

VICTÓRIA DE ASSIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
DE HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2018

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

T

A848o
2018 Assis, Victória de, 1990-
Obtenção e caracterização de filmes finos de
hexacianoferrato de níquel / Victória de Assis. – Viçosa, MG,
2018.
xi, 44f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 41-44.

1. Eletrodeposição. 2. Eletroquímica. 3. Filmes finos.
4. Hexacianoferrato de níquel. 5. Aspereza de superfície.
6. Energia - Armazenamento. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física
Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 671.7327332

VICTÓRIA DE ASSIS


**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL**

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


APROVADA: 18 de outubro de 2018.



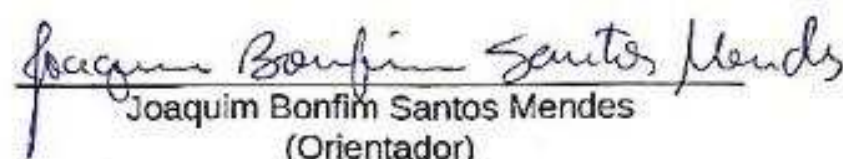
Rodrigo Fernando Bianchi



Eduardo Nery Duarte de Araújo



Renê Chagas da Silva
(Coorientador)



Joaquim Bonfim Santos Mendes
(Orientador)

“A decisão mais difícil é a de agir, o resto é meramente obstinação. Você pode fazer qualquer coisa que decidir fazer. Você pode realizar mudanças e assumir o controle de sua vida. Esse é o processo e ele a sua própria recompensa.”

Amelia Earhart

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me dar força e saúde para concluir essa etapa.

Ao Prof. Renê pelo incentivo, amizade, conselhos e orientação todos esses anos.

Obrigada por me mostrar que sou capaz.

Ao Prof. Joaquim pela orientação e conhecimentos transmitidos.

Aos amigos do LESPA, por todo aprendizado, em especial ao Hamilton que sempre esteve disposto a ajudar no que fosse preciso.

Ao Prof. Luciano pelas medidas de Raman.

Aos amigos da Salinha da Pós e de Viçosa pelos grandes momentos que tornaram essa jornada mais leve e feliz.

Ao meu irmão Carlos, pela amizade, companheirismo e por sempre acreditar em mim.

Aos meus pais, Sheila e Antonio, pelo apoio e amor incondicionais.

Ao Guilherme, por ser meu porto seguro e por me impulsionar sempre.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Resumo	viii
Abstract	x
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	7
2.1 Objetivos Gerais.....	7
2.2 Objetivos específicos	7
3. Metodologia	8
3.1 Técnicas eletroquímicas.....	9
3.1.1 Eletrodeposição.....	9
3.1.2 Voltametria Cíclica.....	11
3.2 Produção dos filmes finos de NiHCF	12
3.2.1 Eletrodeposição de Ni em substrato de Si.....	12
3.2.2 Derivação de Ni em NiHCF	14
4. Resultados e discussões	17
4.1 Derivação de Níquel em Hexacianoferrato de Níquel	17
4.2 Estudo da Rugosidade Superficial	19
4.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	19
4.2.2 Função de correlação altura-altura	23
4.3 Caracterização Morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4.4 Caracterização Estrutural.....	29
4.4.1 Espectroscopia Raman.....	29
4.4.2 Difratometria de Raios-X	31
4.4.3 Caracterização Magnética	33
4.5 Medidas de Descarga Galvanostática.....	34
5. Conclusões	39
6. Referências Bibliográficas	41

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura cúbica de face centrada do Azul da Prússia.	1
Figura 2: Representação da estrutura cúbica de face centrada do Hexacianoferrato de Níquel intercalada por um metal alcalino representado pela letra A [49]	3
Figura 3: Representação esquemática de uma superfície indicando os parâmetros h e l utilizados para medir a rugosidade superficial $w(l,t)$ [38]	6
Figura 4: Esquema da célula eletroquímica típica de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE).	8
Figura 5: Esquema microscópico da eletrodeposição [32].	9
Figura 6: Transiente de corrente resultante da eletrodeposição potencioestática de Níquel sobre substrato de Silício com o tempo de deposição igual a 30s. ...	10
Figura 7: a) Comportamento do potencial variando com o tempo em uma voltametria cíclica [53] . b) Voltamograma típico resultante de uma voltametria cíclica [50].	11
Figura 8: Esquema do eletrodo de trabalho.	13
Figura 9: Voltamograma utilizado para a escolha do potencial de eletrodeposição do Ni em Si. A varredura foi realizada na faixa de potencial de -1.8 a -0.6V com uma taxa de varredura constante de 50mV/s.....	13
Figura 10: Voltamograma resultante da derivação de Ni em NiHCF. As voltametrias cíclicas foram realizadas na faixa de potencial de 0.19 a 1V, a uma taxa de varredura de 50mV/s. As setas indicam o sentido da varredura.	15
Figura 11: Transiente de corrente resultante da deposição potencioestática de Ni sobre substrato de Si, com o tempo de 40s de deposição.....	17
Figura 12: Voltamograma resultante da derivação de Ni em NiHCF com 30 ciclos na Voltametria Cíclica.....	18
Figura 13: Representação conjunto haste-agulha AFM [51].	19
Figura 14: Curva típica da força de interação existente entre átomos da sonda de um Microscópio de Força Atômica e os átomos da superfície da amostra [36].	20
Figura 15: Imagens obtidas via AFM para os filmes de a) Ni e de NiHCF preparados com b) 10 ciclos; c) 50 ciclos e d) 80 ciclos.....	22

Figura 16: Comportamento da Função de correlação altura-altura [38].	25
Figura 17: Função de correlação altura- altura em função do comprimento para imagens de 5 μm .	25
Figura 18: Gráfico da rugosidade superficial em função do número de ciclos.	26
Figura 19: Imagens obtidas via MEV para o filme de a) Ni e para os filmes de NiHCF preparados com b)10 ciclos; c) 50 ciclo e d) 80 ciclos.	27
Figura 20: Espectro obtido por EDS do filme de NiHCF com 100 ciclos.	28
Figura 21: Espectro Raman para os filmes de Níquel e os filmes de NiHCF preparados com 10, 20, 50, 80 e 100 ciclos.	30
Figura 22: Esquema da montagem experimental simplificada para a realização das medidas de difração de raios-X em ângulo rasante [52].	31
Figura 23: a) Espectro de raios-X para os filmes de Ni, e de NiHCF com 30, 50, 80 e 100 ciclos b) Comparação entre os perfis obtidos para os filmes de Ni e de NiHCF com 100 ciclos.	32
Figura 24: Medidas de magnetização para os filmes de Ni, e de NiHCF com 50 e 100 ciclos com campo de magnetização aplicado a) paralelo ao plano da mostra e b) perpendicular ao plano da amostra.	33
Figura 25: Curva de carga e descarga para eletrodo se comportando como a) capacitor e b) bateria [52].	35
Figura 26: Voltametria de um filme de NiHCF em solução de KNO_3 .	36
Figura 27: a) Curva de carga/descarga do filme de NiHCF com 20C. b) Curva de descarga dos filmes de NiHCF com 10, 20, 50, 60, 80 e 100C.	36
Figura 28: Gráfico de energia armazenada nos filmes de NiHCF por número de ciclos.	37
Figura 29: Gráfico de Energia/Rugosidade "verus" número de ciclos.	38

Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentração dos reagentes utilizados na solução para eletrodeposição de Ni em Si.....	12
Tabela 2: Concentração dos reagentes utilizados na solução para derivação de Ni em NiHCF.	14

Resumo

ASSIS, Victória de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2018. **Obtenção e caracterização de filmes finos de Hexacianoferrato de Níquel.** Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Coorientador: Renê Chagas da Silva.

O Hexacianoferrato de Níquel (NiHCF) é um composto pertencente a uma importante classe de metais de valência mista denominados Hexacianometalatos. Os Hexacianometalatos têm como precursor Hexacianoferrato de Ferro, popularmente conhecido como Azul da Prússia. O Azul da Prússia e seus análogos têm atraído atenção de diversos grupos de pesquisa devido as suas propriedades eletrocatalíticas, eletrocômicas, iônicosensíveis, magneto moleculares, fotosensitivas e eletroquímicas. Estas propriedades permitem que estes compostos sejam utilizados em diversas aplicações das quais podemos citar sensores eletroquímicos, sensores biológicos e baterias. Dos análogos do Azul da Prússia o NiHCF particularmente, se destaca por suas propriedades atrativas nas reações de Oxi-redução. Estas propriedades estão diretamente ligadas à sua estrutura cúbica de face centrada que permite a intercalação/desintercalação de íons de metais alcalinos nos espaços intersticiais, de modo que torna o NiHCF sensível aos mesmos, tendo facilidade para detecta-los, além de favorecer o processo de armazenamento de energia. Os filmes de NiHCF podem ser obtidos por diferentes métodos, como, por exemplo, deposição química, deposição eletroquímica e derivação. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de filmes finos de NiHCF por meio do processo de derivação de uma camada de Níquel eletrodepositada sobre um substrato de Silício através da técnica de Voltametria Cíclica usando diferentes números de ciclos. Através de caracterizações morfológicas e eletroquímicas, analisou-se a influência da rugosidade superficial em algumas propriedades do composto como armazenamento de energia. Para o cálculo da rugosidade superficial das amostras utilizou-se a Função de Correlação Altura-Altura (HHCF) aplicada as imagens obtidas via Microscopia de Força Atômica (AFM). Já as características morfológicas foram estudadas através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a estrutura cristalina do composto foi investigada por meio de Espectroscopia Raman e Difração de

Raios-X. Medidas de magnetização foram realizadas com intuito de verificar se há uma correlação entre a formação dos filmes de NiHCF com as suas propriedades magnéticas. A técnica eletroquímica de carga e descarga sugere a existência de relação direta da rugosidade com o armazenamento de energia das amostras. Este estudo se torna útil para a otimização de parâmetros possibilitando a obtenção de filmes de NiHCF funcionais de forma controlada que sejam apropriados para aplicações diversas.

Abstract

ASSIS, Victória de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2018.
Obtaining and Characterization of Nickel Hexacyanoferrate thin films.
Adviser: Joaquim Bonfim Santos Mendes. Co-adviser: Renê Chagas da Silva.

