obtenção dos CNT's ocorre em atmosfera controlada, e a temperatura usada é relativamente alta, em torno de 3000 a 4000°C [16].

Os CNT's utilizados neste trabalho foram sintetizados por meio da técnica de Deposição Química na Fase de Vapor (CVD- *Chemical Vapor Deposition*), produzidos pelo grupo de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A CVD acontece via termodecomposição ou pirólise de hidrocarbonetos leves, como metano, etileno, acetileno, etc. Essa técnica requer pressão controlada, fazendo uso de gases que não reagem quimicamente com os materiais usados [13]. A temperatura nesse tipo de procedimento é mais baixa que nos métodos apresentados anteriormente. Esta técnica é utilizada para produção de nanotubos em larga escala. Os nanotubos sintetizados desta possuem menos impurezas, porém, podem apresentar defeitos em sua estrutura [13].

## 2.3- Metais Hexacianometalatos

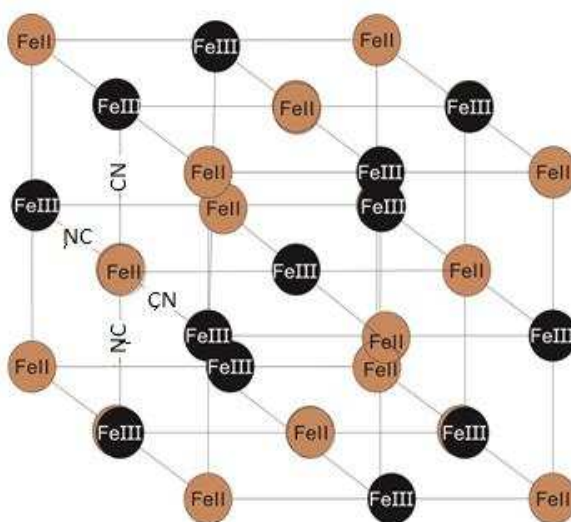
A descoberta dos metais hexacianoferratos se deu em 1704, com o descobrimento do Azul da Prússia (Prussian Blue) [17]. Porém, as primeiras aplicações e estudos mais aprofundados relacionados a esses metais se deram em meados de 1970, com a pesquisa na utilização deste material para modificação da superfície de eletrodos [18]. O que despertou o interesse da comunidade científica em estudar suas propriedades eletroanalíticas e eletrocromáticas [4].

Essa classe de materiais contém em sua estrutura pontes ciano (CN). De modo geral, pode-se propor uma formulação desses materiais como:  $M_T^A[M^B(CN_6)]_V \cdot H_2O$ , onde  $M^A$  e  $M^B$  são metais de transição [19]; os índices A e B estão relacionados à valência desses metais, e os índices T e V à estequiometria do complexo. Os metais hexacianoferratos pertencem a uma classe de materiais polinucleares inorgânicos [20].

Esses compostos possuem valência mista, ou seja, possuem elementos em mais de um estado de oxidação em uma mesma unidade molecular [19].

Esta valência mista é responsável pela coloração de vários minerais, dentre as pigmentações conhecidas, se destaca o Azul da Prússia. Este material é o mais conhecido dessa classe de compostos, denominado hexacianoferrato de ferro ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ), que possui na sua estrutura FeII e FeIII interligados por pontes de CN [21].

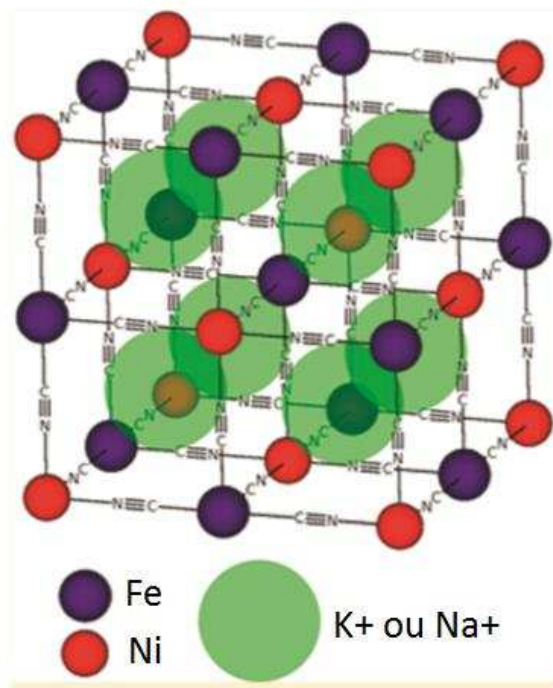
A figura 2.3 apresenta um esboço da estrutura cristalina deste material, onde cada átomo de FeII está ligado ao outro átomo de FeIII por seis pontes ciano, formando uma estrutura cúbica de fase centrada, onde, o átomo de FeII está ligado ao carbono, enquanto um átomo de FeIII está ligado ao nitrogênio.



**Figura 2-3:** Esquema da estrutura do Azul da Prússia (Hexacianoferrato de Ferro).

Os metais hexacianoferratos vêm sendo utilizados na tecnologia de armazenamento de carga [18], eletrônica molecular [22], desenvolvimento de sensores [23], dentre outras aplicações. O hexacianoferrato de níquel ( $NiHCNFe$ ) possui estrutura semelhante ao Azul da Prússia, diferindo apenas pela presença de átomos de Ni substituindo o FeIII. A estrutura do

Hexacianoferrato de níquel é formada por átomos de Fe e Ni nos vértices do cubo, ligados por pontes CN, onde, cada átomo de Fe é ligado a um carbono, assim como os átomos de Ni estão ligados ao nitrogênio, e também, intercalado em sua estrutura, um metal alcalino, ilustrado na figura 2.4.



**Figura 2-4:** Esquema da estrutura do hexacianoferrato de níquel. Extraído de [24]

O NiHCNFe apresenta propriedades atrativas nas reações de oxidação-redução, relacionadas à eletroatividade deste material, como a capacidade de sorver cátions de determinados eletrólitos, tendo assim elevada sensibilidade na presença de metais alcalinos [5].

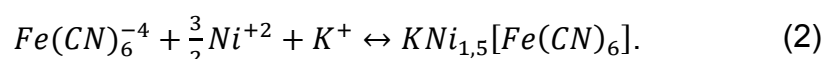
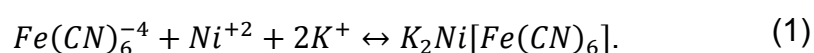
O hexacianoferrato de níquel pode ser formado com estruturas diferentes, dependendo do método de preparação do filme. Com isso, as propriedades eletroquímicas dos filmes contendo NiHCNFe podem ser afetadas, apesar de não se saber muito a respeito [5].

Podem-se obter filmes finos de hexacianoferrato de níquel através da eletrodeposição ou voltametria cíclica [5] [25]. Por meio da técnica de eletrodeposição ocorre oxidação de uma camada de níquel na presença

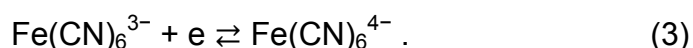
de hexacianoferrato, sobre um substrato inerte ao eletrólito usado, mantendo o potencial de deposição constante. Enquanto na voltametria cíclica o processo de derivação do níquel em hexacianoferrato de níquel se dá a partir da oxidação de níquel na presença de ânions de ferrocianeto ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ),

Neste trabalho, para preparação do nanocompósito, utilizamos o método de voltametria cíclica na derivação de níquel em NiHCNFe. O eletrólito usado nessa derivação deve possuir íons de Ni, Ferrocianeto e algum composto que libere íons de um metal alcalino durante a reação química. Então, depois de formado o NiHCNFe possui no interior da sua estrutura o metal alcalino usado. No eletrólito preparado neste trabalho, usou-se  $\text{KNO}_3$ , que libera íons de  $\text{K}^+$  que podem estar intercalados na estrutura do NiHCNFe.

Predominantemente, no procedimento usado neste trabalho para a formação do hexacianoferrato, aparecem duas formas de NiHCNFe, são elas  $\text{KNi}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  e  $\text{Ni}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ . Estas duas formas aparecem devido aos diferentes estados de oxidação do níquel. Abaixo as reações químicas que ocorrem durante a derivação de Ni [5] [26]:

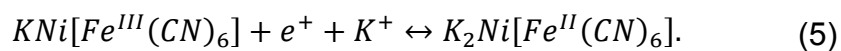
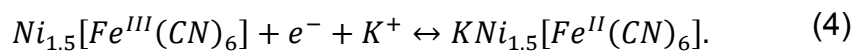


Dois pares de picos de corrente são obtidos em voltametrias cíclicas realizadas para formação do NiHCNFe, devido a troca de elétrons entre eletrodo e eletrólito. Os picos anódicos, que aparecem para potenciais mais elevados, estão associados a oxidação do níquel, enquanto os picos catódicos estão associados a redução dos íons de Ferrocianeto de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  para  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , dada pela equação (3) abaixo [27]:



Em voltametrias cíclicas realizadas nas amostras contendo NiHCNFe imersas no eletrólito contendo íons de  $\text{K}^+$  é possível observar a presença de dois picos de corrente tanto anódicos quanto catódicos. Isso

se deve as duas formas predominantes do NiHCNFe e a intercalação de potássio na estrutura do hexacianoferrato. Abaixo estão as reações envolvidas nesse processo [5] [28]:



Portanto, essas voltametrias realizadas podem ser utilizadas tanto para evidenciar a formação do NiHCNFe, quanto para avaliar sua sensibilidade à presença de potássio.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

### 3.1-Deposição Eletroforética

A preparação dos filmes de Nanotubos de Carbono se deu por meio da deposição eletroforética, muito utilizada em processos cerâmicos na produção de camadas. Esta técnica pode ser usada para deposição de partículas sólidas de até 30 micrometros suspensas em um solvente [29]. A célula para deposição eletroforética contém dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho no qual será formado o depósito e o contra-eletrodo, que deve ser inerte a suspensão usada, como esquematizado na figura 3.1.

Os eletrodos são posicionados um paralelo ao outro, em um recipiente contendo a suspensão; o conjunto, formado por suspensão, eletrodos e recipiente é chamado célula eletroforética.

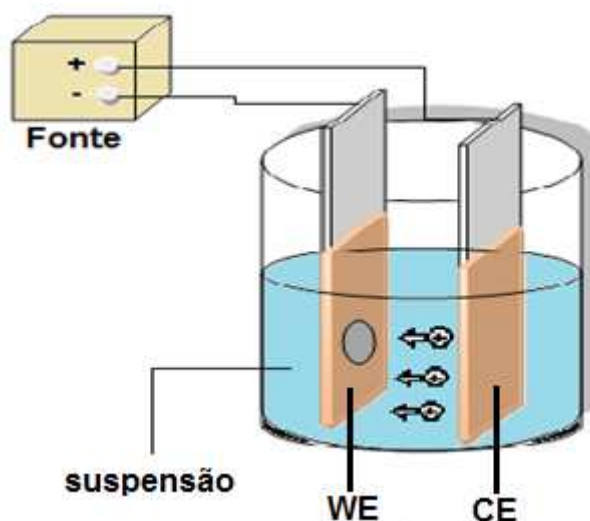


Figura 3-1: Célula eletroforética conectada a uma fonte de tensão.

A deposição ocorre quando na presença de um campo elétrico, partículas suspensas e eletricamente carregadas são arrastadas até o

eletrodo de trabalho. O campo elétrico é gerado por uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo. Estas partículas se agregam sobre o substrato formando uma camada fina. No caso dos nanotubos de carbono forma-se uma malha, que permite a penetração de íons entre os nanotubos.

Aspectos morfológicos do filme, como espessura e homogeneidade podem ser controlados através da variação do tempo de deposição e da diferença de potencial aplicada [29] [30].

Esta técnica possui vantagens como: a composição do depósito pré-estabelecida, pouca restrição para escolha do substrato, baixo custo e simplicidade da aparelhagem usada, em comparação com as demais técnicas de crescimento [29].

### **3.2- Técnicas Eletroquímicas**

A eletroquímica estuda a relação de fenômenos elétricos e químicos [31]. Em uma interface eletroquímica, são estudados os fatores que influenciam no transporte de carga entre duas faces. Processos eletroquímicos onde ocorre troca de carga na interface eletrodo/eletrólito são ditos faradáicos, enquanto processos não faradáicos não envolvem transferência de elétrons, ocorrendo acúmulo de cargas nessa interface.

No eletrodo o transporte de cargas se dá através da movimentação de elétrons e buracos, no eletrólito, esse fenômeno se dá através do movimento de íons.

O campo de atuação da eletroquímica abrange uma grande variedade de fenômenos distintos, dentre eles, por exemplo, eletrodeposição, corrosão, estudo de dispositivos como sensores eletroanalíticos, baterias e células a combustível, etc. [31].

Neste trabalho foram usadas duas técnicas eletroquímicas, que serão detalhadas a seguir, essas técnicas foram: a técnica de

eletrodeposição potencioestática a partir da cronoamperometria e a voltametria cíclica (*Cyclic Voltametry- CV*).

### 3.2.1- Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica eletroquímica usada na produção de depósitos de material sólido na superfície de um substrato, sejam eles condutores ou semicondutores.

O aparato experimental usado na eletrodeposição é formado por uma célula eletroquímica contendo três eletrodos conectados a um potenciostato e o eletrólito, contendo íons do material a ser depositado. A célula eletroquímica é composta por um eletrodo de trabalho (*Working Electrode-WE*), onde acontece as reações de interesse, o contra-eletrodo (*Counter Electrode- CE*), feito de um material inerte à solução, geralmente platina, usado para fechar o circuito e um terceiro eletrodo, chamado eletrodo de referência (*Reference Electrode-RE*). O potencial do eletrodo de trabalho é monitorado usando como referência o RE. O sistema, composto por eletrodos e eletrólito formam a célula eletroquímica, mostrada na figura 3.2.