Nickel Hexacyanoferrate (NiHCF) is a compound belonging to an important class of mixed valence metals called Hexacyanometalates. The Hexacyanometalatos have as precursor Iron Hexacianoferrato, popularly known as Prussian Blue and its analogues have attracted attention from several research groups due to their electrocatalytic, electrochemical, ion-sensitive, molecular magnet, photosensitive and electrochemical properties. These properties allow these compounds to be used in various applications, including electrochemical sensors, biological sensors and batteries. From the analogues of the Prussian Blue nickel hexacyanoferrate (NiHCF) particularly, stands out for its attractive properties in the Oxi-reduction reactions. These properties are directly linked to their face-centered cubic lattice that allows the intercalation / deinterleaving of alkali metal ions in the interstitial spaces, so that the NiHCF is sensitive to them and is easy to detect, as well as favoring the storage process power. NiHCF films can be obtained by different methods, such as, chemical deposition, electrochemical deposition and others. The objective of this work is to obtain thin films of NiHCF by the process of derivation of nickel electrodeposited layer on a substrate of Silicon by the technique of Cyclic Voltammetry using different numbers of cycles. Through morphological and electrochemical characterizations, we analyze the influence of surface roughness on some properties of the compound, for example, storage of charges. For the calculation of the samples surface roughness, the Height-Height Correlation Function (HHCF) was applied to the images obtained by Atomic Force Microscopy (AFM). The morphological characteristics were studied through images obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM), the crystalline structure of the compound was investigated by Raman Spectroscopy and X-ray diffraction. Magnetization measurements were performed to verify the roughness relationship with the magnetic properties of NiHCF films. The electrochemical loading and unloading technique was used to verify the influence of roughness with energy storage in each sample, and the results indicate that there is a direct correlation between these two properties.

This study becomes useful for the optimization of parameters making it possible to obtain functional NiHCF films in a controlled manner that are appropriate for different applications.

1. Introdução

O Hexacianoferrato de Níquel (NiHCF) é um composto pertencente uma importante classe de metais de valência mista denominados Hexacianometalatos. Dos Hexacianometalatos de um modo geral, o NiHCF se destaca devido a suas características eletroquímicas muito bem definidas tanto nos processos de oxirredução, quanto nas propriedades de troca iônica e intercalação de componentes [1]. Estas propriedades, diretamente ligadas à sua estrutura, permitem a utilização do NiHCF em diversas aplicações, das quais podemos ressaltar sensores eletroquímicos [2, 3] e baterias recarregáveis [4, 5, 6].

Os Hexacianometalatos têm como precursor o Hexacianoferrato de Ferro, descoberto em 1704, popularmente conhecido como Azul da Prússia (AP), nome originado da sua primeira aplicação como pigmento azul intenso. Representado pela fórmula química geral $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)$ [7], o AP possui uma estrutura cúbica de face centrada, consistindo de átomos de Fe(II) e Fe(III) alternados e ligados por meio de pontes ciano (CN) [8]. Cada núcleo atômico está coordenado a 6 grupos CN dispostos em um arranjo octaédrico, onde os átomos de Fe(III) estão ligados aos de carbono enquanto os átomos de Fe(II) estão ligados aos de nitrogênio (Figura 1).

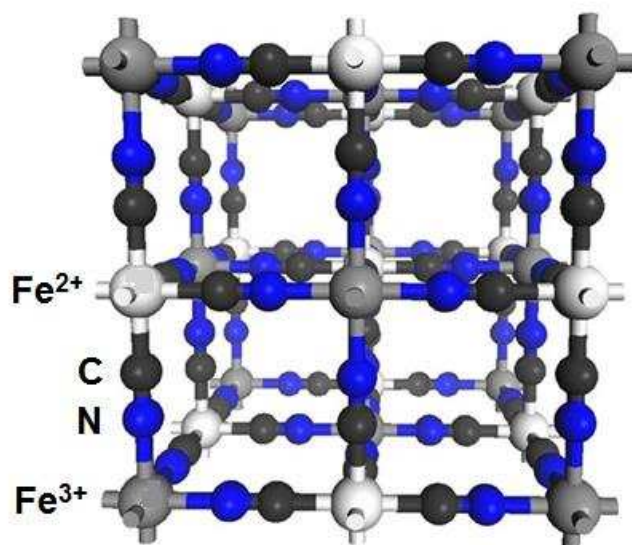


Figura 1: Representação da estrutura cúbica de face centrada do Azul da Prússia.

Os núcleos metálicos de Fe que formam esta estrutura podem ser substituídos por outros metais de transição, de modo que, novos compostos podem ser obtidos com propriedades diversas. Estes compostos são denominados análogos do Azul da Prússia, e de modo geral podem ser representados pela fórmula $(M_T^A[M^B(CN)_6]_V \cdot H_2O)$, onde M representa metais de transição, os índices A e B estão relacionados a valência destes metais, e os índices Te V estão relacionados a estequiometria do complexo [9].

O AP e seus análogos despertam interesse de diversos grupos de pesquisa devido a suas propriedades eletrocatalíticas [10], electrocrômicas [11], iônicosensíveis [12, 13], magneto moleculares [14, 15, 10], fotosensitivas [11] e eletroquímicas [16]. Estas propriedades permitem que estes compostos sejam utilizados em diversas aplicações como sensores eletroquímicos [16] [17], sensores biológicos [18, 19] e baterias [20, 21, 22]. O AP já foi amplamente estudado uma vez que este foi o precursor dos Hexacianometalatos, diferentemente dos seus análogos que apresentam propriedades distintas e ainda pouco investigadas.

Dos análogos do Azul da Prússia, o NiHCF particularmente, se sobressai devido a suas propriedades eletroquímicas. Estas propriedades estão relacionadas a sua estrutura, uma vez que, tanto na forma oxidada quanto na reduzida é larga suficientemente de modo que permite a intercalação/desintercalação de íons de metais alcalinos de diferentes tamanhos sem obstáculos, e de forma reversível [23]. Este processo favorece o armazenamento de energia, bem como a sensibilidade do composto a metais alcalinos diversos, como K⁺, Li⁺, Na⁺, Rb⁺ ou Cs⁺ [24].

Sua estrutura é semelhante à do AP, formada por átomos de Fe(III) e átomos de Ni alternados nos vértices do cubo, ligados por pontes ciano, onde os átomos de Fe estão ligados aos de carbono, e, os átomos de Ni estão ligados aos de nitrogênio (Figura 2).

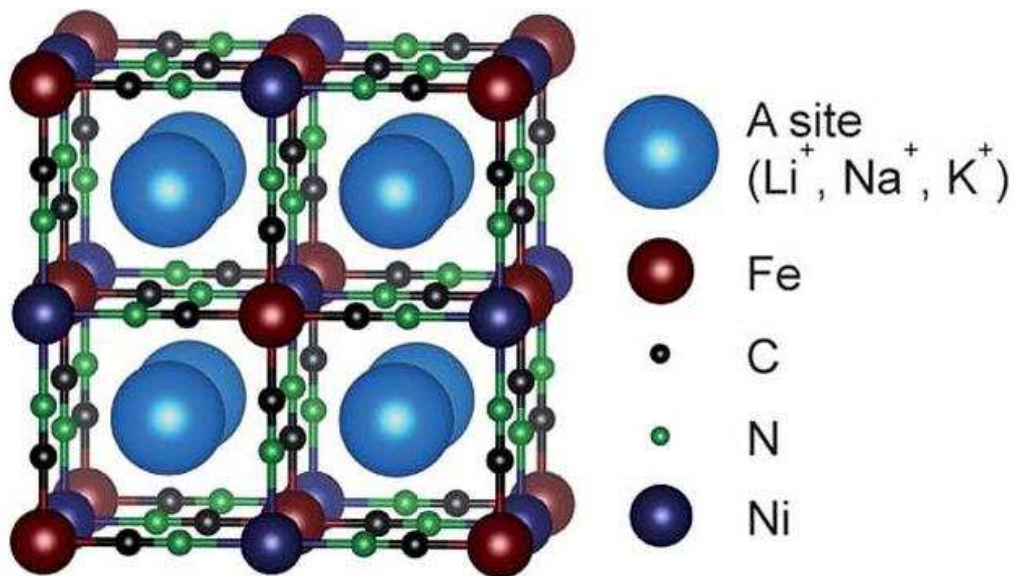


Figura 2: Representação da estrutura cúbica de face centrada do Hexacianoferrato de Níquel intercalada por um metal alcalino representado pela letra A [49]

O filme fino de NiHCF pode ser obtido por diferentes métodos, como, deposição química, método “camada por camada”, deposição eletroquímica e derivação [25, 26, 27, 28]. Neste trabalho os filmes finos de NiHCF serão obtidos por meio da derivação de uma camada de Níquel eletrodepositada sobre um substrato de Silício. Este processo é realizado via duas técnicas eletroquímicas: eletrodeposição e voltametria cíclica. Nestas condições a transformação eletroquímica do Níquel metálico em NiHCF ocorre via oxidação do Ni em Ni^{2+} e a reação entre estes íons com os íons de ferrocianeto [29].

Dentre as formas utilizadas para a obtenção de filmes finos, as técnicas eletroquímicas se destacam devido ao seu baixo custo de implementação e produção, uma vez que a maioria dos processos ocorrem em condições normais de temperatura e pressão. Além do mais, os filmes obtidos por meio destas técnicas possuem qualidade semelhante aos obtidos por técnicas já conhecidas como, pulverização catódica (*sputtering*), deposição química em fase gasosa (CVD - do inglês *Chemical Vapor Deposition*) e epitaxia por feixe molecular [30].

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas, a fim de demonstrar a aplicabilidade do NiHCF. Um estudo feito por *Nandimalla Vishnu e Annamalai. S. Kumar et al.* mostraram o uso de eletrodos híbridos de NiHCF/ SWCNT como sensor eletroquímico na determinação de impurezas residuais metálicas em

nanotubos de carbono. Os resultados revelam que o nível de impureza determinado por este método é comparável ao valor obtido pelo método de absorção atômica eletrotérmica de fonte contínua (CS-ETAAS), validando a confiabilidade do método desenvolvido neste estudo [2].

Xueqing Wang et al. desenvolveram um estudo onde eletrodos híbridos de NiHCF/PDAP foram preparados por meio de voltametrias cíclicas em substrato de carbono vítreo e aplicados na determinação de nitrito em água de torneira, água de lagos e salsichas de presunto. A sensibilidades dos eletrodos foi investigada através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e pulso diferencial. Os resultados apontam o potencial do NiHCF/PDAP como sensor eletroquímico altamente sensível e seletivo para nitrito, com boa reprodutibilidade [3].

Paulo R. Oliveira et al. demonstraram que o eletrodo de carbono vítreo modificado com NiHCF pode ser utilizado como sensor para a detecção de rifampicina (RIF) em urina humana. Para testar a sensibilidade do eletrodo foram realizadas voltametria cíclicas em um eletrólito contendo RIF, e houve uma diminuição do pico de corrente catódica em comparação ao perfil voltamétrico do mesmo eletrodo sem a presença da RIF. Essa diminuição no pico de corrente sugere a interação entre o antibiótico e os íons de Ni presentes na superfície do eletrodo, além do mais, esta variação no sinal da corrente foi proporcional a concentração de RIF. Estes resultados mostram que foi possível detectar e quantificar a RIF, indicando que o NiHCF é uma ferramenta analítica promissora, que pode ser usada como sensor eletroquímico de fácil construção e de baixo custo em comparação a outros métodos propostos na literatura [31].

A aplicação dos filmes finos de NiHCF em baterias recarregáveis possui grande relevância do ponto de vista tecnológico, já que que na atualidade existe uma demanda crescente por sistemas eficientes e de baixo custo para o armazenamento de energia.

Xuli Ma et al. estudaram o emprego de NiHCF eletrodepositado em fibras de carbono flexíveis em supercapacitores atuando em eletrólito neutro. O desempenho eletroquímico dos eletrodos foi caracterizado por meio das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. Os resultados mostram que após 8000 ciclos de carga/descarga, o eletrodo possui

uma capacitância de 92,5% do valor inicial, indicando o alto desempenho deste material para aplicação em supercapacitores [4] .

Munseok S. Chae et al. fizeram um estudo demonstrando o emprego do NiHCF como cátodo para baterias recarregáveis de Zinco (Zn). As análises mostraram que o material possui excelente reversibilidade eletroquímica no processo de intercalação/desintercalação do metal, o que é um dos aspectos mais importantes dos materiais utilizados para baterias recarregáveis [5].

Colin D. Wessells et al. realizaram ensaios utilizando eletrodo de NiHCF para aplicação em baterias de sódio e potássio. Os experimentos mostraram que após 5000 ciclos de intercalação/ desintercalação de íons de Na e K, o eletrodo chega a reter 66% de sua capacidade inicial para altas densidade de corrente, e 99% para densidades mais altas. Concluíram ainda por meio deste estudo, que, a capacidade de retenção de energia para altas densidades de corrente é comparável a melhor performance de qualquer material conhecido utilizado com eletrodo para baterias de íons de lítio, sendo estas as mais utilizadas atualmente [6].

Uma vez que os efeitos de intercalação/desintercalação de íons que possibilitam as aplicações do NiHCF ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, uma análise da superfície do filme é de fundamental importância. Uma forma de determinar quantitativamente as características morfológicas dos filmes é através do estudo da rugosidade superficial.

A evolução da rugosidade superficial é um fenômeno que ocorre quando um material é adicionado ou retirado de uma superfície, e isto ocorre, tanto em sistemas macroscópicos como na formação de montanhas, quanto em sistemas em escalas nanométricas como em deposição de filmes finos por técnicas diversas [30]. A rugosidade superficial pode ser descrita como o desvio médio das alturas dos grãos em relação à área analisada, quantitativamente é definida como sendo:

$$w(l, t) = \sqrt{\langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle}$$

onde, l é o tamanho da região onde w é medida, t o tempo de deposição do filme, e h a altura da superfície conforme representado na Figura 3.

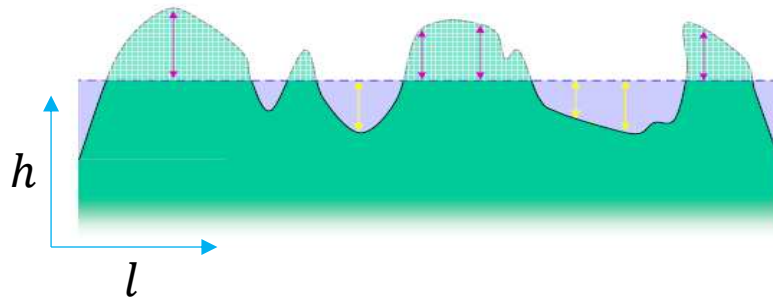


Figura 3: Representação esquemática de uma superfície indicando os parâmetros h e l utilizados para medir a rugosidade superficial $w(l,t)$ [38]

Uma das maneiras de se calcular a rugosidade média quadrática é utilizando a função de ajuste denominada Função de Correlação Altura-Altura aplicada às imagens obtidas via microscopia de força atômica (AFM). Neste trabalho utilizou-se esta função devido ao uso do software de distribuição livre Gwyddion que processa as informações obtidas das imagens de AFM.

A investigação de como a rugosidade superficial dos filmes de NiHCF se relaciona com as propriedades deste composto, se torna útil para a otimização de parâmetros tornando possível a obtenção de filmes funcionais de forma controlada que sejam apropriados para aplicações diversas.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de filmes finos de NiHCF, bem como um estudo da relação da rugosidade superficial destes filmes com sua capacidade no armazenamento de energia.

2.2 Objetivos específicos

- Obtenção de filmes finos de NiHCF por meio da técnica de Voltametria Cíclica utilizando-se diferentes números de ciclos.
- Caracterização superficial dos filmes finos de NiHCF por meio de imagens obtidas via Microscopia de Força Atômica, e estudo da rugosidade superficial destes através da função de correlação altura-altura.
- Caracterização morfológica dos filmes finos de NiHCF por meio de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Caracterização estrutural dos filmes finos de NiHCF via Espectroscopia Raman e Difração de Raio-X.
- Caracterização magnética dos filmes finos de NiHCF através de medidas de magnetização em função do campo externo aplicado.
- Medidas de carga e descarga via técnica de carga/descarga galvanostática para analisar a relação da rugosidade superficial dos filmes de NiHCF com a capacidade de armazenamento de energia.

3. Metodologia

Os filmes finos de Hexacianoferrato de Níquel foram obtidos em duas etapas realizadas em condições normais de temperatura e pressão, e sem agitação do eletrólito. Na primeira etapa um filme de Níquel foi crescido em um substrato de Silício por meio da técnica de eletrodeposição. Na segunda etapa foi feita a derivação do filme de Níquel em NIHCF utilizando-se a técnica de Voltametria Cíclica. Ambas as etapas foram realizadas em uma célula eletroquímica (Figura 4) contendo uma solução eletrolítica onde encontram-se diluídos íons do material de interesse e um conjunto de 3 eletrodos: Eletrodo de trabalho (WE- do inglês *Working Electrode*) onde ocorrem as reações químicas de interesse; contraeletrodo (CE- do inglês *Counter Electrode*) feito de um material inerte à solução e aos potenciais aplicados, geralmente de platina, usado para fechar o circuito elétrico; eletrodo de referência (RE- do inglês *Reference Electrode*) onde o potencial é mantido fixo em relação à solução, permitindo assim, medir o potencial elétrico entre este eletrodo e o eletrodo de trabalho [32].

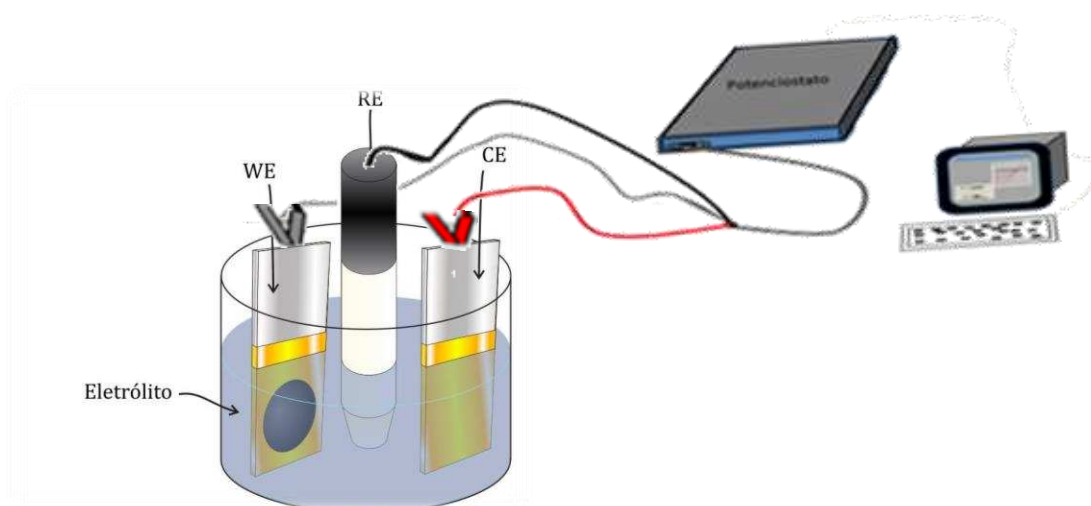


Figura 4: Esquema da célula eletroquímica típica de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE).

Os eletrodos são conectados a um potenciostato e por meio do Software NOVA 1.11 é possível controlar os parâmetros dos processos eletroquímicos. Neste trabalho utilizou-se um contra-eletrodo de platina, um

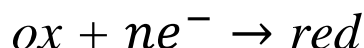
eletrodo de trabalho contendo inicialmente um substrato de Si, e todos os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Aa técnicas eletroquímica e os processos experimentais para a obtenção dos filmes finos de NiHCF neste trabalho serão descritos nas seções seguintes.

3.1 Técnicas eletroquímicas

3.1.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo eletroquímico para a produção de depósitos de material sólido na superfície de um substrato condutor ou semicondutor a partir de uma reação eletroquímica. Esta técnica é baseada nas conhecidas reações de oxirredução, ou seja, reações do tipo:



em que “*ox*” é a espécie oxidada, “*red*” é a espécie reduzida, “*n*” representa o número de elétrons necessários para reduzir a espécie oxidada. Essas reações ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho imerso em uma solução eletrolítica, e os eletrodepósitos são formados através da redução de íons do metal que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito [32].

Microscopicamente, as etapas da eletrodeposição podem ser representadas pelo esquema abaixo (Figura 5):

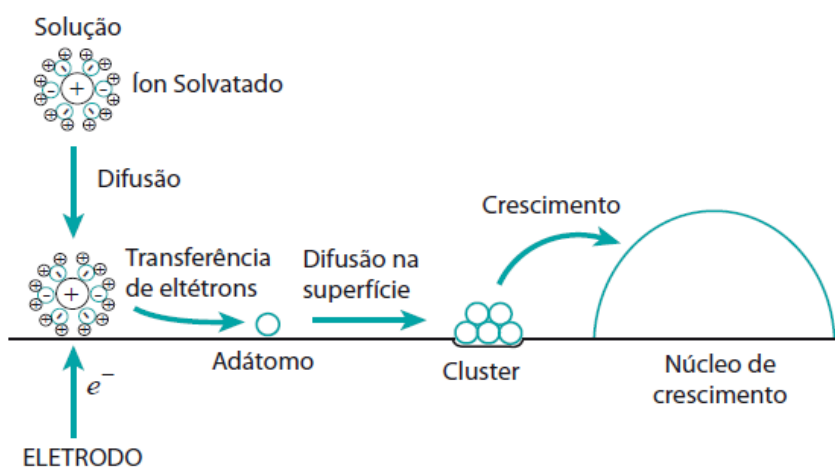


Figura 5: Esquema microscópico da eletrodeposição [32].

Primeiramente íons solvatados (íons do material de interesse envolvidos com moléculas do solvente) se aproximam por difusão do eletrodo de trabalho, estes íons são adsorvidos pelo eletrodo, perdendo a camada de solvatação por meio da transferência de elétrons entre eletrodo e eletrólito, tornando-se um adátomo. Estes adátomos se difundem na superfície do eletrodo nas regiões de menor energia, que podem ser regiões de defeitos cristalinos ou impurezas, por exemplo, formando aglomerados que posteriormente formam os núcleos de crescimento [32].