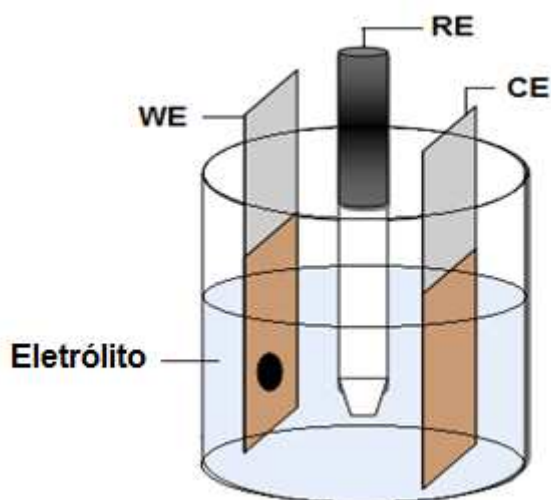
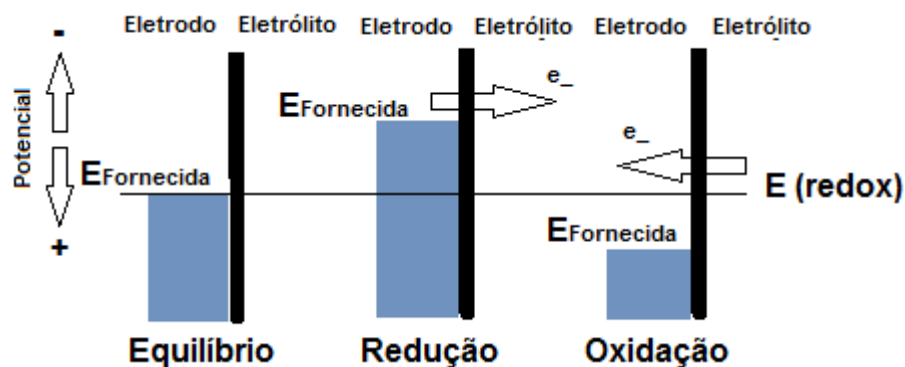


Figura 3-2: Célula usada na deposição eletroquímica

Para a realização das medidas elétricas envolvidas no processo eletroquímico utilizamos um potenciostato. Este equipamento, dentre outras funções, atua como fonte de corrente, aplicando a corrente entre o WE e o CE, e também monitora a diferença de potencial entre o WE e o RE.

O mecanismo de troca de elétrons numa interface eletrodo/eletrólito acontece da seguinte maneira: quando um potencial mais negativo, é aplicado ao WE, doa-se energia aos elétrons presentes no WE. Dependendo do aumento dessa energia, o WE pode vir a doar elétrons para o eletrólito [32]. Se o material presente no eletrodo cede cargas para o eletrólito, dizemos que o processo é catódico e então os íons do eletrólito sofrem redução, e a corrente envolvida é denominada corrente de redução.



**Figura 3-3:** Esquema da transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito variando o potencial. O potencial aplicado altera o nível de energia dos estados ocupados ( $E_{\text{fornecida}}$ ).

Em contrapartida, se for aplicado ao WE um potencial mais positivo, os elétrons presentes no eletrólito tendem a migrar para o WE, gerando assim uma corrente de oxidação, dizemos então, que a reação é anódica, onde os íons do eletrólito sofrem oxidação [32]. A figura 3.3 esquematiza as reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

A eletrodeposição acontece quando há formação de material sólido no WE, que ocorre a partir das reações de oxidação e redução dos íons presentes no eletrólito. São três os mecanismos envolvidos no eletrólito, sendo estes a difusão, migração e convecção.

A difusão acontece devido ao gradiente de concentração de íons no eletrólito. A migração é o mecanismo de movimentação de íons devido ao campo elétrico aplicado entre o CE e o WE. A convecção está relacionada ao gradiente da densidade de íons e portanto, possui relação com a concentração de íons no eletrólito e a variação da temperatura [33].

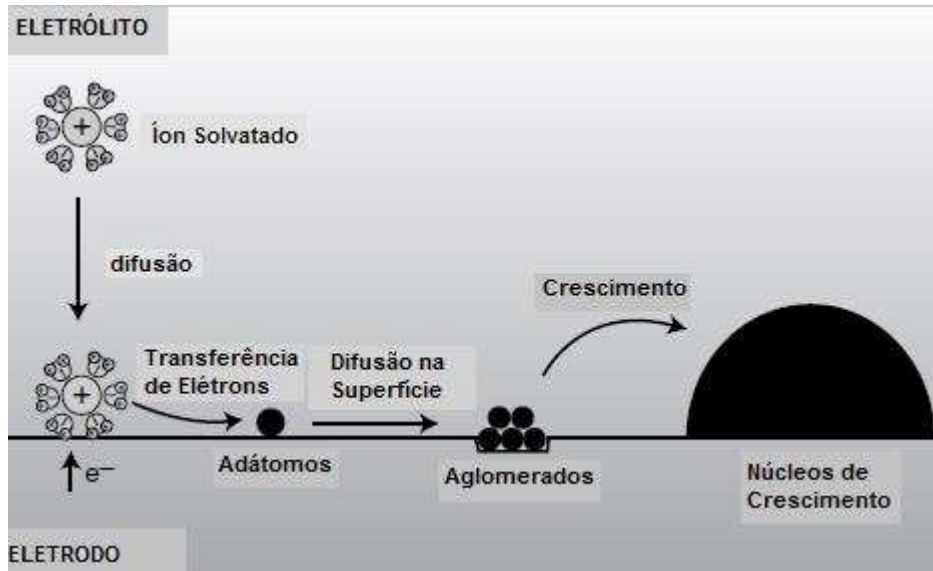


Figura 3-4: Mecanismo de formação do depósito na superfície do eletrólito. adaptado de [33].

O depósito é formado quando íons solvatados (íons do material de interesse envoltos com moléculas de água) se aproximam por difusão do eletrodo de trabalho. Estes íons são adsorvidos pelo eletrodo, perdendo a camada de solvatação. Então acontece uma reação de transferência de elétrons entre eletrodo e eletrólito, onde o íon se torna um adátomo. Estes adátomos se difundem na superfície do eletrodo até as regiões de menor energia, que podem ser regiões de defeitos cristalinos ou impurezas, por exemplo, formando aglomerados que posteriormente formam os núcleos de crescimento, como ilustra a figura 3.4 [33].

### 3.2.2- Voltametria Cíclica (Cyclic Voltametry- CV)

As técnicas de voltametria consistem basicamente em aplicar uma diferença de potencial a uma taxa de varredura constante, durante um intervalo de tempo, e medir a corrente resultante em função do potencial. Especificamente, na voltametria cíclica, aplica-se uma diferença de potencial variável no tempo que possui um comportamento cíclico, ou seja, que sai de um determinado valor e retorna a esse valor depois de algum tempo, como ilustrado no gráfico da figura 3.5.

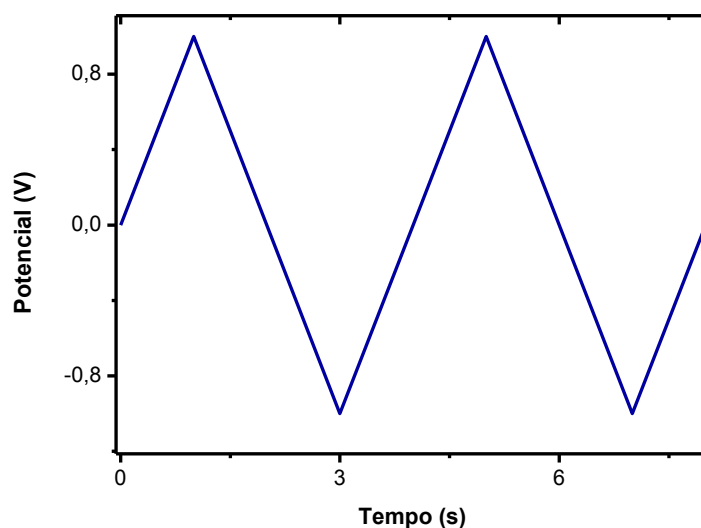


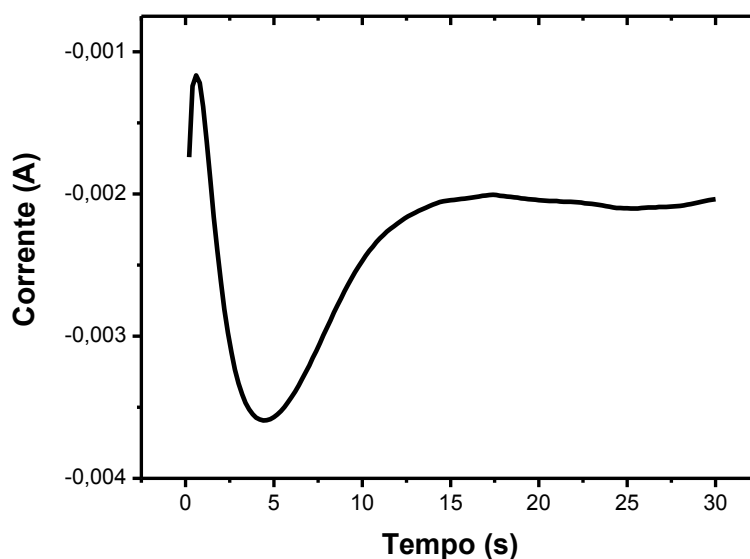
Figura 3-5: Comportamento do potencial variando no tempo em uma voltametria cíclica

Para estudar o potencial no eletrodo de trabalho durante a realização das CV's também utilizamos uma célula contendo três eletrodos. Através dessas CV's obtemos um gráfico da corrente em função do potencial, denominado voltamograma. Por meio destes voltamogramas é possível fazer uma análise sobre as reações de oxidação que acontecem no eletrodo de trabalho e também obter informações sobre a transferência de elétrons que acontece na interface eletrodo/eletrólito.

### 3.2.3- Deposição Potenciostática

Na deposição potenciostática, mantemos o potencial fixo entre os eletrodos de referência e de trabalho e monitoramos a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A medida da corrente em função tempo gera um gráfico chamado transiente de corrente.

A figura 3.6 apresenta um transiente de corrente típico para um processo de deposição. Este gráfico foi obtido num experimento para deposição de níquel em nanotubos de carbono, que é uma das etapas deste trabalho.



**Figura 3-6:** Comportamento da corrente em função do tempo durante a deposição de Ni em CNT/aço inox. Eletrodeposição limitada por quantidade de carga em -0,5 C; potencial aplicado de -1,5 V.

Através do transiente de corrente, é possível calcular a quantidade de carga que atravessa a interface eletrodo/eletrólito no processo de deposição, obtida através das equações (6) e (7).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (6)$$

$$Q = \int_{t_0}^{t_f} I. dt. \quad (7)$$

Note que através da área abaixo da curva do transiente de corrente obtemos a quantidade de carga mencionada acima.

O pico presente no transiente de corrente é denominado pico de nucleação, que se deve ao fato da elevada quantidade de íons na proximidade do WE no início do processo de deposição. Além disso, durante a formação dos primeiros núcleos no substrato ocorre um aumento da área eletroativa para transferência de elétrons [33]. Com o passar do tempo, os íons próximos à superfície do eletrodo são consumidos e também a área eletroativa diminui, então a taxa em que acontecem as reações diminui, isso reflete na diminuição, em módulo, da corrente até um valor estável.

O método adotado para deposição do níquel é denominado Cronocoulometria potencioestática, que tem como característica o controle do potencial e da quantidade de carga no processo de deposição.

# Capítulo 4

## Metodologia

Este capítulo se trata da metodologia adotada para preparação do nanocompósito NiHCNFe/CNT. Esse nanocompósito foi preparado por meio de três etapas, que serão descritas a seguir. Também serão apresentados os parâmetros utilizados para realização das voltametrias cíclicas utilizadas para caracterizar eletroquimicamente este material e estudar sua aplicação em sensor eletroquímico.

### 4.1-Preparação de filmes de CNT em Aço inox

Todo processo de deposição eletroforética (EPD-*electrophoretic deposition*) de filmes finos de nanotubos de carbono foi desenvolvida, e já é uma técnica bem estabelecida pelo grupo do Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) do Departamento de Física da UFV [13] [14] [15].

Para preparação dos filmes de CNT, primeiramente é necessário preparar uma suspensão com 0,4 mg/ml de nanotubos de carbono em dimetilformamida (DMF). O solvente orgânico é utilizado devido ao carácter hidrofóbico dos nanotubos de carbono. Para melhor dispersão desses nanotubos nesta suspensão é adicionado aproximadamente 1 ml de álcool polivinílico (PVA) a uma concentração de 0,5%. Com a função de conferir carga aos nanotubos adicionamos iodo à suspensão, cuja concentração é de 1 mg/ml.

A célula eletroforética é composta por um béquer pequeno de 50 ml, com duas lâminas de vidro fixadas paralelamente uma a outra, usando cola de silicone. Esta cola é escolhida por não reagir quimicamente com nenhum dos componentes da suspensão usada. Com ela preencheu-se o espaço entre as lâminas e as paredes do béquer; com isso, a distância entre os eletrodos manteve-se fixa em todos os experimentos.

O eletrodo de trabalho usado, ilustrado na figura 4.1, é formado por uma haste de aço inox, onde é afixado o substrato, recoberta com uma fita adesiva de tecido de *Teflon*<sup>®</sup>, que não reage quimicamente com a suspensão; deixando apenas a área onde ocorre o depósito exposta. Para fazer contato elétrico entre o substrato e o eletrodo usou-se uma cola a base de prata.



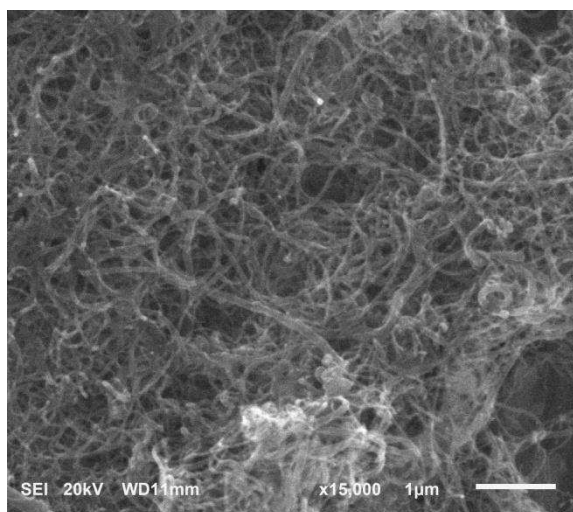
**Figura 4-1:** Esquema do eletrodo de trabalho.