O método de eletrodeposição pode ser potenciostático ou galvanostático. No método potenciostático o potencial elétrico no eletrodo de trabalho é mantido constante, medindo-se o valor através do eletrodo de referência, obtendo assim um gráfico de corrente por tempo chamado de transiente de corrente. No método galvanostático apenas dois eletrodos são necessários e a deposição ocorre com uma corrente elétrica constante aplicada entre os dois eletrodos [32]. Neste trabalho, a obtenção do filme de Níquel sobre o substrato de Silício, se deu pelo método potenciostático, e a Figura 6 mostra um transiente de corrente típico obtido durante a eletrodeposição de Níquel sobre Silício.

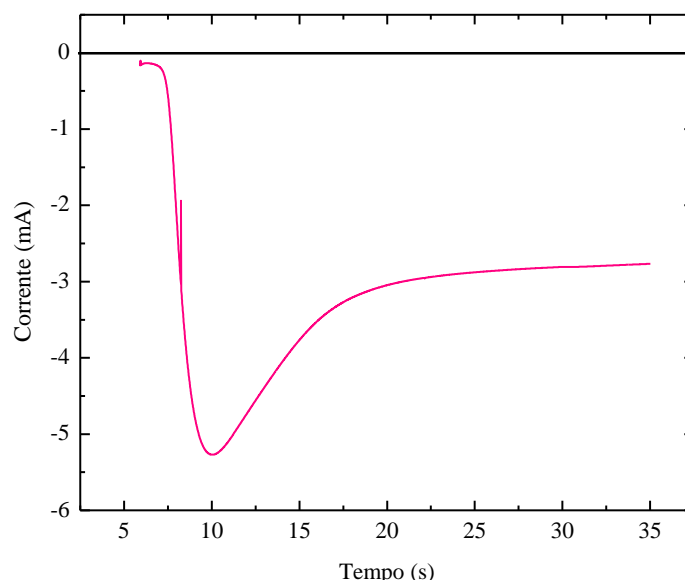


Figura 6: Transiente de corrente resultante da eletrodeposição potenciostática de Níquel sobre substrato de Silício com o tempo de deposição igual a 30s.

3.1.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV-do inglês *Cyclic Voltametry*) consiste na aplicação de uma diferença de potencial no eletrodo de trabalho que varia a uma taxa constante entre um valor de potencial inicial (E_i) até um valor final (E_f), no sentido direto e inverso (Figura 7.a), de modo a completar um ciclo fechado. A corrente elétrica, originada das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito durante cada varredura, é registrada resultando em um gráfico de corrente por potencial denominado voltamograma. Por meio deste gráfico é possível fazer uma análise acerca das reações de oxirredução que ocorrem na superfície, além de obter informações sobre a reversibilidade dos processos.

A Figura 7.b mostra um voltamograma onde é possível observar picos de corrente positivos e negativos. O pico positivo, denominado anódico, resulta da doação de elétrons dos íons presentes no eletrólito para o eletrodo de trabalho, ocorrendo assim a oxidação das espécies contidas no WE. Já o pico negativo, denominado catódico, é consequência da doação de elétrons do eletrodo para as espécies iônicas que são reduzidas.

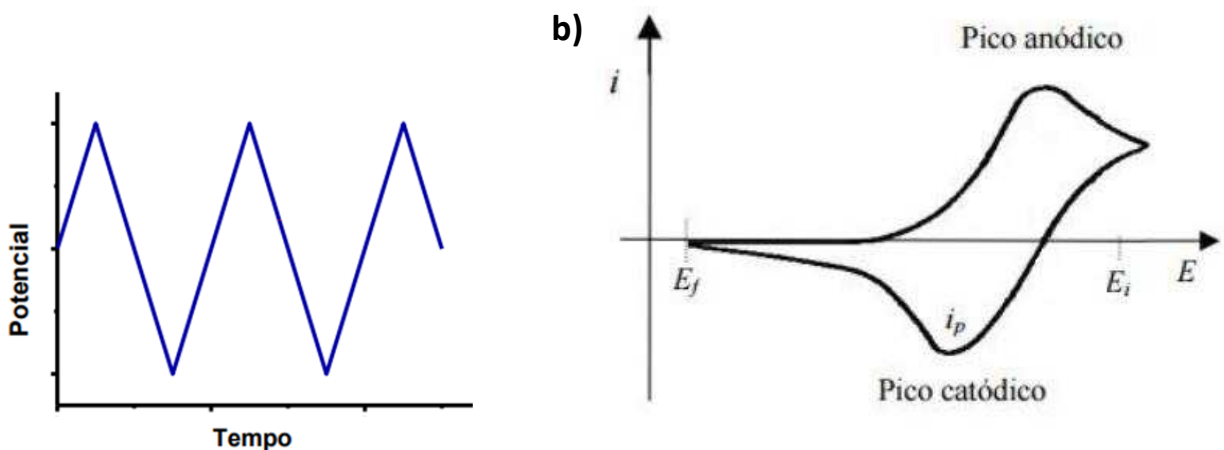


Figura 7: a) Comportamento do potencial variando com o tempo em uma voltametria cíclica [53] . b) Voltamograma típico resultante de uma voltametria cíclica [50].

3.2 Produção dos filmes finos de NIHCF

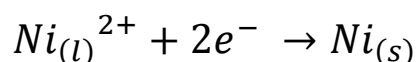
3.2.1 Eletrodeposição de Ni em substrato de Si

Neste trabalho a eletrodeposição do filme de Níquel foi realizada através do método potencioestático com uma solução contendo cloreto de Níquel (NiCl_2), cloreto de Sódio (NaCl) e ácido bórico (H_3BO_3), diluídos em água destilada e deionizada. As concentrações utilizadas se encontram na tabela 1:

REAGENTES	CONCENTRAÇÃO
NiCl_2	0,14 M
NaCl	1 M
H_3BO_3	0,5 M

Tabela 1: Concentração dos reagentes utilizados na solução para eletrodeposição de Ni em Si.

Com a diluição dos reagentes obtém-se íons de Ni^{2+} livres no eletrólito, e a deposição ocorre de acordo com a seguinte reação:



Para a eletrodeposição do filme de Níquel utilizou-se eletrodos de trabalho constituídos de hastes de aço inox e como substrato lâminas de Silício de aproximadamente 1cm^2 . A limpeza do substrato e a montagem dos eletrodos seguem a ordem abaixo:

1. Primeiramente, as lâminas de Si utilizadas como substrato são submetidas a um banho em Acetona, seguido de um banho em Álcool Isopropílico, em água destilada e deionizada, e finalmente em uma solução diluída de ácido fluorídrico 5%. Assim, obtém-se um substrato livre de resíduos orgânicos provenientes da manipulação, e livre da camada de oxido nativo.

2. Posteriormente o substrato é fixado na haste inox, e para melhorar a condutividade elétrica entre estes dois aplicou-se uma camada da liga de Galn na parte rugosa do substrato.
3. Por fim, o substrato é coberto por uma fita Teflon, que não reage com nenhum dos componentes da solução deixando exposta apenas uma área circular de $0,283 \text{ cm}^2$ onde ocorre a eletrodeposição (Figura 8).

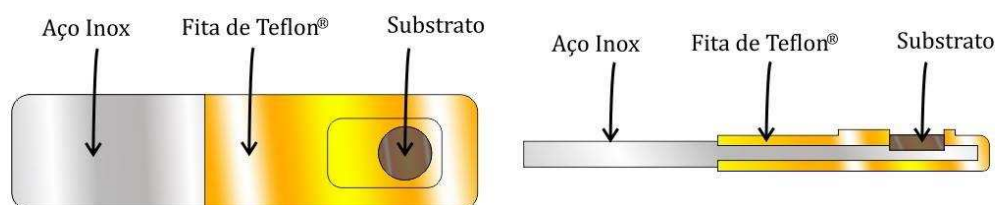


Figura 8: Esquema do eletrodo de trabalho.

Para analisar o comportamento eletroquímico do eletrólito de deposição de Ni quando utilizado um substrato de Si, e determinar o potencial de deposição da camada de Ni, foram realizadas voltametrias cíclicas numa faixa de potencial de -1.8 a -0.6V com uma taxa de varredura 50mV/s . O voltamograma resultante é mostrado na Figura 9.

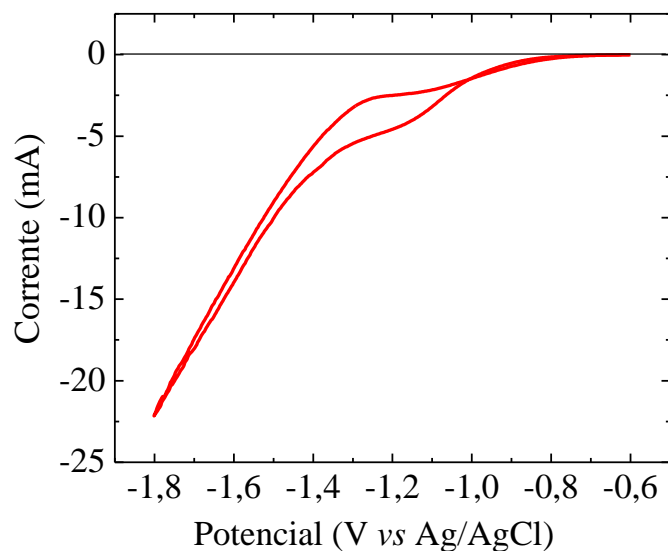


Figura 9: Voltamograma utilizado para a escolha do potencial de eletrodeposição do Ni em Si. A varredura foi realizada na faixa de potencial de -1.8 a -0.6V com uma taxa de varredura constante de 50mV/s .

Baseado no voltamograma (Figura 9) e em análises visuais de filmes eletrodepositados em potenciais em torno desse valor, o potencial adotado como mais adequado foi -1,1 V vs Ag/AgCl, e, o tempo de deposição de 40s.

3.2.2 Derivação de Ni em NiHCF

A segunda etapa para a obtenção do composto NiHCF consiste na derivação do Níquel eletrodepositado no substrato de Si em Hexacianoferrato de Níquel. Essa transformação eletroquímica é feita por meio de voltametrias cíclicas, onde, ocorrem as reações de oxirredução na interface eletrodo/eletrólito ao longo da varredura de potencial. Para a realização deste processo utilizou-se um eletrólito contendo nitrato de potássio (KNO_3), ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) e sulfato de níquel (NiSO_4) diluídos em água destilada e deionizada, cujas concentrações se encontram na Tabela II.

REAGENTES	CONCENTRAÇÃO
KNO_3	500 mM
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM
NiSO_4	1 mM

Tabela 2: Concentração dos reagentes utilizados na solução para derivação de Ni em NiHCF.