O contra-eletrodo tem como função fechar o circuito, e precisa ser inerte aos componentes da suspensão, para este trabalho, foi usado um eletrodo de grafite.

Durante o processo de deposição ocorre a formação de bolhas de gás na suspensão, essas bolhas são devido ao intenso potencial aplicado entre os eletrodos, causando a eletrólise do solvente. As bolhas, por sua vez, bloqueiam a deposição, tornando os filmes pouco homogêneos. Para amenizar esse problema o grupo do LESPA desenvolveu uma técnica de EPD pulsada, que consiste em aplicar pulsos de potencial entre os eletrodos [13] [15]. O intervalo de tempo entre os pulsos de potencial possibilita que as bolhas se desfaçam.

Neste trabalho os filmes de CNT/aço inox foram preparados utilizando os seguintes parâmetros: potencial aplicado de 100 V; com 25 pulsos de intervalo de duração de 0,75 s e intervalo entre cada pulso de 10s. A quantidade de material depositado possui relação com o número de pulsos, sendo que quanto maior a quantidade de pulsos, maior quantidade de material depositado, para obter filmes de CNT com aproximadamente mesma quantidade de material depositado, foram fixados os parâmetros acima.

Na figura 4.2 é apresentada uma imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um filme de CNT/aço típico, preparados com os parâmetros descritos acima.



**Figura 4-2:** Imagens obtidas via MEV Filme de CNT/aço inox, preparados pela técnica de EPD.

## 4.2- Deposição de Níquel em CNT

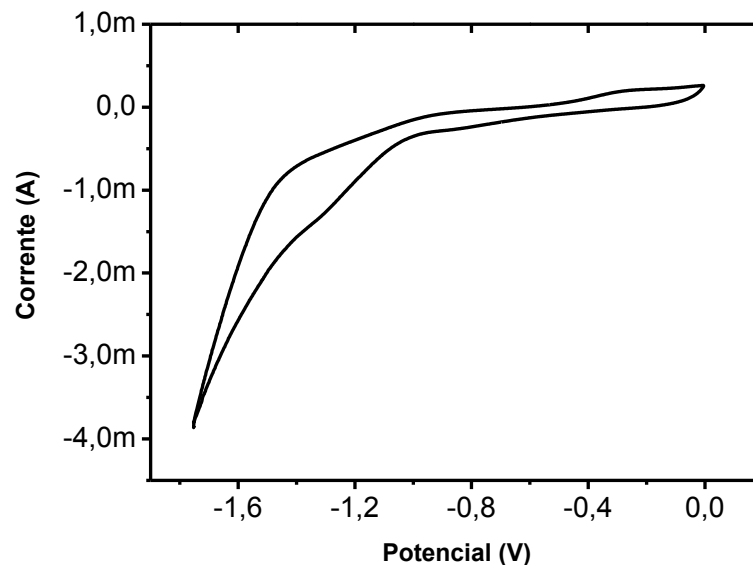
A segunda etapa para obtenção do nanocompósito NiHCNFe/CNT é a eletrodeposição de Ni nos nanotubos de carbono, esta técnica também já está estabelecida pelo Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) do Departamento de Física da UFV, desenvolvida no doutorado pela estudante Juliana R. Franco [34]. Para a deposição, é preciso preparar uma solução que contém cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) e perclorato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ClO}_4$ ), diluídos em dimetilformamida (DMF) com as concentrações especificadas na tabela I [34], abaixo. A escolha do solvente orgânico é devido a característica hidrofóbica dos nanotubos de carbono.

Na célula eletroquímica usamos um contra-eletródo de platina, eletródo de referência de Ag/AgCl e o eletródo de trabalho já contendo o filme fino de CNT.

Reagentes	Concentração (M)
NiCl <sub>2</sub>	0,1
Na <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	0,5

**Tabela I:** Reagentes e concentrações usadas na solução para deposição de Ni em CNT.

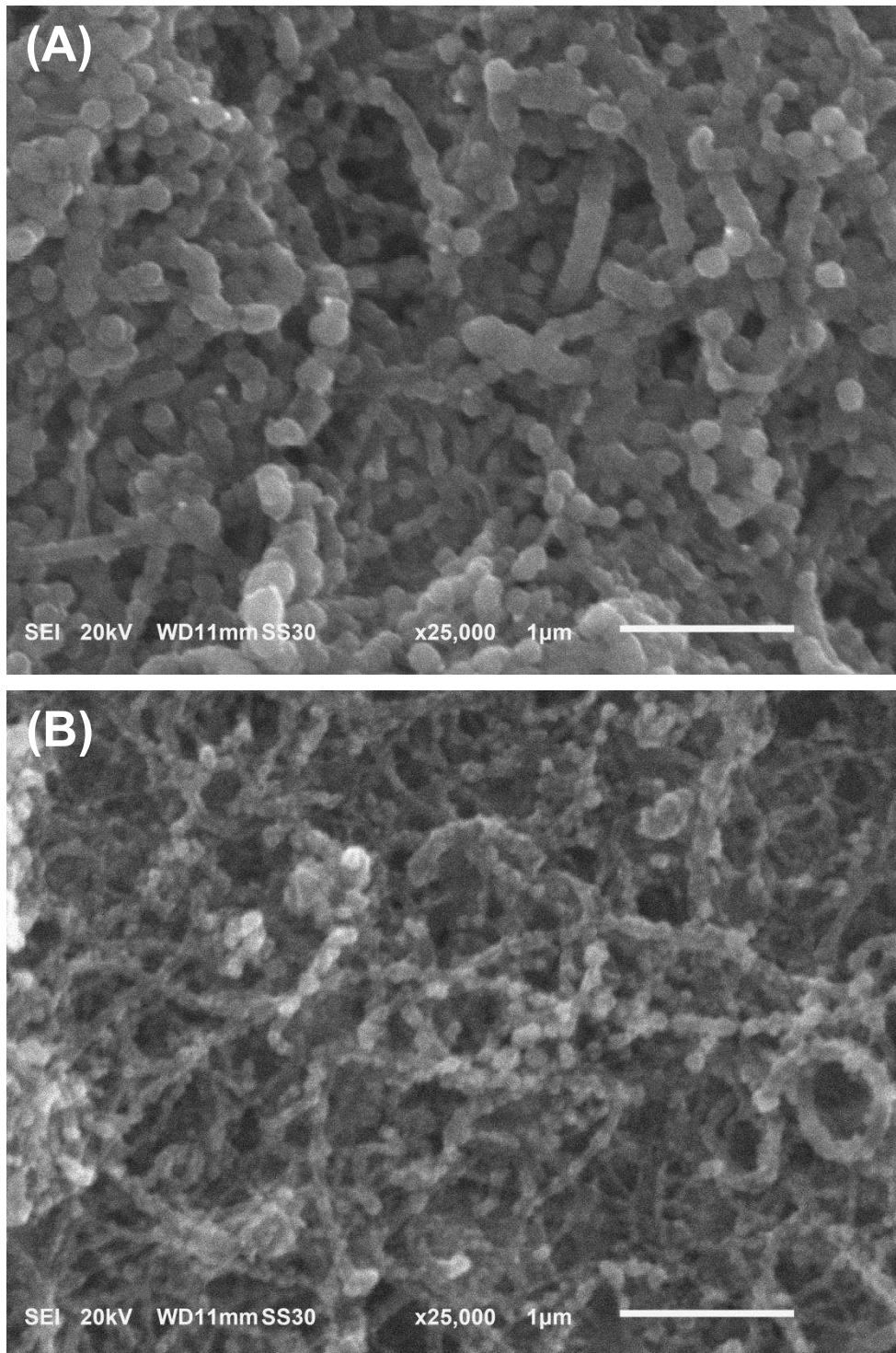
A escolha do potencial para deposição se deu por meio da análise dos voltamogramas realizados nesta solução usada para deposição de Ni nos filmes de CNT/aço. A CV foi realizada numa faixa de potencial de -1,8 a 0 V, cuja taxa de varredura do potencial é de 30 mV/s. O voltamograma obtido se assemelha ao do gráfico da figura 4.3.



**Figura 4-3:** CV de um filme de nanotubos de carbono em uma solução orgânica contendo perclorato de potássio e cloreto de Níquel.

Por meio do voltamograma é possível observar que há uma faixa do potencial em que a corrente aumenta em módulo mais rapidamente. Esse aumento abrupto da corrente é devido às reações de oxidação e redução que acontecem na interface eletrodo-solução, porém, não é possível observar o pico de redução nessa faixa, para escolha do potencial de deposição. A ausência do pico de redução se deve a reação de evolução de hidrogênio.

O potencial escolhido foi de  $-1,5\text{ V}$ , porém é possível observar um disparo na corrente por volta de  $-1,3\text{ V}$ . Tomamos o valor de  $-1,5\text{ V}$ , pois, o depósito formado utilizando este potencial aplicado apresenta características bastante satisfatórias. Abaixo, na figura 4.4, estão imagens obtida via microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos filmes de Ni/CNT/aço inox, nestas imagens é possível observar as partículas de Ni depositados na superfície dos nanotubos.



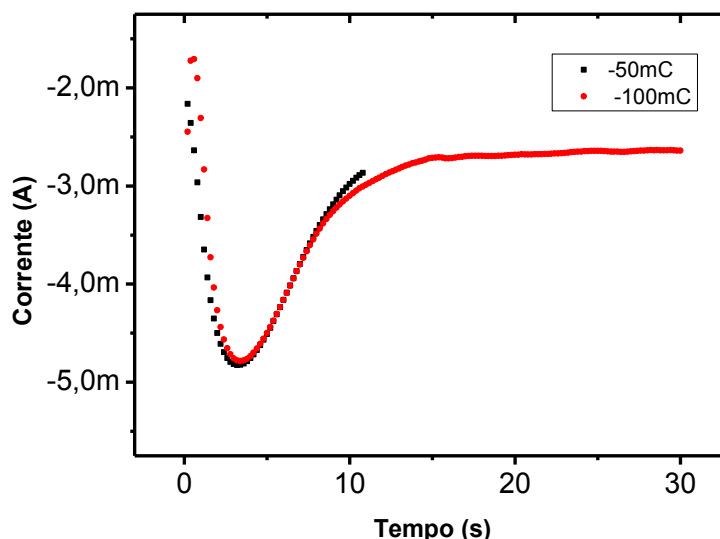
**Figura 4-4:** Imagem de MEV de uma amostras de Ni/CNT/aço inox, com (A) -100 mC de limite de carga usada na deposição de Ni e (B) -50 mC de limite de carga usada na deposição de Ni.

A técnica utilizada para a deposição de níquel (Cronocoulometria Potenciostática) permite controlar a quantidade de carga que atravessa a

interface eletrodo/eletrólito no processo de deposição, e esta quantidade de carga é proporcional a quantidade de material depositado. Neste trabalho, as amostras foram preparadas com limites de carga de -50 mC e -100 mC. No decorrer do texto, a quantidade de carga usada na deposição será definida como  $Q_L$ .

Podemos observar nas imagens de MEV da Figura 4.4 que para amostras preparadas com  $Q_L = -50$  mC temos partículas menores de Ni depositadas nos CNT, já para o caso das amostras com  $Q_L = -100$  mC temos partículas maiores e também uma maior quantidade de material depositado.

A figura 4.5 mostra transientes de correntes típicos obtidos durante a deposição de Ni em CNT.



**Figura 4-5:** Transiente de corrente em função do tempo durante a deposição de Níquel em CNT.

### 4.3- Preparação do nanocompósito de NiHCNFe/CNT

A última etapa para a preparação do nanocompósito de NiHCNFe/CNT consiste no processo de modificação do eletrodo composto por Ni/CNT/Aço inox em NiHCNFe/CNT/aço inox, esse processo pode ser chamado de derivação de Ni em NiHCNFe.

Essa modificação se dá eletroquimicamente, através de voltametrias cíclicas. Esta técnica foi utilizada pois, para formar a camada de depósito, era necessária uma varredura no potencial de forma que tivéssemos uma reação de oxidação e redução. Durante a reação de oxidação íons de níquel são arrancadas do eletrodo, reagindo com o eletrólito, produzindo assim hexacianoferrato de níquel que é depositado no substrato, quando o eletrodo sofre redução [8].

Para transformar o níquel depositado nos filmes de CNT, preparamos um eletrólito contendo nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) e sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ), diluídos em água destilada e deionizada. As concentrações utilizadas de cada reagente estão na Tabela II abaixo [35].

Reagentes	Concentração (mM)
$\text{KNO}_3$	500
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1
$\text{NiSO}_4$	1

**Tabela II:** Reagentes e concentrações usadas na preparação do eletrólito para derivação de Ni em NiHCNFe.

Preparado o eletrólito, deixamos a solução deaerar (para remover o oxigênio diluído) por 20 minutos. Para evitar que o eletrólito precipite durante o depósito, agitamos a solução lentamente, com a ajuda de um agitador magnético. Foram usados também um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência, composto por Ag/AgCl, juntamente com o eletrodo de trabalho de Ni/CNT e o eletrólito para compor a célula eletroquímica.

Foram realizadas voltametrias cíclicas na faixa de -0,1 a 1 V. A taxa de varredura usada foi de 100 mV/s. A quantidade de níquel transformado em hexacianoferrato de níquel, ou a quantidade de material

depositado, depende da quantidade de ciclos utilizados nas voltametrias para derivação, como será verificado nas seções de resultados.

#### **4.4-Voltametria em Eletrólito Contendo Íons de $K^+$**

Hexacianoferrato de níquel possui sensibilidade na presença de metais alcalinos. Portanto, para averiguar se realmente está sendo depositado este material nos filmes de CNT em aço inox, usamos um eletrólito preparado com 0.1 M de  $KNO_3$  diluído em água.