Antes do processo de derivação o eletrólito é agitado com a ajuda de um agitador magnético em média por 30 minutos, para garantir a diluição completa de todos os reagentes presentes. Após a diluição, a solução é deaerada por 10 minutos para a remoção do oxigênio. As voltametrias cíclicas são realizadas na mesma célula eletroquímica utilizada para a deposição de Ni em Si, diferindo apenas o eletrodo de trabalho, que neste caso, já contém o filme de Ni depositado anteriormente e do eletrólito.

As Voltametria Cíclicas foram realizadas na faixa de potencial de 0.19V a 1V, a uma taxa de varredura de 50mV/s. Neste trabalho foram feitas amostras variando-se o número de ciclos de 10 a 100.

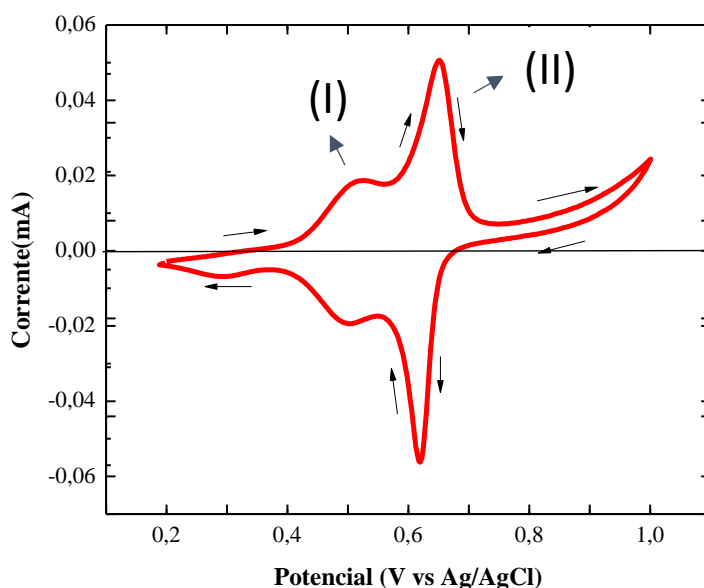
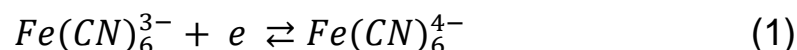
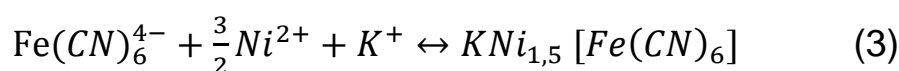
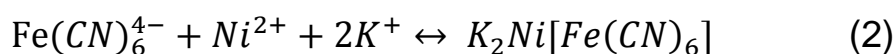


Figura 10: Voltamograma resultante da derivação de Ni em NiHCF. As voltametrias cíclicas foram realizadas na faixa de potencial de 0.19 a 1V, a uma taxa de varredura de 50mV/s. As setas indicam o sentido da varredura.

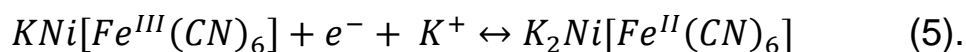
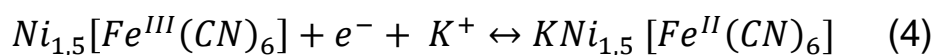
A Figura 10 mostra o voltamograma resultante da derivação de Ni em NiHCF. Durante a varredura no sentido do aumento dos potenciais (0,2→1V), o Ni presente no eletrodo de trabalho é oxidado em Ni²⁺. Já durante a varredura no sentido da diminuição dos potenciais (1V→0,2V) os íons de ferricianeto presentes na solução reduzidos para ferrocianeto conforme a equação (1):



Instantaneamente os íons $Fe(CN)_6^{4-}$ reagem quimicamente com os íons Ni²⁺ formando o NiHCF que é depositado na superfície do eletrodo de trabalho, conforme as equações (2) e (3):



Os picos de corrente gerados na voltametria cíclica se devem as reações de oxirredução que ocorrem durante a formação do filme e da intercalação reversível de íons de potássio na estrutura do NiHCF, conforme as equações (4) e (5). Este processo mantém a neutralidade de cargas dentro da estrutura do composto [33, 34].



Em virtude dos diferentes estados de oxidação do Níquel, o NiHCF aparece em duas formas o que explica surgimento de dois picos voltamétricos tanto anódicos quanto catódicos. Na figura 10 o primeiro pico (I) está associado a formação do $K_2Ni_2[Fe(CN)_6]$, de acordo com a reação química (5) e o segundo pico (II) está associado a formação do $KNi_{1,5}[Fe(CN)_6]$, conforme a reação (4) [23].

4. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho referentes ao método de preparação dos filmes finos de NiHCF bem como as caracterizações realizadas nos mesmo.

4.1 Derivação de Níquel em Hexacianoferrato de Níquel

Conforme mencionado na metodologia, a obtenção dos filmes finos de NiHCF se deu por meio de duas etapas, sendo a primeira delas a deposição de uma camada de Níquel sobre o substrato de Silício. A Figura 11 mostra um transiente de corrente resultante da deposição potencioestática do Níquel.

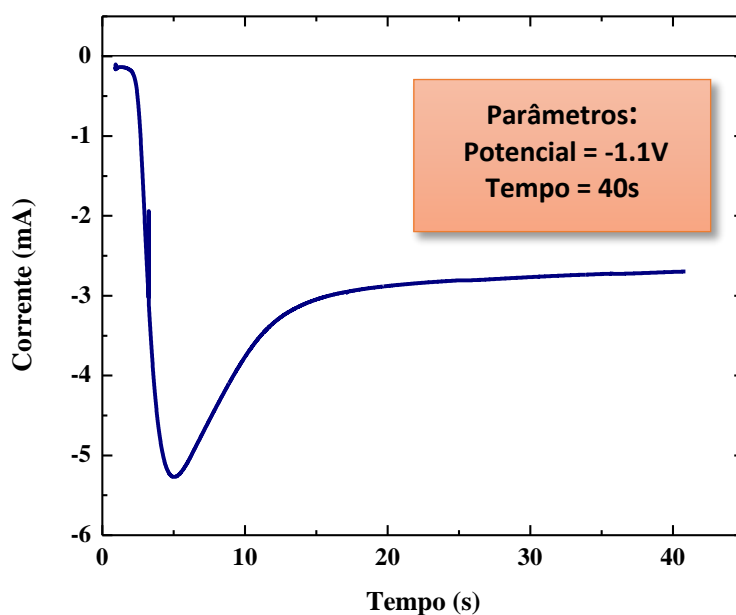


Figura 11: Transiente de corrente resultante da deposição potencioestática de Ni sobre substrato de Si, com o tempo de 40s de deposição.

É possível observar que a corrente se estabiliza nos primeiros instantes da deposição e em seguida permanece constante até o fim do processo. Esse fato nos indica que a quantidade de matéria depositado pode ser controlada pelo tempo de deposição, com uma boa reprodutibilidade. Assim, todos os filmes de

Níquel utilizados para a derivação em NiHCF possuem as mesmas características, visto que, todas as amostras foram preparadas com o mesmo tempo de deposição.

A segunda etapa para a obtenção dos filmes de NiHCF consistiu na transformação eletroquímica de Ni em NiHCF via voltametrias cíclicas sequenciais. A Figura 12 exibe o voltamograma resultante desta derivação para um filme feito com 30 ciclos.

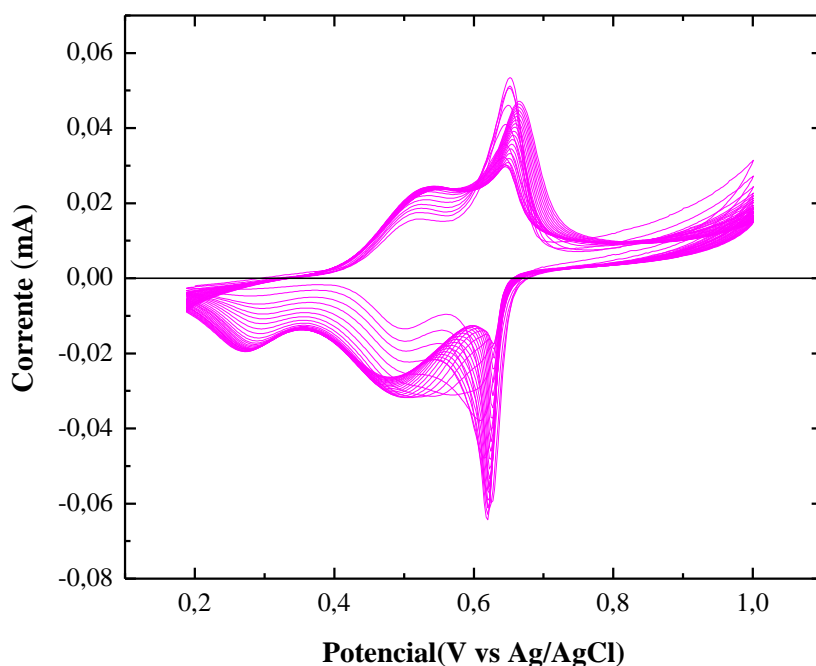


Figura 12: Voltamograma resultante da derivação de Ni em NiHCF com 30 ciclos na Voltametria Cíclica.

Por meio do gráfico acima, é possível notar que a intensidade da corrente na CV aumenta e depois diminui indicando a diminuição de sítios eletroativos disponíveis na superfície do eletrodo para a transformação eletroquímica de Ni em NiHCF [34]. Os picos na voltametria cíclica provenientes dos processos eletroquímicos e da intercalação/desintercalação dos íons de potássio na estrutura do composto, evidenciam a formação do NiHCF.

Nas seções posteriores as nomenclaturas 10C, 20C e assim por diante, serão utilizadas para identificar os filmes de NiHCF de acordo com o número de ciclos utilizados na voltametria cíclica.

4.2 *Estudo da Rugosidade Superficial*

4.2.1 *Microscopia de Força Atômica (AFM)*

O AFM é uma ferramenta altamente utilizada para estudar a morfologia da superfície de filmes finos e fornece características morfológicas da superfície através de imagens com alta resolução espacial. Neste trabalho ele foi a principal técnica de caracterização, empregada para fornecer um estudo qualitativo e quantitativo da rugosidade.

O funcionamento do AFM é baseado na varredura da superfície da amostra por uma sonda constituída de um conjunto haste-ponta denominado cantilever (Figura 13).