Através das voltametrias cíclicas realizadas na mesma faixa de potencial usada para depósito, de -0.1 a 1 V; foi possível observar que quando a amostra possui hexacianoferrato de níquel ela reage com o eletrólito, e então podemos observar no voltamograma picos de corrente anódicos e catódicos. Esses picos estão associados as reações mostradas nas equações (4) e (5) da seção 2.3.

Neste trabalho também será apresentado resultados das voltametrias realizadas com diferentes taxas de varredura e concentrações de  $KNO_3$ ; mostrando como se comporta a corrente e o potencial enquanto diminuimos a concentração do eletrólito.

# Capítulo 5

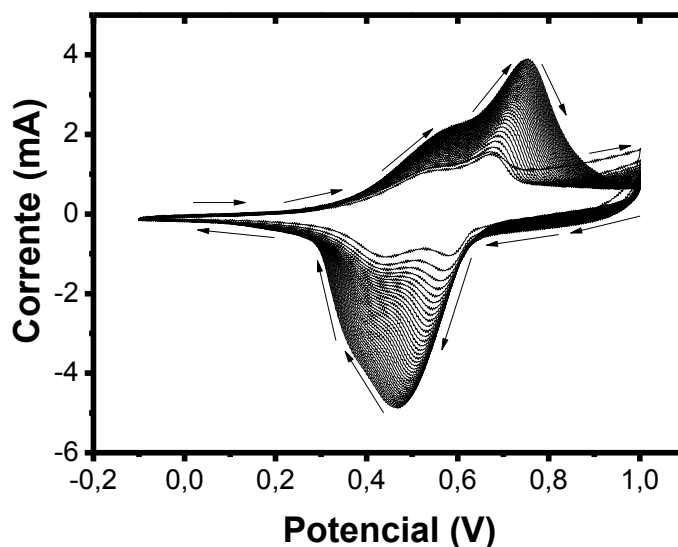
## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos neste trabalho são sobre o método de preparação dos eletrodos formados pelo nanocompósito de NiHCNFe/CNT, bem como caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural desses eletrodos.

### 5.1- Processo de Derivação de Níquel em Hexacianoferrato de Níquel

Nas voltametrias cíclicas realizadas para derivação de níquel em hexacianoferrato de níquel podemos observar um aumento na intensidade dos picos de corrente. Este aumento se dá pois a cada ciclo uma quantidade maior de Ni é transformada em NiHCNFe crescendo sobre a superfície dos nanotubos de carbono. Quanto maior a quantidade de hexacianoferrato de níquel, maior quantidade de potássio é intercalada na estrutura, o que acarreta no aumento dessa intensidade dos picos de corrente.

A figura 5.1 mostra uma voltametria cíclica realizada com 40 ciclos, obtida durante o processo de derivação do Níquel em NiHCNFe, as setas no gráfico indicam o sentido da varredura do potencial. Nessa voltametria observa-se o aumento na corrente de pico e o afastamento dos picos de corrente anódico e catódico.

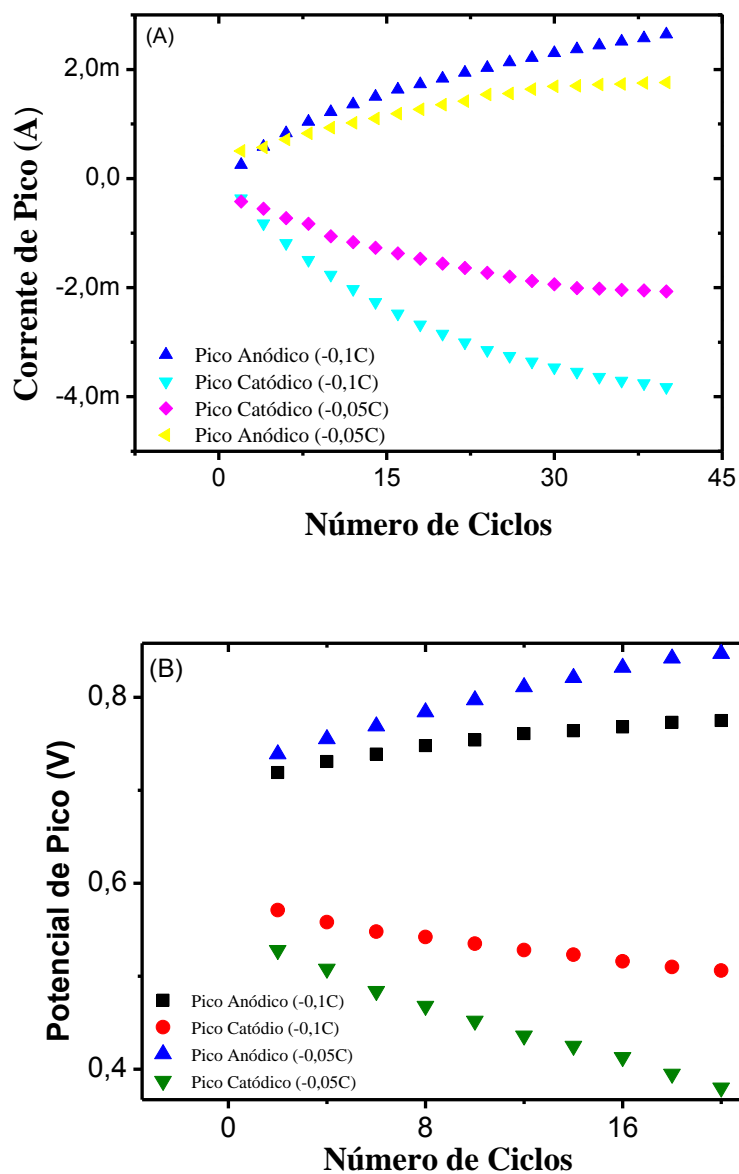


**Figura 5-1:** Gráfico da CV realizada para formação do NiHCNFe/CNT, inicialmente com  $Q_L = -0,1$  C usada na deposição do Ni, 40 ciclos na CV. Solução aquosa contendo 0,5 M de  $KNO_3$ , 1mM de  $K_3Fe(CN)_6$  e 1mM  $NiSO_4$ .

Durante a derivação é possível notar também a presença de dois pares de picos anódicos e catódicos. O par de pico anódico está associado ao processo de oxidação de níquel, assim como o par de pico catódico tem relação com a redução do ferrocianeto para formação do hexacianoferrato, dado pela equação (3). A formação de dois pares de picos é uma evidência da formação das duas formas do hexacianoferrato que aparecem predominantemente quando utilizamos este método de preparação das amostras, e cujas reações químicas estão descritas nas equações (1) e (2) [5].

A medida que aumenta-se o número de ciclos durante as CV's no processo de derivação, observa-se também que a corrente de pico tende a saturação, enquanto os potenciais dos picos anódicos e catódicos aumentam. Essa saturação na corrente acontece para valores mais elevados do número de ciclos. No caso de compostos preparados a partir de depósitos de Ni com  $Q_L = -0,05$  C, a saturação ocorre por volta de 20 a 30 ciclos, já para o caso dos compostos preparados com  $Q_L = -0,1$  C, essa saturação é um pouco mais tardia, observada a partir de 40 ciclos. O

gráfico da figura 5.2 traz o comportamento da corrente e do potencial do pico mais intenso tanto catódico quanto anódico em função do número de ciclos, para amostras preparadas usando  $Q_L = -0,1$  e  $-0,05$  C na deposição de Ni no decorrer dos ciclos.

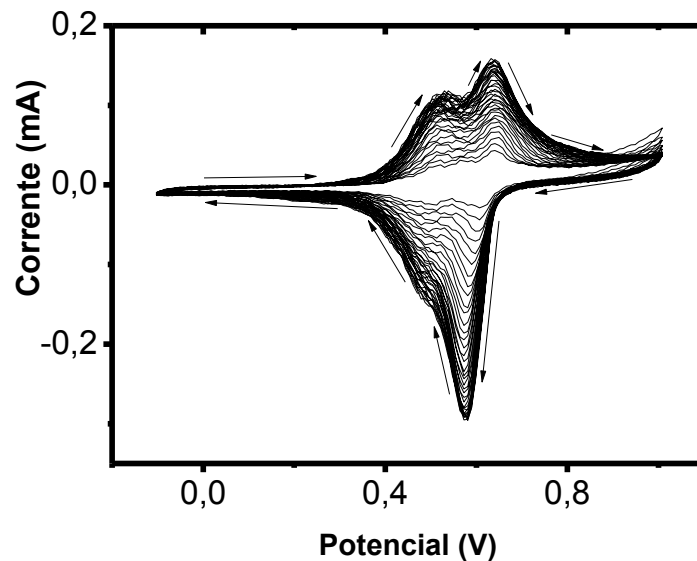


**Figura 5-2:** Gráficos obtidos por meio da CV utilizada no processo de derivação de Ni/CNT em NiHCNFe/CNT, em solução aquosa contendo 0,5M de  $KNO_3$ , 1mM de  $K_3Fe(CN)_6$  e 1mM  $NiSO_4$ : (A) Corrente de pico em função do número de ciclos para amostras preparadas limitando em  $-0,05C$  e  $-0,1C$  a quantidade de carga na deposição de Ni em CNT, (B) Potencial de pico em função do número de ciclos para amostras preparadas com  $Q_L = -0,05$  e  $-0,1C$  na deposição de Ni.

A saturação na corrente de pico acontece pois, durante a derivação, forma-se uma camada fina de NiHCNFe que recobre os núcleos de Ni depositados na superfície dos nanotubos de carbono. Portanto, quanto maior o número de ciclos mais espessa essa camada, que dificulta as reações entre o eletrólito e as partículas de níquel depositadas nos CNT's para a formação do NiHCNFe, chegando a tal ponto que as reações envolvidas estarão associadas apenas a intercalação e retirada de potássio na estrutura do hexacianoferrato.

É possível notar que a corrente de pico satura para um maior número de ciclos usados nas voltametrias para derivação de Ni em NiHCNFe, e essa saturação ocorre para amostras preparadas com  $Q_L = -0,05$  C em um número de ciclos menor do que para o caso de amostras preparadas com  $Q_L = -0,1$  C. Isso acontece pois, para uma maior quantidade de carga, temos partículas de Ni maiores e uma maior quantidade de partículas, o que acarreta numa área maior para formação do hexacianoferrato de níquel, por isso a corrente observada para o processo de derivação para o caso de  $Q_L = -0,1$  C é mais intensa e a saturação na corrente de pico é mais tardia.

Já o afastamento entre os picos de corrente acontece apenas para o caso da derivação para formação do nanocompósito NiHCNFe/CNT, no caso da formação do filme fino de NiHCNFe, como mostrado na figura 5.3, não é possível observar esse afastamento. Este gráfico da figura 5.3 foi obtido durante a derivação de Ni em NiHCNFe na preparação dos filmes finos desse material, a partir deste gráfico podemos notar que os picos de potencial não possuem o significativo deslocamento observado no caso da formação dos nanocompósitos. Para descartar a possibilidade de ser um efeito do substrato usado para preparação das amostras, tanto o nanocompósito quanto o filme fino foram preparados sobre aço inox.

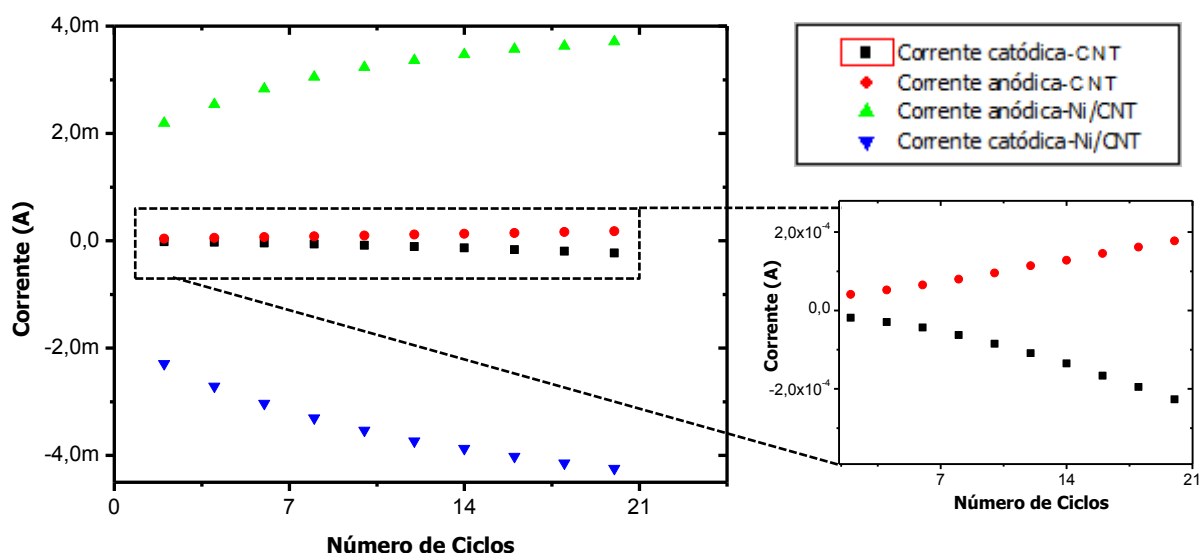


**Figura 5-3:** Voltamograma das CV's para formação do filme fino de NiHCNFe/aço inox em solução aquosa contendo 0,5M de  $\text{KNO}_3$ , 1mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e 1mM  $\text{NiSO}_4$ .

A explicação para o afastamento dos picos de corrente vem do fato dos eletrodos de nanotubos de carbono possuir maior resistência do que os eletrodos de níquel, para compensar um aumento na resistência do eletrodo, o potencial aumenta a medida que a corrente aumenta. Este fato pode ser observado também comparando o comportamento do potencial de pico, para o caso da derivação a partir de amostras preparadas inicialmente com  $QL=-0,05C$  e  $QL=-0,1C$ , pois uma maior quantidade de partículas de níquel depositadas nos nanotubos de carbono acarreta numa diminuição da resistência do eletrodo, por isso observamos no gráfico da figura 5-2 (B) um aumento no potencial do pico maior para amostras preparadas com uma menor quantidade de carga na deposição de níquel.