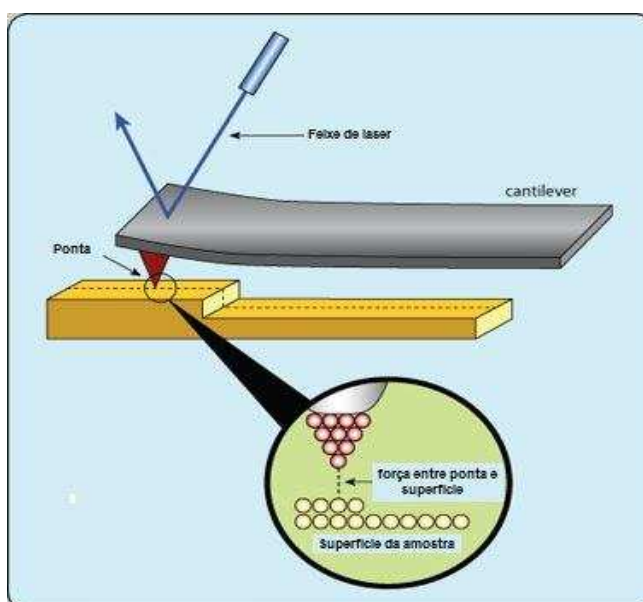


Figura 13: Representação conjunto haste-agulha AFM [51].

Quando o cantilever se aproxima da superfície da amostra, sofre deflexões devido as interações de forças entre os átomos da extremidade da ponta e os átomos da superfície. Estas deflexões são medidas por intermédio de um feixe de laser que incide na parte superior da haste onde existe uma superfície

espelhada que reflete a luz do laser. Em seguida, a luz refletida passa através de uma lente e incide sobre um fotodetector cujo sinal de saída é recolhido e, as variações de posições e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões são medidos. Os dados das deflexões no cantilever são utilizados para construir uma imagem topográfica da superfície.

O AFM pode ser operado em diferentes modos, que, referem-se a distância entre a ponta e a amostra durante a varredura sendo eles: contato, não contato e contato intermitente. No modo contato, a distância entre a ponta e a superfície é da ordem de poucos angstroms, de forma que a força envolvida nesta interação é repulsiva decorrente da repulsão coulombiana entre as nuvens eletrônicas dos átomos da ponta e da superfície de contato. Este modo é indicado para amostras duras, uma vez que as forças geradas entre a ponta e a superfície podem danificar a amostra. Já no modo não contato, a distância entre a ponta e a superfície da amostra é de dezenas a centenas de angstroms, de modo que as forças de Van der Waals que possuem caráter atrativo, dominam a interação entre eles. Uma vantagem deste modo é que os efeitos do atrito entre a ponta e a amostra são eliminados, entretanto, não possui aplicabilidade geral, devido principalmente a redução de resolução, uma vez que a distância entre a ponta e a superfície da amostra é relativamente grande.

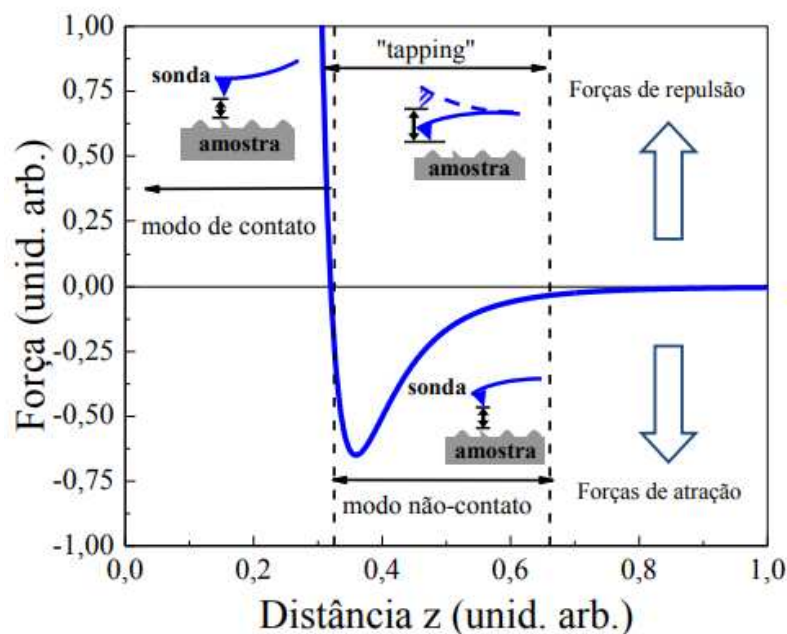


Figura 14: Curva típica da força de interação existente entre átomos da sonda de um Microscópio de Força Atômico e os átomos da superfície da amostra [36].

A Figura 14 mostra um gráfico da força de interação em função da distância entre a ponta e a superfície da amostra, juntamente com os modos de operação.

Neste trabalho utilizou-se o modo contato intermitente, onde, a haste oscila próximo a sua frequência de ressonância com alta amplitude, e a ponta fica próxima da amostra mantendo um contato intermitente com a superfície. Dependendo da distância média entre a ponta e amostra a amplitude de oscilação é reduzida, de modo que, o atrito causado sobre a amostra pela ponta se torna desprezível [35, 36].

Neste trabalho foram adquiridas imagens de AFM para todas as amostras. As varreduras foram realizadas em 3 regiões diferentes de cada amostra, e para cada região, foram coletadas 3 imagens centradas na mesma origem, porém com tamanhos distintos: $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$, $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, e $7.5\mu\text{m} \times 7.5\mu\text{m}$, todas com uma resolução de 512 pixels x 512 pixels. A Figura 15 apresenta algumas imagens obtidas para os filmes Ni, 10C, 50C e 80C, todas com $5\mu\text{m}$ a título de comparação, e, sua respectiva imagem em 3D.

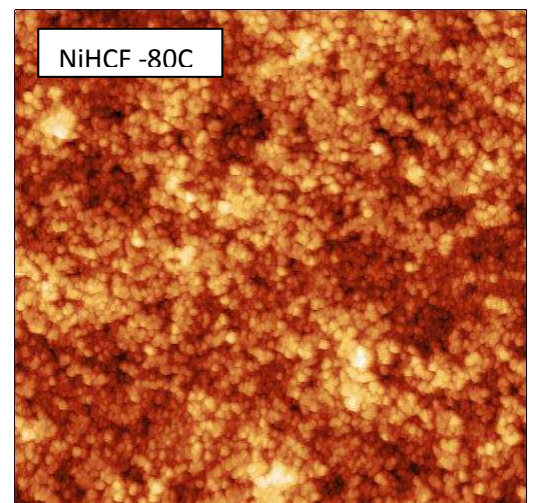
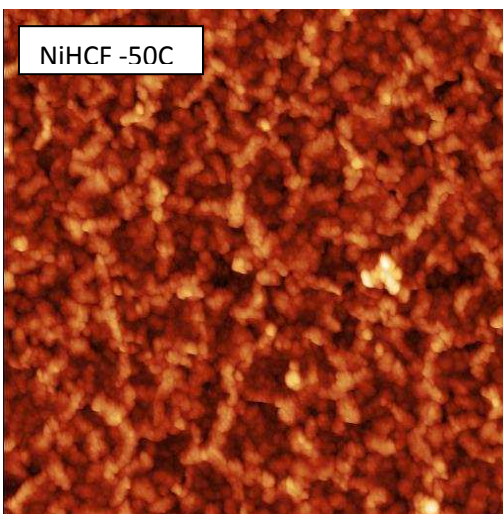
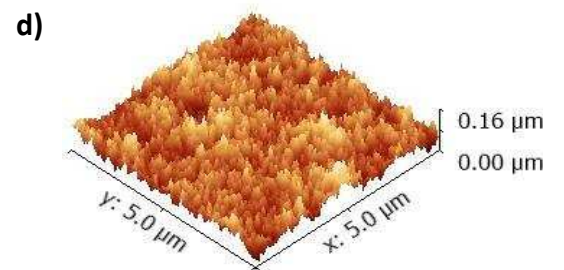
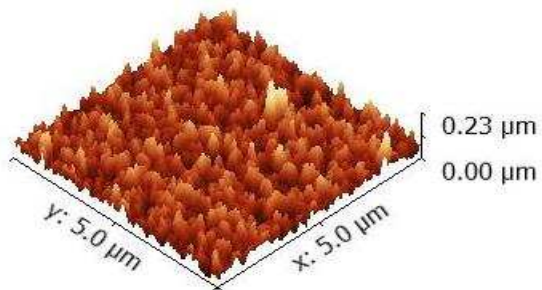
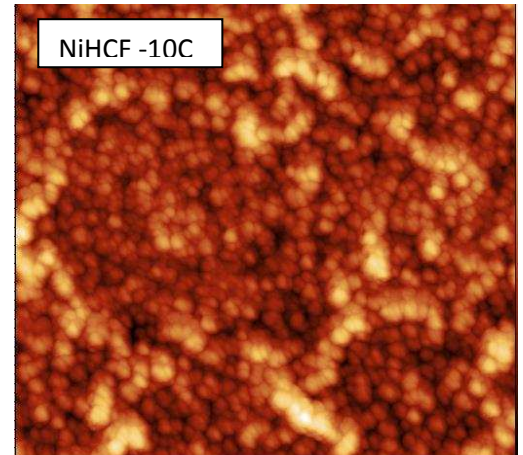
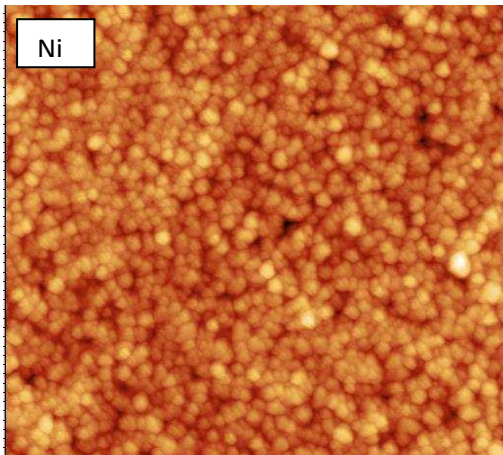
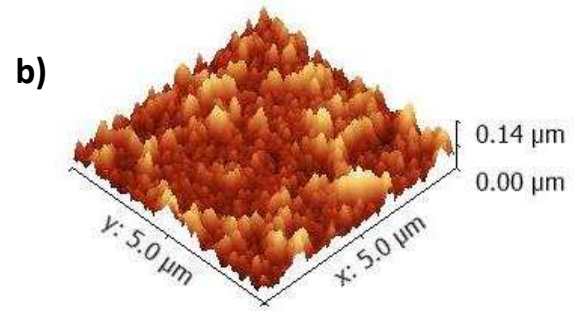
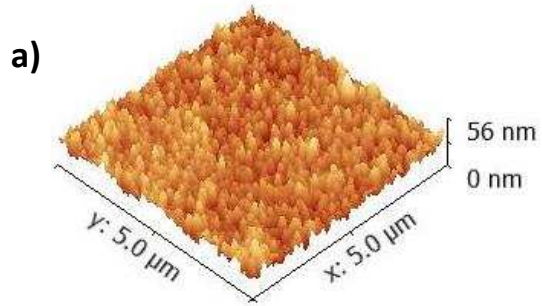


Figura 15: Imagens obtidas via AFM para os filmes de a) Ni e de NiHCF preparados com b) 10 ciclos; c) 50 ciclos e d) 80 ciclos.