O eletrólito usado na derivação de Ni em NiHCNFe possui íons de níquel em sua composição. Portanto, pode-se inferir que a segunda etapa para a preparação deste nanocompósito, que consiste na eletrodeposição de Ni nos CNT's poderia ser descartada. Para validar a importância desta etapa na preparação dos nanocompósitos, foram realizadas voltametrias cíclicas no eletrólito usado no processo de derivação do Níquel, descrito

anteriormente na metodologia, em filmes de CNT/aço. O gráfico da figura 5.4 mostra as correntes de pico em função do número de ciclos observadas na CV para derivação de Ni em NiHCNFe em eletrodos contendo CNT/aço e Ni/CNT/aço.



**Figura 5-4:** Corrente de Pico Anódico e Catódico observados durante as CV's na formação de NiHCNFe depositados diretamente em filmes de CNT/aço inox e formados em Ni/CNT/Aço inox. CV's realizadas em solução aquosa contendo 0,5M de  $\text{KNO}_3$ , 1mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e 1mM  $\text{NiSO}_4$ .

No gráfico da figura 5.4 observa-se que é possível formar hexacianoferrato de níquel diretamente nas paredes dos nanotubos de carbono. Há uma diferença significativa nas correntes de pico durante o processo de formação do NiHCNFe. Isso se dá pela maior presença de níquel envolvida nas reações, no caso do Ni/CNT, e nota-se também que a variação na corrente de pico entre os primeiros e últimos ciclos é maior para os nanocompósitos de Ni/CNT. Portanto, quando submetido ao processo de derivação para formação do hexacianoferrato, uma maior quantidade de NiHCNFe é formado e mais rapidamente para o caso da derivação a partir de Ni/CNT.

## **5.2- Caracterização do Nanocompósito NiHCNFe/CNT**

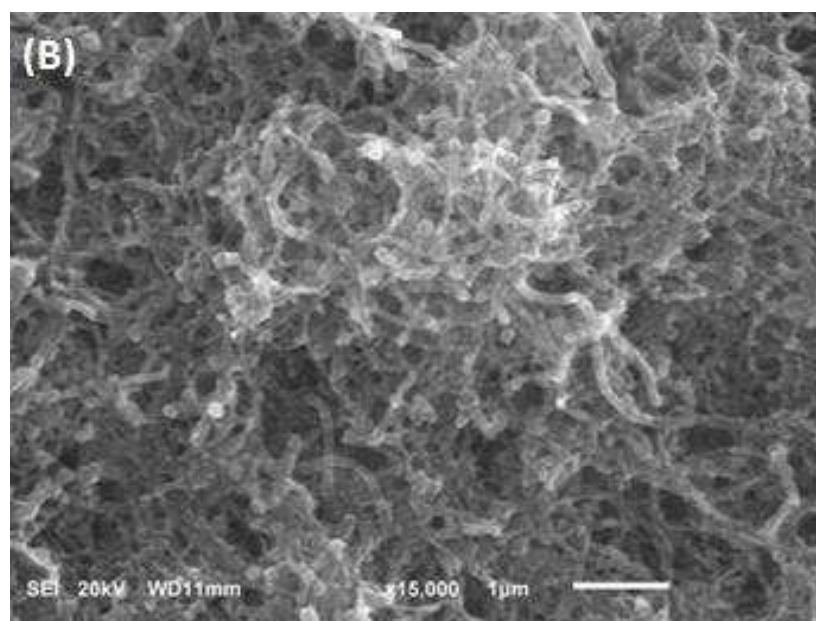
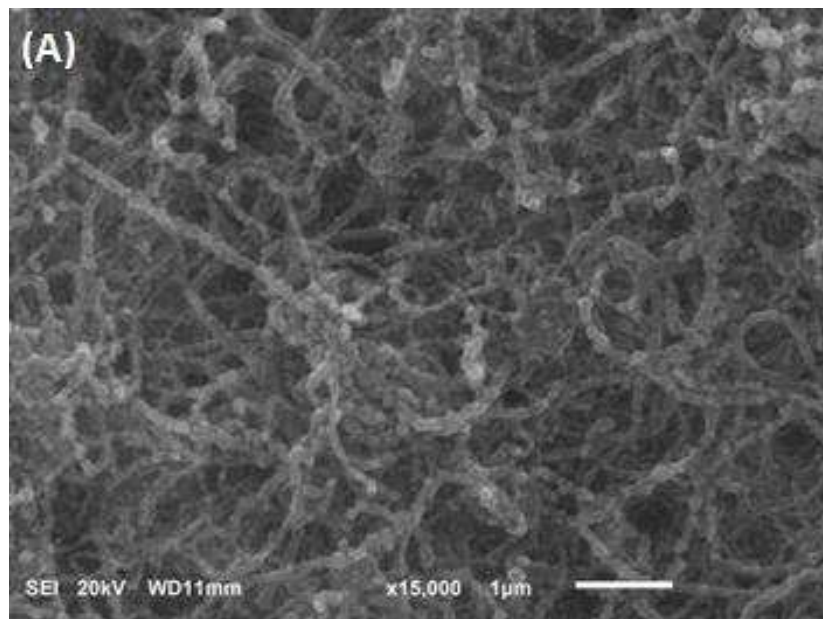
Esta seção diz respeito a caracterização morfológica realizada no microscópio eletrônico de varredura e no microscópio eletrônico de transmissão e também da interpretação dos resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman.

### **5.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura não há como visualizar morfológicamente diferenças significativas entre os nanocompósitos de Ni/CNT e NiHCNFe/CNT; como observado nas imagens da figura 5.5 .

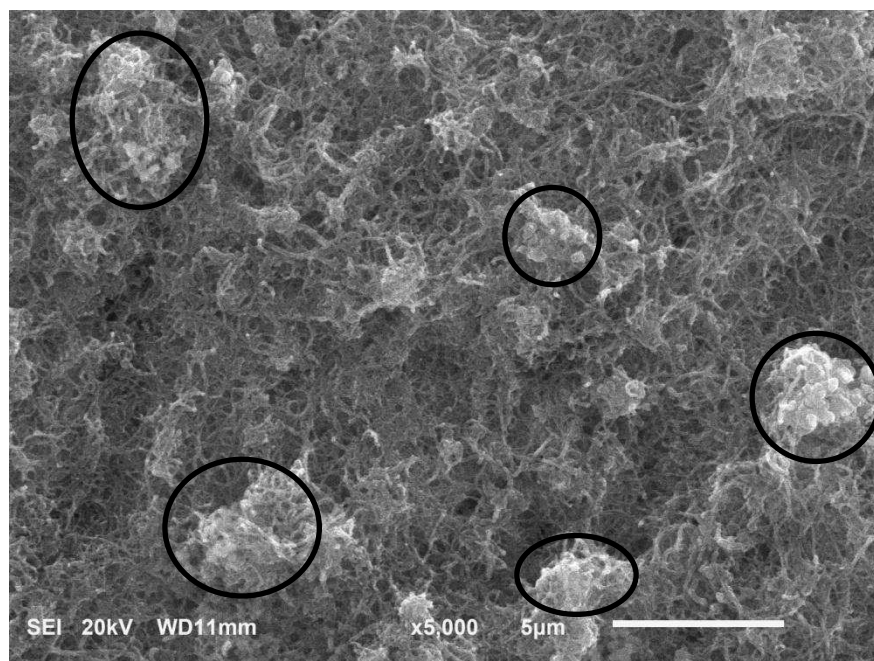
Assim como acontece no caso do filme fino de NiHCNFe, acredita-se que a camada fina de NiHCNFe formada após a derivação possui poucos nanômetros de espessura, por isso não é possível evidenciá-la por meio da microscopia eletrônica de varredura.

As imagens obtidas via MEV revelam uma relativa heterogeneidade nos filmes. Apesar dos filmes de CNT/aço inox preparados via EPD possuírem relativa homogeneidade, em certas regiões encontramos maior concentração de Ni depositada nos nanotubos de carbono e conseqüentemente, nessas regiões haverá maior concentração de NiHCNFe formado.



**Figura 5-5:** Comparação das imagens de MEV dos nanocompósitos (A) Ni/CNT- com  $Q_L = -0,1C$  (B) NiHCNFe/CNT- CV para derivação de Ni em NiHCNFe com 20 ciclos em solução aquosa contendo 0,5M de  $KNO_3$ , 1mM de  $K_3Fe(CN)_6$  e 1mM  $NiSO_4$

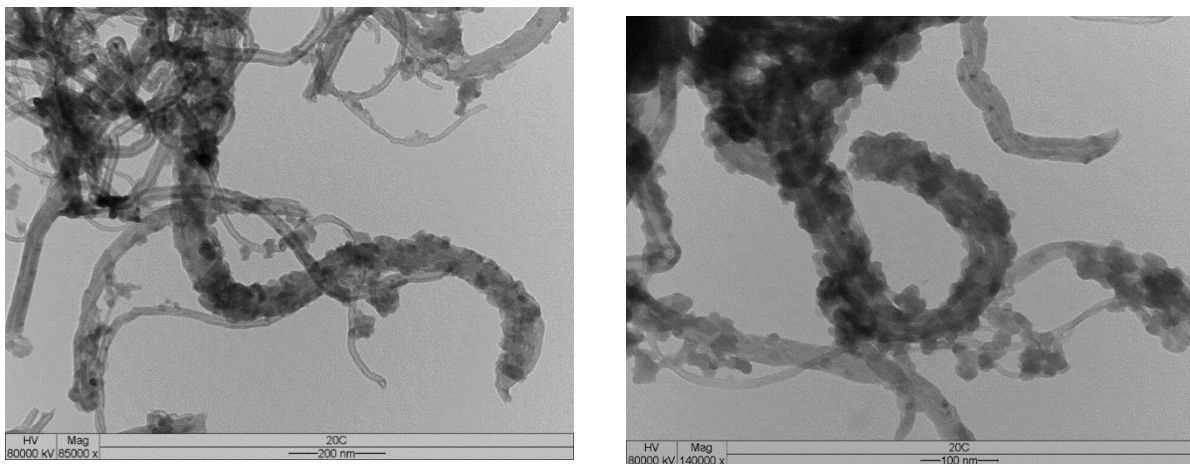
Para ilustrar essas diferentes regiões da amostra, na figura 5.6 abaixo temos uma imagem de microscopia eletrônica de varredura cujas áreas destacadas são exemplos destas regiões da amostra com maior concentração de NiHCNFe depositados nos CNT.



**Figura 5-6:**Imagens obtidas via MEV: NiHCNFe/CNT, preparada com  $Q_L = -0,1$  C na eletrodeposição de Ni e 40 ciclos na derivação de Ni em NiHCNFe.

### **5.2.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Com as imagens obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível visualizar o depósito na superfície dos nanotubos de carbono. Para a realização das imagens, as amostras de NiHCNFe/CNT foram raspadas do substrato (aço inox) e depositadas numa grade de cobre de 3 mm de diâmetro.



**Figura 5-7:**Imagens obtidas no TEM- amostras preparadas com  $Q_L=-0,1C$  na eletrodeposição de Ni e 20 ciclos no processo de derivação em NiHCNFe.

Na figura 5.7 estão imagens em pontos diferentes de uma mesma amostra preparada com  $Q_L=-0,1C$  na eletrodeposição de Ni e 20 ciclos nas voltametrias para o processo de derivação.

Por meio dessas amostras é possível visualizar nanotubos de carbono de diferentes diâmetros. Podemos notar que há partículas depositadas na superfície nas paredes dos nanotubos de carbono, onde, alguns dos nanotubos estão totalmente recobertos com o material depositado, outros possuem menor quantidade de partículas depositadas em sua superfície. Porém, não foi possível também através desta técnica observar a fina camada de hexacianoferrato de níquel.

### **5.2.3- Espectroscopia Raman**

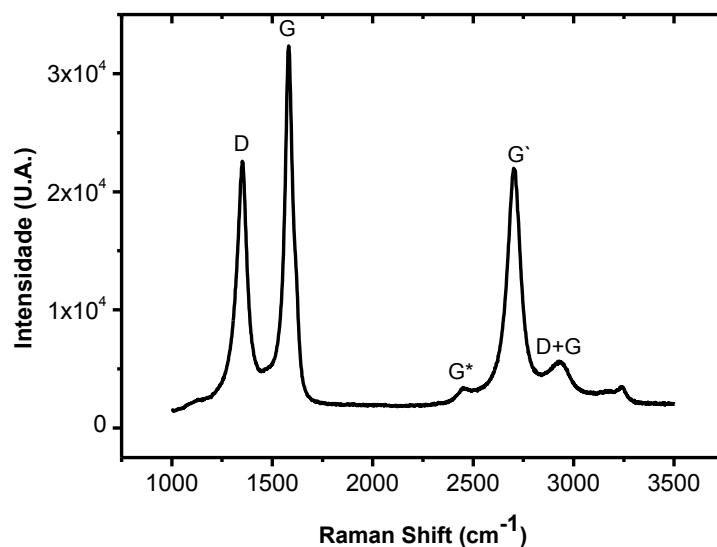
A espectroscopia Raman é baseada na interação do material com o campo elétrico da luz [36]. Uma onda eletromagnética ao atingir um determinado material, sofre reflexão, refração e transmissão, ou seja, parte dela é refletida, parte é absorvida, na forma de calor, outra parte é transmitida novamente. Essa luz transmitida é composta por frequências

diferentes da luz incidente sobre o material, fenômeno estudado pela espectroscopia Raman [37]. O espectro é obtido a partir da incidência de uma luz monocromática no material, por meio deste obtemos informações sobre a estrutura e composição química do objeto.

Foram realizadas medidas para obter o espectro Raman primeiramente de amostras contendo apenas nanotubos de carbono depositados em aço inox, lembrando que os nanotubos estudados neste trabalho são de paredes múltiplas e possuem orientação quiral aleatória. O gráfico do espectro está ilustrado na figura 5.8. Neste espectro é possível observar três picos mais intensos, que no caso dos CNT's estão relacionados com as chamadas banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), banda G ( $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ ) e banda G' ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) [36] [38].

Neste caso, a banda D está intimamente relacionada com a quebra da simetria translacional do grafeno, que implica em defeitos na rede que forma os nanotubos, a banda G aparece devido aos modos de vibração tangenciais à superfície do tubo e a banda G' vem de combinações de modos normais, e também associada a um sobretom da banda D [38]. A banda G\* e o pico D+G, observado nas proximidades da banda G', são também característicos do nanotubo de carbono [39].

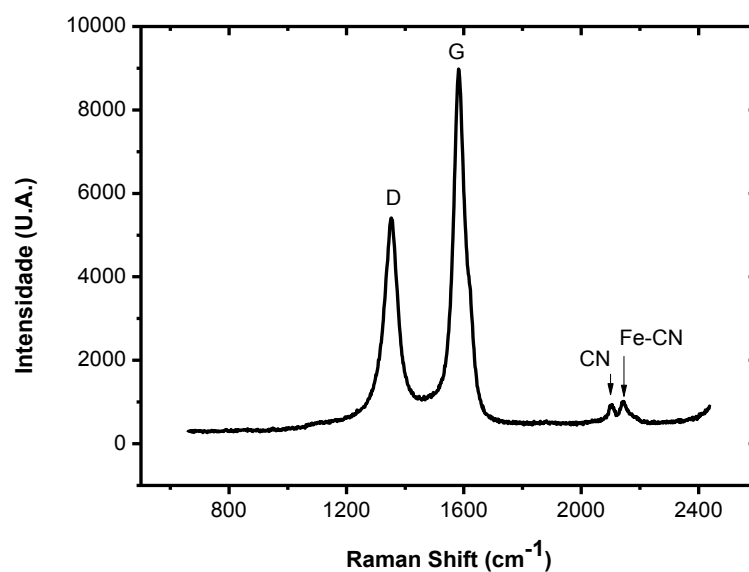
Todas as medidas apresentadas nesta seção foram realizadas com um laser possuindo 540 nm de comprimento de onda, as amostras são submetidas a 50 s de exposição a este laser. O laser abrange uma região circular de  $1,02 \mu\text{m}^2$  da amostra, possui uma lente aumento de 50X e potência de 1mW. Os espectros foram obtidos em diferentes pontos da amostra devido a heterogeneidade dos filmes, como foi observado na caracterização por MEV e MET a deposição de níquel não ocorre de maneira uniforme nos CNT's, portanto o NiHCNFe não se forma também de maneira uniforme.



**Figura 5-8:** Espectro Raman obtido em uma amostra de CNT/aço inox preparada via Eletroforese.

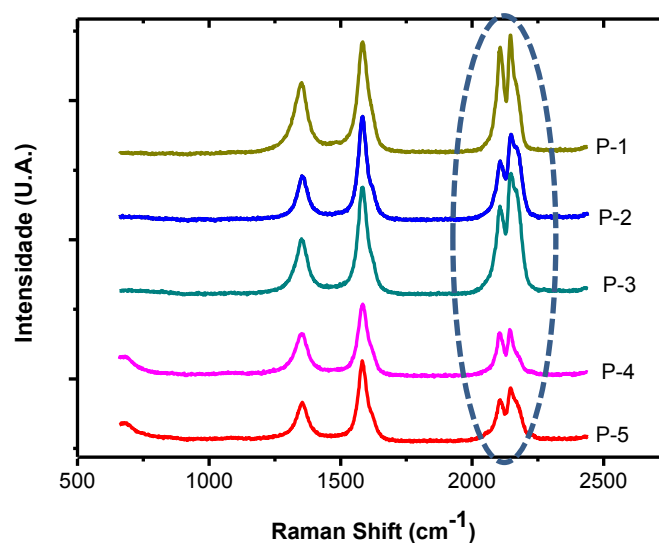
Tendo em mãos o espectro dos nanotubos de carbono, foram realizadas medidas para obter o espectro do nanocompósito NiHCNFe/CNT/aço inox. O espectro obtido revela dois picos em  $\sim 2096$  e  $2152 \text{ cm}^{-1}$ , essas bandas evidenciam a presença do hexacianoferrato na superfície dos nanotubos, sendo o primeiro pico associado as ligações  $C \equiv N$  e o segundo pico advém dos modos vibracionais das ligações Fe-CN [40] [41].

O gráfico da Figura 5.9 mostra uma medida realizada numa amostra preparada com  $-0,1 \text{ C}$  de limite de carga durante a deposição de níquel e 40 ciclos na CV para derivação de Ni em NiHCNFe. O que observamos nas diversas medidas realizadas numa mesma amostra, fora das regiões com maior concentração de material depositado, que os picos relacionados ao hexacianoferrato de níquel possuem aproximadamente a mesma intensidade, ilustrada no gráfico da figura 5.10.



**Figura 5-9:** Espectro Raman em NiHCNFe/CNT preparada com  $Q_L = -0,1C$  na eletrodeposição de Ni e 40 ciclos na voltametria para derivação de Ni em NiHCNFe.

Abaixo, na figura 5.10, estão espectros obtidos numa mesma amostra em diferentes pontos nas regiões de maior concentração. Nessas regiões de maior concentração de material depositado, regiões semelhantes as destacadas na figura 5.6, não há um padrão para os espectros obtidos, ou seja, essas regiões realmente representam o perfil heterogêneo da amostra.



**Figura 5-10:** Espectro Raman do Nanocompósito NiHCNFe/CNT preparado com QL=-0,05 C na eletrodeposição de Ni e 20 ciclos na CV usada na derivação.

A partir da análise dos espectros concluímos que há formação do NiHCNFe em toda a extensão da amostra. Porém, devido a não uniformidade do depósito, não foi possível relacionar o número de ciclos usados durante o processo de derivação de Ni em NiHCNFe e a quantidade de material depositado via espectroscopia Raman; pois as medidas são realizadas em pequenas regiões da amostra, não abrangendo a amostra como um todo

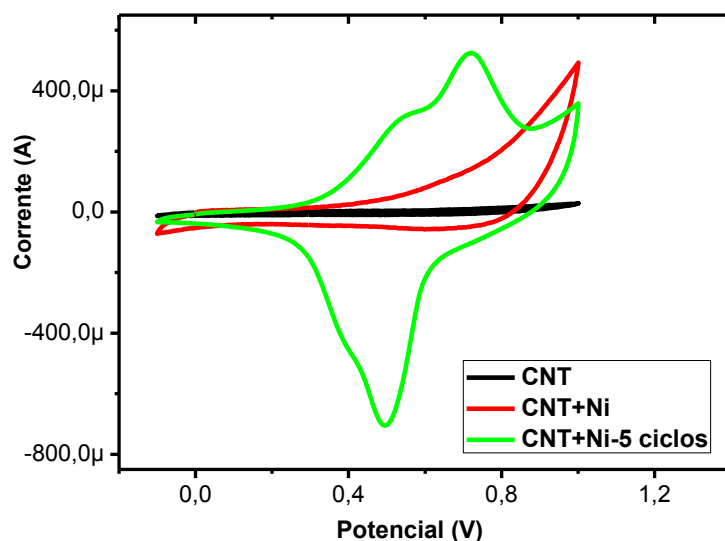
Outro fator estudado foi a presença de uma tendência de deposição em função dos defeitos dos nanotubos de carbono, pois é sabido que a razão entre as bandas D e G possui relação com a quantidade de defeitos dos nanotubos de carbono [38]. Feito as comparações das razões entre os picos D e G e a intensidade dos picos associados ao NiHCNFe, concluímos que não há relação de proporcionalidade entre essas regiões com maior quantidade de material depositado e os defeitos estruturais dos nanotubos de carbono, ou seja, as regiões com maior concentração de material depositado não possuem relação direta com os defeitos estruturais dos nanotubos de carbono.

### **5.3- Caracterização Eletroquímica dos Nanocompósitos NiHCNFe/CNT**

Como dito na revisão bibliográfica, o composto NiHCNFe é sensível à presença de íons de metal alcalino, o que o caracteriza como sensor eletroquímico. Sendo assim, uma das formas de verificar a formação do nanocompósito é submetê-lo a voltametrias cíclicas em eletrólito contendo íons de metal alcalino, e analisar as respostas voltamétricas deste material.

Foram realizadas CV's utilizando eletrólito contendo 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  diluído em água destilada e deionizada, em filmes de CNT, posteriormente em nanocompósitos de Ni/CNT e também no nanocompósito de NiHCNFe/CNT, com o intuito de comparar as respostas voltamétricas das diferentes amostras. No gráfico da figura 5.11, os filmes contendo apenas CNT e Ni/CNT, não apresentam os picos de corrente que aparece na voltametria da amostra de NiHCNFe/CNT.

As CV's mostradas na figura 5.11 foram realizadas a uma mesma taxa de varredura do potencial (50 mV/s) e concentração do eletrólito (0,1M de  $\text{KNO}_3$  em água deionizada) para todas as amostras.

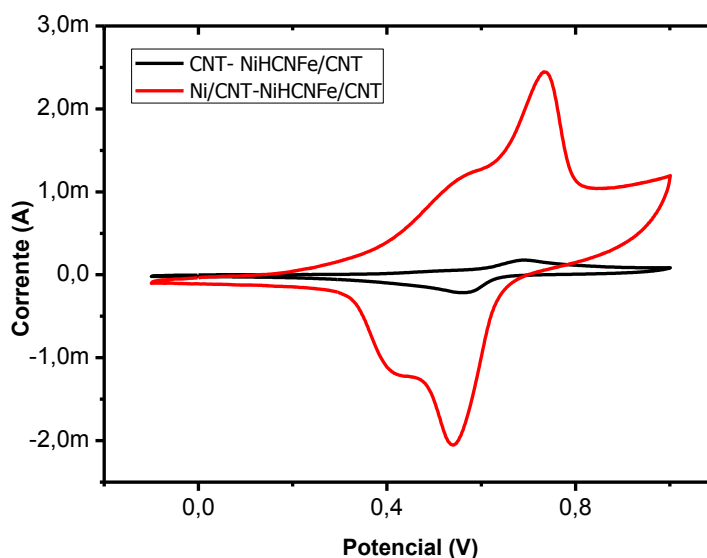


**Figura 5-11:** CV's realizadas em eletrólito contendo 0,1M de KNO<sub>3</sub> em ( → Ni/CNT, ( — ) CNT e ( ← ) NiHCNFe/CNT, ambas com  $Q_L = -0,05$  C usada na eletrodeposição de Ni, 5 ciclos usado na CV para derivação de Ni em NiHCNFe.

Estes picos de corrente que aparece nas CV's realizadas nos nanocompósitos de NiHCNFe/CNT, utilizando como eletrólito uma solução aquosa contendo íons de potássio é devido ao fluxo de potássio entre eletrodo e eletrólito, ou seja, a intercalação e retirada de potássio dessa estrutura que obedecem as reações descritas nas equações (4) e (5). Note que há formação de dois pares de picos, o mais intenso está associado a reação descrita na equação (5), cuja estrutura é mais rica em potássio e o pico menos intenso a reação descrita na equação (4), cuja estrutura é mais rica em níquel.

Também foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito contendo íons de potássio após a formação do nanocompósito NiHCNFe/CNT para os dois casos apresentados neste trabalho na obtenção do NiHCNFe, ou seja, para as amostras que passaram pelo processo de deposição de Ni e posteriormente ao processo de derivação, e para o nanocompósito formado sem a etapa de deposição de níquel. As

CV's, mostrada na figura 5.12, serviram para verificar se havia alguma diferença na detecção de potássio para os dois casos.

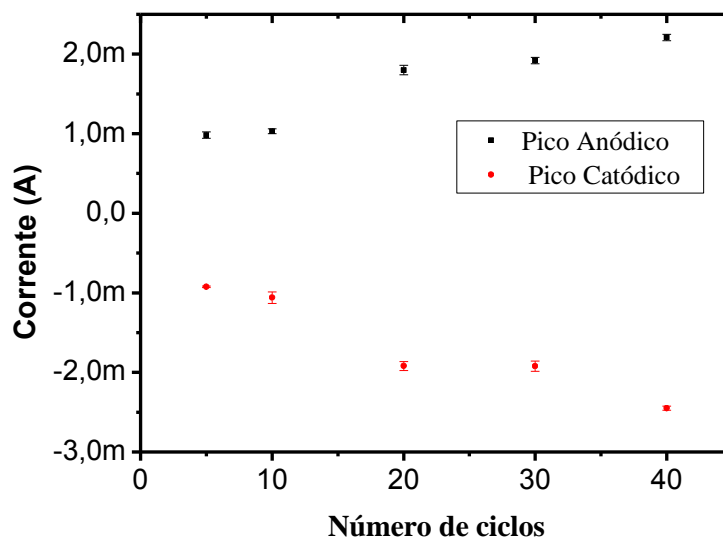


**Figura 5-12:** CV em eletrólito com 0,1M de  $\text{KNO}_3$  em água deionizada nas amostras contendo NiHCNFe/CNT sem passar pela eletrodeposição de Ni e em NiHCNFe/CNT, passando pela etapa de eletrodeposição de Ni ( com QL=-0,1 C).

Os voltamogramas do gráfico da figura 5.12 mostram que a corrente de pico para o caso do hexacianoferrato formado a partir do eletrodo de Ni/CNT é dez vezes maior do que no caso do hexacianoferrato depositado em CNT/aço, sem passar pelo processo de eletrodeposição de níquel. Essa diferença na corrente acontece pois a quantidade de material formado é bem menor para o caso do filme de CNT submetido diretamente ao processo de derivação, portanto, visando a aplicação em sensor de potássio, é mais eficaz utilizar o nanocompósito preparado a partir do eletrodo contendo Ni/CNT.