Através destas imagens mostradas na Figura 15 é possível fazer uma análise qualitativa da rugosidade dos filmes de NiHCF e notar uma mudança visível na morfologia superficial das amostras obtidas com diferentes números de ciclos, e também destas com a amostra contendo somente o filme de Níquel. Por meio da Figura 15.a percebe-se que o filme de Níquel é relativamente uniforme possuindo grãos compactos e arredondados com tamanhos equivalentes. O filme de NiHCF obtido com 10 ciclos (Figura 15.b) exibe uma topografia semelhante à do filme de Ni, entretanto, observa-se uma tendência de aumento da altura dos grãos ao longo da superfície, conforme pode ser observado na imagem. Analisando a Figura 15.c observa-se uma mudança mais acentuada na morfologia superficial para o filme de NiHCF obtido com 50 ciclos, onde claramente só há presença de NiHCF, devido a ocorrência de coalescência dos grãos, caracterizando um filme mais fechado. Já para o filme feito com 80 ciclos ocorre uma mudança extrema na morfologia com um aumento visível na quantidade de grãos, como pode ser verificado pela Figura 15.

Todas as características discutidas nessa seção sobre a rugosidade superficial dos filmes finos de NiHCF irão refletir quantitativamente na rugosidade superficial das amostras, como será visto na seção a seguir.

4.2.2 Função de correlação altura-altura

Para uma descrição quantitativa da rugosidade dos filmes de NiHCF, utilizou-se a função de correlação altura-altura (HHCF-*Heigh-Heigh-Correlaction-Function*) que é definida por:

$$H(r) = \langle [h(x_2, y_2) - h(x_1, y_1)]^2 \rangle$$

onde, x_1 e x_2 representam as posições horizontais de quaisquer dois pontos sobre a superfície separados por uma distância r , y_1 e y_2 suas alturas

respectivas. Em síntese, a função $H(r)$ descreve a diferença média de altura entre quaisquer dois pontos separados por uma distância r [37].

Fenomenologicamente, HHCF pode ser representada na forma:

$$H(r) = 2w^2 \left[1 - e^{-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha}} \right]$$

Onde, w é a rugosidade média quadrática (*RMS* - do inglês Root Mean Square), α é o parâmetro de Hurst e ξ é o comprimento de correlação. Esta função se comporta da seguinte maneira:

$$\begin{cases} H(r) = 2w^2 \left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha} , & r \ll \xi \\ H(r) = 2w^2 , & r \gg \xi \end{cases}$$

ou seja, para valores pequenos de r , $H(r)$ é crescente e depende de r . Para valores grandes de r , $H(r)$ atinge um valor de saturação $2w^2$. O ponto de transição entre estes dois tipos de comportamentos ocorre em $r = \xi$, que define o comprimento de correlação, sendo este o valor da distância típica em que as alturas estão correlacionadas [38].

A Figura 16 mostra o gráfico em escala log-log da função de correlação altura-altura $H(r)$ em função da distância r , onde é possível ver claramente o comportamento da função conforme descrito anteriormente. No gráfico estão indicados os respectivos valores da saturação $2w^2$ e do comprimento de correlação ξ .

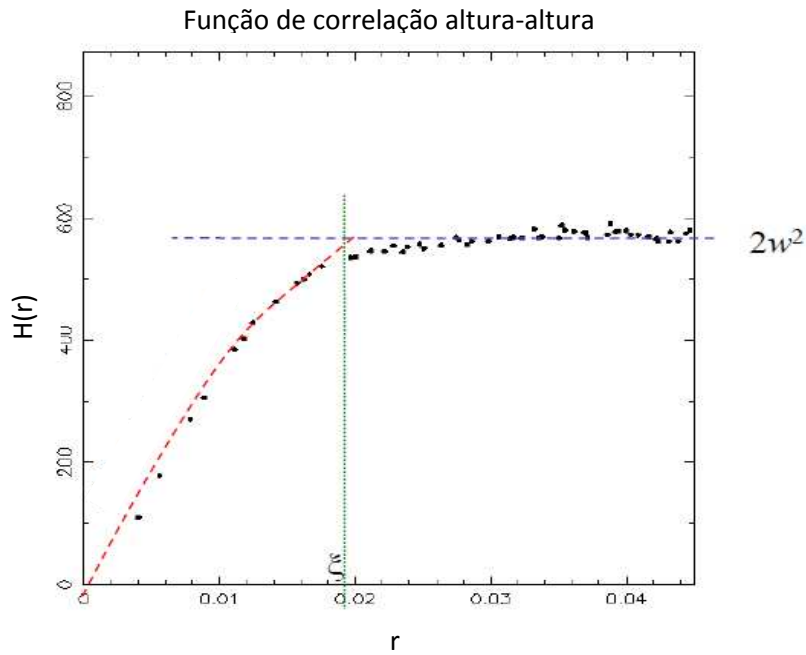


Figura 16: Comportamento da Função de correlação altura-altura [38].

Neste trabalho temos interesse apenas no valor rugosidade média quadrática (w), portanto, utilizou-se apenas a parte constante das curvas para a retirada dos dados. A partir das imagens obtidas por AFM utilizando-se o software Gwyddion, as funções de correlação foram geradas, cujas curvas resultantes para alguns filmes estão representadas Figura 17.

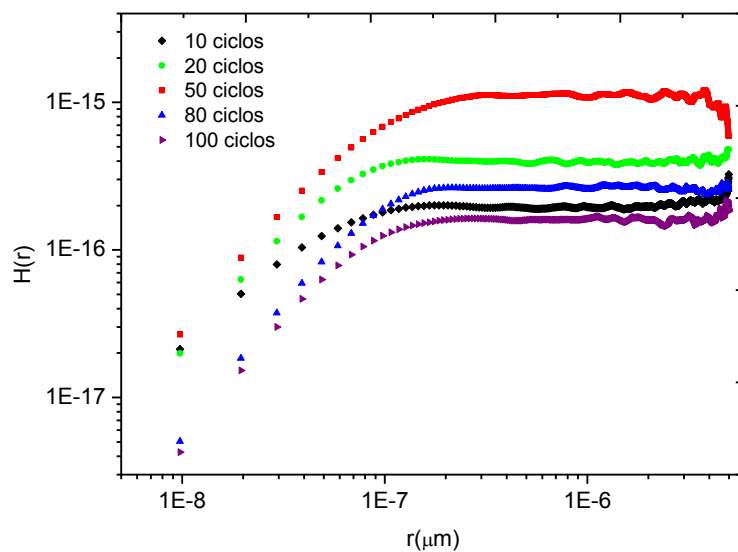


Figura 17: Função de correlação altura- altura em função do comprimento para imagens de 5 μm.

Utilizando-se a equação (4), temos,

$$w = \sqrt{\frac{H(r)}{2}}$$

Assim, para cada curva, foi possível calcular o valor da rugosidade a partir do valor de saturação de $H(r)$. A Figura 18 relaciona os valores de rugosidade obtidos com número de ciclos utilizados na preparação de cada amostra. O valor referente a 0 ciclos indica o filme que contém apenas Níquel.

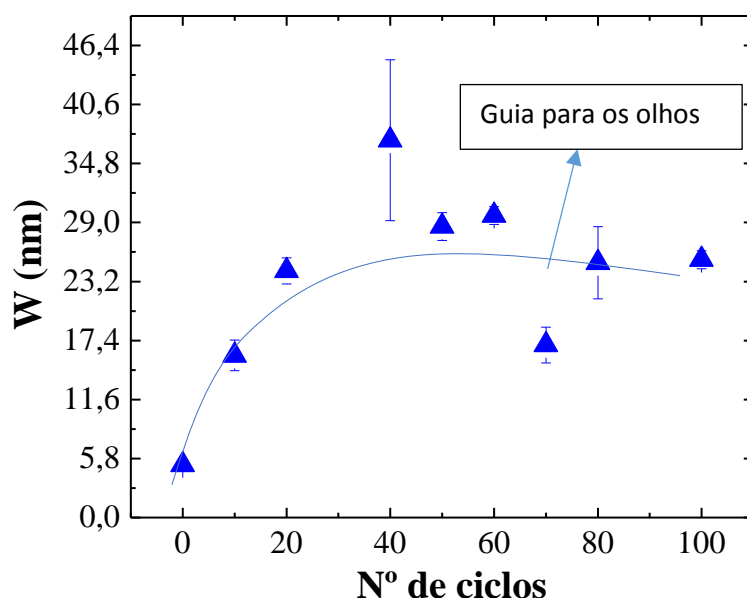


Figura 18: Gráfico da rugosidade superficial em função do número de ciclos.

Observa-se na Figura 18 que ocorre uma mudança visível na rugosidade superficial (W) dos filmes com o número de ciclos. Note que há um aumento da rugosidade do filme de 10 ciclos em relação ao filme que contém apenas Níquel, como veremos nas caracterizações posteriores isso é decorrente do crescimento de NiHCF durante o processo de derivação. Observe ainda na Figura 18, que claramente não há uma relação linear entre as duas grandezas, entretanto, existe uma correlação entre a rugosidade superficial e outras propriedades do filme, como no potencial de armazenamento de energia que será abordado na seção 4.5.

4.3 Caracterização Morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter as informações da morfologia superficial dos filmes finos de NiHCF, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através desta técnica, é possível obter imagens de alta resolução da superfície de amostras diversas. Para a aquisição das imagens utilizou-se um microscópio da marca JEOL - modelo JSM1610LA.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons que realiza uma varredura pela superfície da amostra. Coletando-se os elétrons secundários emitidos do material em função da região da superfície onde foram emitidos, pode-se gerar uma imagem de toda superfície analisada e, com isso, obter informações sobre a morfologia da amostra. A imagem de microscopia eletrônica de varredura também pode ser gerada pela detecção dos elétrons retroespehados [32]. A Figura 19 mostra imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de Níquel, 10C, 50C e 80C respectivamente.