Foram preparadas amostras com diferentes números de ciclos usados nas CV's para derivação de Ni em NiHCNFe. A partir destas amostras foi possível verificar a relação do número de ciclos e da quantidade de material depositado. O gráfico da figura 5.13 mostra o comportamento da corrente de pico em função do número de ciclos obtidas nas voltametrias cíclicas em eletrólito contendo 0,1 M de  $\text{KNO}_3$

diluídos em água, todas as amostras foram preparadas inicialmente com  $Q_L = -0,1$  C de durante a eletrodeposição de Ni.

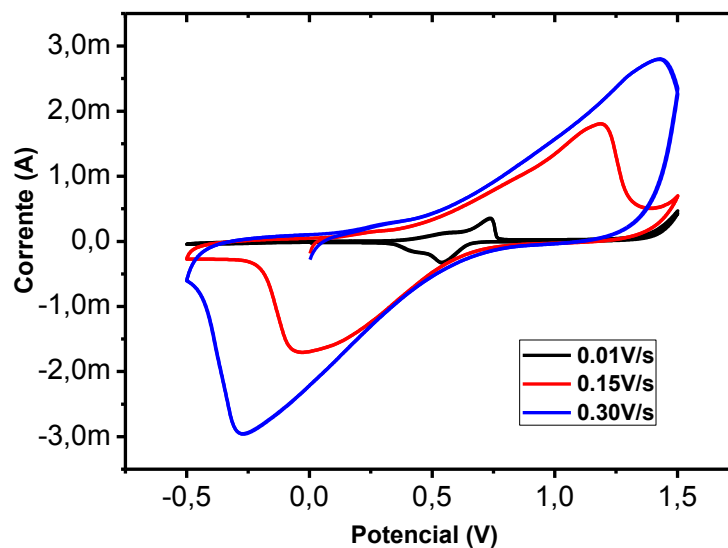


**Figura 5-13:** Gráfico da corrente em função do número de ciclos obtida por meio de CV's em eletrólito contendo 0,1M de KNO<sub>3</sub>.

As voltametrias realizadas revelam que quanto maior o número de ciclos no intervalo de 5 a 40 ciclos, maior a corrente de pico observada, portanto, quanto maior o número de ciclos usado nas CV's neste intervalo, maior a quantidade de NiHCNFe é formada.

### **5.3.1- Voltametria cíclica em Função da Velocidade de Varredura**

Para averiguar o comportamento da corrente de pico em função da taxa de varredura do potencial, foram realizadas voltametrias usando eletrólito contendo 0,1M de KNO<sub>3</sub>, variando a velocidade de 10 a 300 mV/s, as medidas foram realizadas numa amostra submetida a 40 ciclos, com carga limitada em -0,1C na deposição de níquel. No gráfico da figura 5.14, estão exemplos de voltametrias obtidas a diferentes velocidades.



**Figura 5-14:**Exemplos de voltamogramas obtidos variando a taxa de varredura do potencial. Eletrólito usado: 0,1M de  $\text{KNO}_3$  em eletrodo de NiHCNFe/CNT/aço inox.

Através deste voltamograma tem-se que quanto maior a taxa de varredura, mais intensos os picos de corrente, e menos definidos são esses picos. A definição do pico está associada a velocidade em que ocorrem as reações eletroquímicas envolvidas no processo, portanto, quanto menor a taxa de varredura, mais lentamente ocorrem essas reações de entrada e saída de potássio na estrutura do NiHCNFe, por isso uma maior definição dos picos, ou seja, a presença dos picos estão associadas aos processos difusivos que ocorrem entre eletrodo-eletrólito.

A corrente observada neste experimento está associada a dois processos. Um desses processos se deve a difusão de íons, relacionada a inserção de íons de  $\text{K}^+$  na estrutura do NiHCNFe, responsável pela contribuição faradáica da corrente. O outro processo se deve a contribuição não-faradáica da corrente, que está associada ao efeito capacitivo, devido a presença dos nanotubos de carbono.

Portanto, podemos escrever a corrente total envolvida no processo como uma soma da contribuição faradáica e não-faradáica [42]:

$$I_{total} = I_{capacitivo} + I_{difusão} \quad (8)$$

Sendo que a corrente possui uma dependência com a taxa de varredura do potencial, como mostrado na equação (9) abaixo [42]:

$$I_{total} = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (9)$$

Onde a contribuição linear está associada ao processo não-faradáico (contribuição capacitiva) e a contribuição que depende da raiz quadrada da taxa de varredura está relacionada ao efeito faradáico (difusão de íons).

Fazendo uma manipulação simples, em que dividimos a equação (9) por  $v$ , obtemos a equação (10):

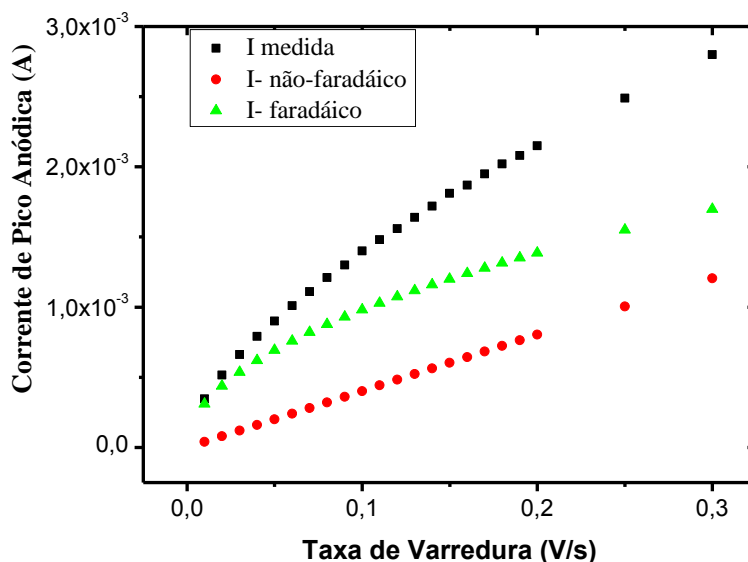
$$\frac{I}{v} = k_1 + k_2v^{-1/2} \quad (10)$$

O gráfico de  $I/v$  em função de  $v^{-1/2}$  gera uma reta, cujo valor de  $k_1$  é obtido quando a reta intercepta o eixo  $I/v$ , e a inclinação desta reta é  $k_2$ . Os valores obtidos para esses coeficientes foram:

$$K_1 = (3,01 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ C/V}$$

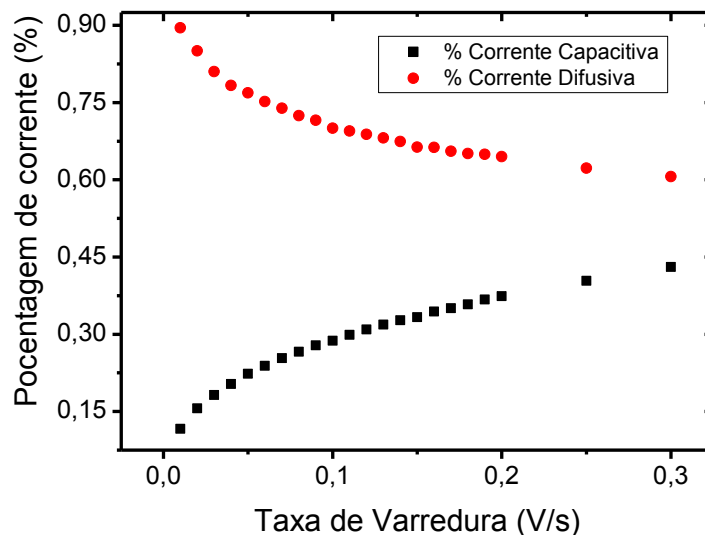
$$K_2 = (4,02 \pm 0,08) \times 10^{-3} \text{ C/s}^{1/2} \cdot \text{V}^{1/2}$$

O gráfico da figura 5.15 ilustra separadamente a contribuição para a corrente de pico dos efeitos faradáico e não-faradáico.



**Figura 5-15:** Corrente de pico anódica em função da taxa de varredura, sua contribuição faradáica e não faradáica, obtida das voltametrias do gráfico da figura 5.14.

No gráfico da figura 5-16 temos uma análise em porcentagem das contribuições da corrente de pico em função da taxa de varredura.



**Figura 5-16:** Porcentagem de corrente capacitiva e difusiva em função da taxa de varredura do potencial das correntes do gráfico 5.15

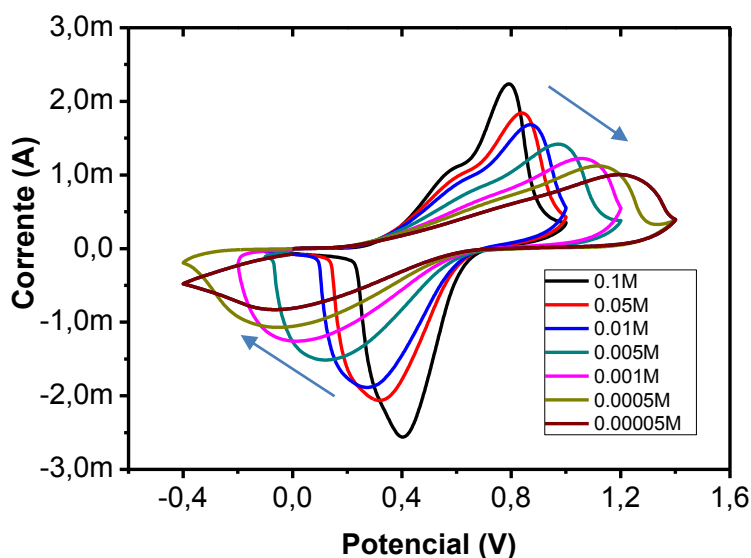
Através do gráfico da figura 5.16 temos que para taxas de varredura abaixo de 100 mV/s, mais de 70% da contribuição da corrente é devido ao processo difusivo.

Muitas das medidas realizadas neste trabalho foram realizadas a uma taxa de varredura de 50 mV/s, onde a contribuição devido a difusão é ainda maior, de aproximadamente 77% da corrente total.

### 5.3.2- Voltametria Cíclica em Função da Concentração de $KNO_3$

Para o estudo da sensibilidade dos nanocompósitos na presença de potássio foram realizadas também CV's nos eletrodos de NiHCNFe/CNT, utilizando como eletrólito solução aquosa de  $KNO_3$  com diferentes concentrações. O resultado dessas voltametrias está representado na figura 5.17. Variamos a concentração de  $KNO_3$  de 0,1M até 50 $\mu$ M, com uma amostra preparada com -0,1C de carga durante a

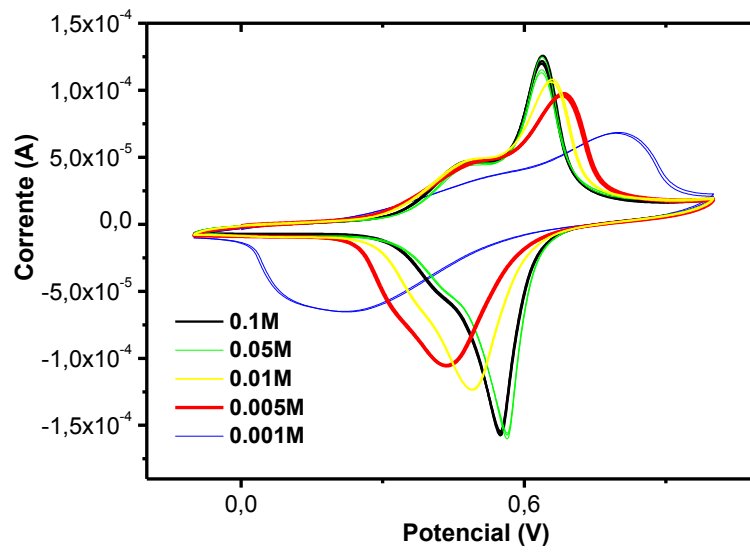
deposição de Ni/CNT e 40 ciclos na derivação de Ni em NiHCNFe. A taxa de varredura nas voltametrias abaixo foi mantida fixa em 50mV/s.



**Figura 5-17:** CV em função da concentração do eletrólito: gráfico da corrente em função do potencial, de NiHCNFe/CNT/aço inox na presença de  $\text{KNO}_3$ .

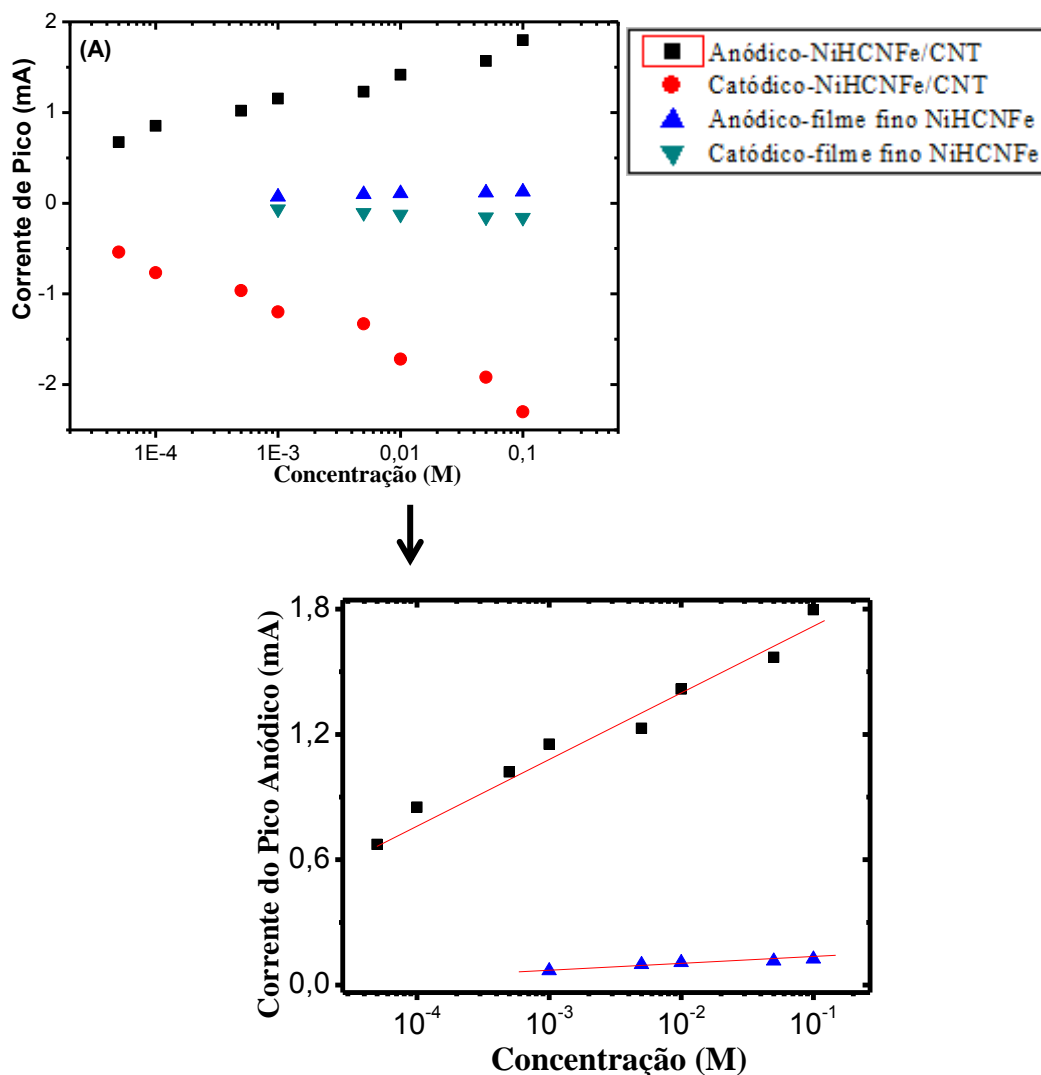
A figura 5.17 mostra que o nanocompósito de NiHCNFe é sensível a variação da concentração do eletrólito contendo potássio. Quanto maior a concentração, maior a detecção deste material, que reflete no aumento dos picos de corrente. Nessa mesma figura é possível observar que os picos de corrente se afastam, esse afastamento acontece pois a medida que a concentração de íons na solução diminui, a resistência do eletrólito aumenta, portanto, para compensar este aumento na resistência, o potencial de pico anódico aumenta, enquanto o potencial do pico catódico diminui.

Para comparar a sensibilidade desses nanocompósitos em relação ao filme fino de NiHCNFe, ambos sobre o mesmo substrato (aço inox) foram realizadas voltametrias cíclicas a mesmas condições das CV's realizadas no nanocompósito NiHCNFe/CNT, varreduras também realizadas a 50 mV/s. O resultado obtido está no gráfico abaixo da figura 5.18.



**Figura 5-18:** Corrente em função do potencial obtido em CV diluindo a concentração do eletrólito contendo KNO<sub>3</sub> em eletrodo de NiHCNFe/aço inox.

O gráfico da figura 5.19 apresenta uma comparação das correntes de pico entre NiHCNFe/CNT e o filme fino de NiHCNFe suportados sobre o mesmo substrato (aço inox). ambos preparados utilizando 40 ciclos nas voltametrias para derivação de Ni em NiHCNFe.



**Figura 5-19:** (A) Comparação da corrente de pico em função da concentração do eletrólito (em escala logarítmica) entre o filme fino de NiHCNFe/aço inox e do nanocompósito NiHCNFe/CNT/aço inox, ambos preparados usando 40 ciclos na CV para derivação de Ni em NiHCNFe. (B) Corrente de pico anódico em função da concentração.

Note que o nanocompósito NiHCNFe/CNT/aço é sensível a uma concentração de  $\text{KNO}_3$  da ordem de  $10^{-5}$  M, enquanto que no caso do filme fino de NiHCNFe/aço, a concentração limite detectada foi de até  $10^{-3}$  M. O gráfico da figura 5.19(B) é um zoom apenas das correntes do pico anódico, por meio deste gráfico é possível notar que a variação da corrente com a concentração é bem maior para o caso dos nanocompósitos. Portanto, pode-se concluir que o nanocompósito de

NiHCNFe/CNT é bem mais sensível a variação da concentração de potássio do que o filme fino de NiHCNFe.

Das medidas relacionando o comportamento da corrente de pico com a taxa de varredura, temos que a 50 mV/s aproximadamente 77% da contribuição da corrente é devido ao processo de difusão de íons (inserção de potássio na estrutura do hexacianoferrato), essa contribuição da corrente que é realmente importante no estudo desse nanocompósito aplicado como sensor. Mesmo descontando a contribuição capacitiva, que para essa taxa de varredura é de 23% da corrente total medida, as correntes de pico do nanocompósito são mais intensas em módulo do que as correntes de pico obtidas no filme fino de NiHCNFe, outra vantagem em se utilizar o nanocompósito como sensor de potássio.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

A partir dos estudos desenvolvidos neste trabalho podemos concluir que é possível a deposição de NiHCNFe em nanotubos de carbono, tendo em vista a aplicação deste nanocompósito em sensores eletroquímicos. Podemos concluir também que a quantidade de material depositado depende do número de ciclos das voltametrias cíclicas usadas no processo de derivação.

Verificou-se tanto pela microscopia eletrônica de varredura quanto pela microscopia eletrônica de transmissão que há formação de depósito nas paredes externas dos nanotubos de carbono, porém, através das imagens obtidas no MEV não foi possível identificar uma diferença morfológica entre os nanocompósitos Ni/CNT e NiHCNFe/CNT.

Por meio da técnica de espectroscopia Raman foi possível verificar a deposição do hexacianoferrato de níquel em toda a extensão da amostra, com uma preferência de deposição onde as regiões possuem maior quantidade de Ni depositado nos CNT. A caracterização eletroquímica realizada nos permitiu também verificar a presença do hexacianoferrato de níquel na composição do eletrodo, devido a sua resposta eletroquímica na presença de potássio, comparado aos eletrodos de Ni/CNT e apenas CNT.

Ao realizar voltametrias cíclicas variando a taxa de varredura do potencial no tempo, foi possível analisar separadamente a contribuição faradáica e não-faradáica nas correntes de pico medidas. Através desta análise obtemos que quanto maior a taxa de varredura, maior a contribuição não-faradáica (parte capacitiva), porém esta contribuição da corrente não chega a ser maior do que a contribuição faradáica (parte

associada a difusão de íons) no intervalo em que foi possível variar a taxa de varredura.

Podemos concluir também que o nanocompósito possui maior sensibilidade a presença de potássio do que o filme fino do hexacianoferrato de níquel, chegando a detectar a presença de potássio em concentrações cem vezes menores do que no caso do filme fino.

As perspectivas para continuação deste trabalho envolve desde a complementação na caracterização a aplicações diversas deste nanocompósito.

Pode-se ainda ser feito para complementar o estudo realizado, da parte de caracterização, espectro EDS nas amostras para identificar seus componentes químicos, para averiguar também a formação do NiHCNFe e difração de Raio-X para o estudo das propriedades estruturais do material.

Os nanocompósitos podem ser aplicados como sensor eletroquímico na detecção de outras espécies, como peróxido de hidrogênio e sua aplicação como bateria (devido às respostas voltamétricas na presença de metal alcalino).

## Referências Bibliográficas

- [1] D. Lowinsohn e M. Bertotti, “ Sensores Eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicação no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos,” *Quim. Nova*, vol. 29, n. 6, pp. 1318-1325, 2006.
- [2] M. A. Malik e P. J. Kulesza, *Electroanal.*, vol. 113, n. 8, 1996.
- [3] F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [4] L. Gorton e I. L. de Mattos, “Filmes de Hexacianoferrato: uma ferramenta em Química Analítica,” *Quim. Nova*, vol. 24, n. 2, pp. 200-205, 2001.
- [5] K. Miecznikowski, M. M. A., O. Makowski e R. Marassi, “ Influence of Experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian Blue type nickel Hexacyanoferrate filme,” *Electrochimica*, n. Acta 48 , pp. 4261-4269, 2003.
- [6] K. Kaneto, G. Tsuruta, C. W. Y. Sakai e Y. Ando, “Electrical Conductivities of multi-wall carbon nano tubes,” *Synthetic Metals* , vol. 103, pp. 2543-2546 , 1999.
- [7] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu e R. S. Rouff, “Mechanics of Carbon Nanotubes,” *Appl. Mech. Rev.* , vol. 55, n. 2, pp. 495-533, 2002.
- [8] M. J. O’Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, New York: Taylor & Francis Group, 2006.

- [9] R. B. Capaz e H. Chacham, “Nanotubos e a nova era do carbono,” *Ciência Hoje*, vol. 33, pp. 20-27, 2003.
- [10] D. Bethune, C. Kiang, M. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez e R. Beyers, “Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomiclayerwalls,” *Nature*, vol. 363, p. 605–607, 1993.
- [11] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [12] M. Scarselli, P. Castrucci e M. Crescenzi, “Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes,” *Journal of physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 36, 2012.
- [13] J. R. Franco, “Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- [14] A. M. Rodrigues, “Preparação e Caracterização Eletroquímica de Filmes Finos de Nanotubos de Carbono Depositados sobre ITO,” Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2011.
- [15] A. S. Zica, “Deposição Eletroforética e Purificação de Nanotubos de Carbono,” Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2011.
- [16] O. P. Ferreira, “Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização,” Instituto de Química-Unicamp, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- [17] J. M. Herrera, A. Bachaschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer e M. Verdaguer, “Mixed Valency and magnetism in cyanometallates ad Prussian Blue Analogues,” *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 366, pp. 127-138, 2008.

- [18] V. D. Neff, "Electrochemical oxidation and reduction on thin films of Prussian Blue," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, pp. 886-887, 1978.
- [19] S. E. Q. d. Carvalho, "Desenvolvimento e Aplicação de Eletrodos Quimicamente Modificados com Hexacianoferratos dos Metais Fe, Ni e Co," Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2011.
- [20] W. Chen, J. Tang, H. Cheng e X. Xia, "A simple method for fabrication of sole composition nickel hexacyanoferrate modified electrode and its application," *Talanta*, vol. 80, pp. 539-543, 2009.
- [21] H. J. Buser, D. Shwarzenbach, W. Petter e A. Ludi, "The Crystal Structure of Prussian Blue:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ," *Inorganic Chemistry*, vol. 16, pp. 2704-2710, 1977.
- [22] M. R. Masui H., "Diode-like property of prussian blue films containing concentration gradients in serial mixed valente layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n. 11, pp. 3788-3793, 1998.
- [23] A. A. Karyakin, "Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and Analytical Applications," *Electroanalysis*, vol. 13, n. 10, pp. 813-819, 2001.
- [24] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins e a. Y. Cui, "Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries," *Nano Lett*, vol. 11, p. 5421-5425, 2011.
- [25] X. Hao, Y. Li e M. Pritzker, "Pulsed electrodeposition of nickel hexacianoferrate films for electrochemically switched ion exchange," *Separation and purification technology*, vol. 63, pp. 407-414, 2008.
- [26] J. Bácskai, K. Martinusz, E. Cziráok, G. Inzelt, P. J. Kulesza e M. A. Malik, "Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film

growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions,” *Journal of Electroanalytical Chemistry* , vol. 385, pp. 241-248, 1995.

- [27] X. W., Y. Z., C. E. B., Q. C. e X. J. , “Non-enzymatic amperometric glucose biosensor based on nickel hexacyanoferrate nanoparticle film modified electrode,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* , vol. 78, p. 363–366, 2010.
- [28] K. M. Jeerage, W. A. Steen e D. T. Schwart, “Correlating Nanoscale Structure with Ion Intercalation in Electrodeposited Nickel Hexacyanoferrate Thin Films,” *Chem. Mater.* , vol. 14, pp. 530-535, 2002.
- [29] L. Besra e M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Progress in Materials Science* , vol. 52, pp. 1-61, 2007.
- [30] A. Boccaccini, J. Cho, J. Roether, B. Thomas, E. Minay e M. Shaffer, “Electrophoretic deposition of carbon nanotubes,” *Carbon Review*, vol. 44, p. 3149–60, 2006.
- [31] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [32] L. d. M. Guimarães, “Eletrodeposição Galvanostática de Telureto de Cádmio sobre Silício Monocristalino (111),” Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2006.
- [33] A. A. Pasa e M. L. Munford, “Electrodeposition,” em *Encycloped of Chemical Processing*, New York, Taylor & Francis, 2006, pp. 821-832.
- [34] J. R. Franco, “Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Óxidos Metálicos para Aplicação em

Supercapacitores,” Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

- [35] W. Chen, J. Tang e X.-H. Xia, “Composition and Shape Control in the Construction of Functional Nickel Hexacyanoferrate Nanointerfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 21577–21581, 2009.
- [36] L. M. Guimarães, “Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecido,” Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.
- [37] A. d. G. Rodrigues e J. C. Galzerani, “ Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- [38] Y. Miyata, K. Mizuno e J. Kataura, “Research Article Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy,” em *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation , 2011, p. doi:10.1155/2011/786763 .
- [39] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin e A. Huczko, “ Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy,” *Solide State Phenomena*, vol. 99, p. 265, 2004 .
- [40] W. A. Steen, K. M. Jeerage e D. T. Schwartz, “Raman Espectroscopy of Redox Activity in Cathodically Electrodeposited Nickel Hexacianoferrate Thin Films,” *Applied Spectroscopy*, vol. 56, n. 8, pp. 1021-1029, 2002.

- [41] J. Zhao, Y. Zhang, C. Shi, H. Chen, L. Tong, T. Zhu e Z. Liu, "Electrochemical deposition of Prussian Blue on hydrogen terminated silicon (111)," *Thin Solid Films* , vol. 515 , p. 1847–1850, 2006.
- [42] J. Wang, J. Polleux, J. Lim e B. Dunn, "Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO<sub>2</sub> (Anatase) Nanoparticle," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 14925-14931, 2007.