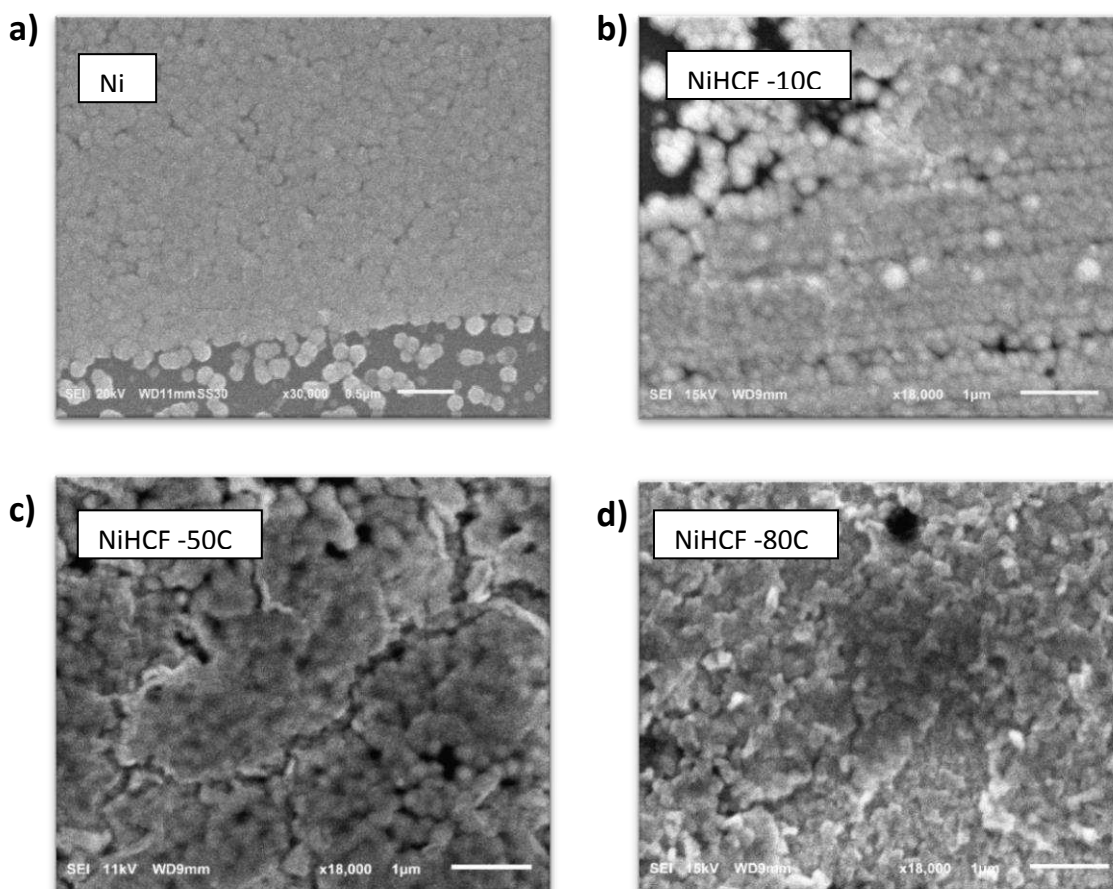


Figura 19: Imagens obtidas via MEV para o filme de a) Ni e para os filmes de NiHCF preparados com b) 10 ciclos; c) 50 ciclo e d) 80 ciclos.

Observando as imagens da Figura 19, é possível notar uma mudança na morfologia superficial dos filmes de NiHCF com variação do número de ciclos utilizados no preparo dos mesmos. Este efeito já era esperado, visto que, conforme mostrado na seção anterior, a variação do número de ciclos resulta na mudança da rugosidade superficial dos filmes, como consequência, deve haver alteração na morfologia. Além do mais, comparando as imagens obtidas por MEV com as imagens obtidas por AFM, é possível notar que existe uma concordância entre elas, de modo que para o filme contendo apenas Níquel é possível observar a formação dos grãos arredondados e compactos se assemelhando ao filme preparado com 10 ciclos. Para os filmes de de 50 e 80 ciclos, ocorre uma mudança mais atenuada na morfologia devido ao aumento da altura dos grãos e coalescência dos mesmos, indicando fechamento do filme.

Fazendo uma análise química de uma amostra de NiHCF com 100 ciclos via espectroscopia por dispersão de energia (EDS), observa-se a presença de Ferro (Fe), Carbono (C), Nitrogênio (N), Níquel (Ni), Potássio (K) e Silício (Si). A presença destes elementos já era esperada, uma vez que, os filmes de NiHCF foram derivados de uma camada de Níquel eletrodepositada sobre um substrato de Silício. A Figura 20 mostra o espectro obtido pela análise EDS.

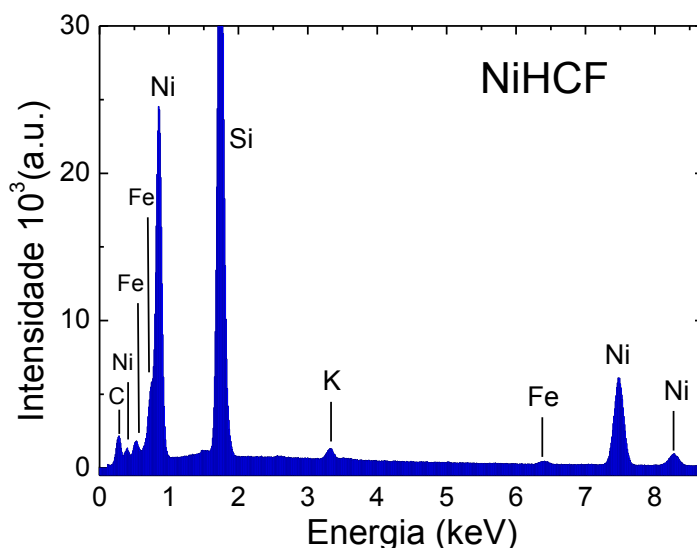


Figura 20: Espectro obtido por EDS do filme de NiHCF com 100 ciclos.

4.4 *Caracterização Estrutural*

4.4.1 *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional utilizada para fornecer informações acerca da composição química e da estrutura cristalina de um material. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de luz monocromático na amostra, que é espalhada em todas as direções após sua interação com as moléculas da mesma. Grande parte desta luz espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento Rayleigh), e uma pequena fração possui uma frequência diferente da frequência da radiação incidente constituindo o espalhamento Raman, a partir do qual os espectros são obtidos [39].

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para se obter os espectros dos filmes contendo apenas Ni, e para os filmes de NiHCF com os ciclos de 10 a 100. Os espectros foram coletados com um espectrômetro micro-Raman Renishaw in-Via equipado com linha laser de argônio 514,5 nm. As medidas foram realizadas em diferentes pontos da superfície da amostra usando uma lente objetiva de 50x de longa distância, resultando em um ponto de laser com um diâmetro em torno de 1 μ m no plano focal. A potência de excitação do laser na superfície da amostra foi de 0,9 mW, ao qual as amostras foram expostas por 30s. A Figura 21 mostra o espectro resultante.

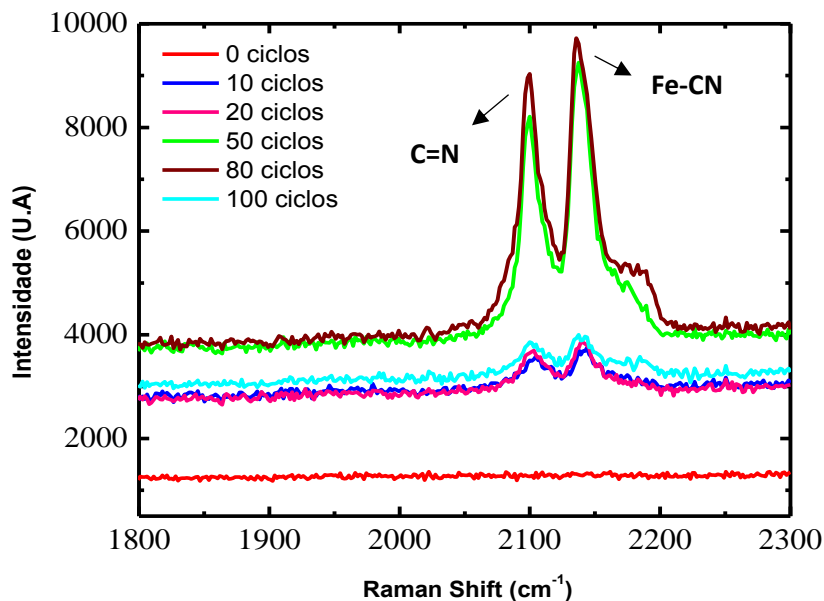


Figura 21: Espectro Raman para os filmes de Níquel e os filmes de NiHCF preparados com 10, 20, 50, 80 e 100 ciclos.

Conforme observa-se na Figura 21, não há presença de picos para o filme contendo apenas Níquel no intervalo mostrado, enquanto é possível visualizar um pico em aproximadamente 2100cm^{-1} e outro em aproximadamente em 2150cm^{-1} para os filmes de NiHCF. Estas bandas evidenciam a formação do NiHCF, uma vez que, a primeira está associada as ligações C=N, e a segunda é originada dos modos vibracionais das ligações Fe-CN [40, 41]. Note que para os filmes com 50, 80 e 100 ciclos é evidente o surgimento de um “ombro” no pico relacionado aos modos vibracionais das ligações Fe-CN em aproximadamente 2190cm^{-1} . O surgimento deste “ombro” provavelmente é consequência da interação do material com o laser e à sensibilidade do NiHCF ao mesmo.

Mediante uma análise deste espectro, é possível inferir que há formação de NiHCF em toda a extensão da amostra, entretanto, não é clara a relação dos espectros com o número ciclos utilizados na derivação dos filmes. Provavelmente, isso se deve ao fato da derivação não ser uniforme e as medidas serem pontuais não abrangendo a amostra como um todo.

4.4.2 Difractometria de Raios-X

A estrutura cristalográfica dos compostos fabricados neste trabalho foi avaliada por medidas de difração de raios-X (DRX). Os padrões de DRX foram registrados usando um difratômetro Bruker (modelo D8 Discover) equipado com uma fonte de radiação Cu K- α ($\lambda = 0,15418$ nm). A difração de raios-X é um fenômeno resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios-X) e a matéria ordenada. Baseada neste fenômeno, a técnica de difratometria de raios-X consiste na incidência de radiação em uma determinada amostra, e um espectro de raios-X do material é obtido através da medida de intensidade do feixe de refletido pela amostra em relação ao ângulo do feixe incidente. Para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda do feixe incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material a ser analisado [30]. Por meio desta técnica é possível analisar de forma não destrutiva a estrutura cristalina de um material.

Medidas de DRX foram realizadas para se obter os espectros dos filmes contendo apenas Ni (0 ciclos), e para os filmes de NiHCF com 30, 50, 80 e 100 ciclos. Conforme o esquema representado na Figura 22, os padrões de difração foram obtidos em ângulo rasante, ou seja, o ângulo de incidência Θ é pequeno e, juntamente com a amostra, permanecem fixos. Por sua vez, o ângulo de detecção 2Θ foi variado entre 10° e 80° .

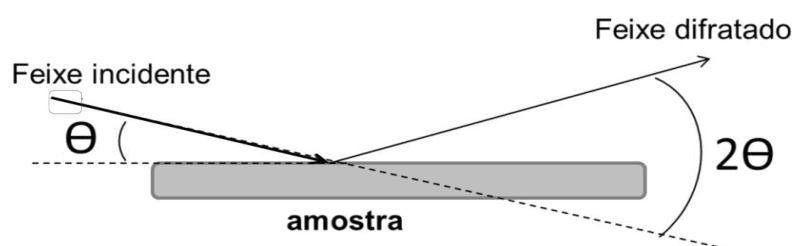


Figura 22: Esquema da montagem experimental simplificada para a realização das medidas de difração de raios-X em ângulo rasante [52].

A figura 23 mostra o espectro de raios-X resultante destas medidas.

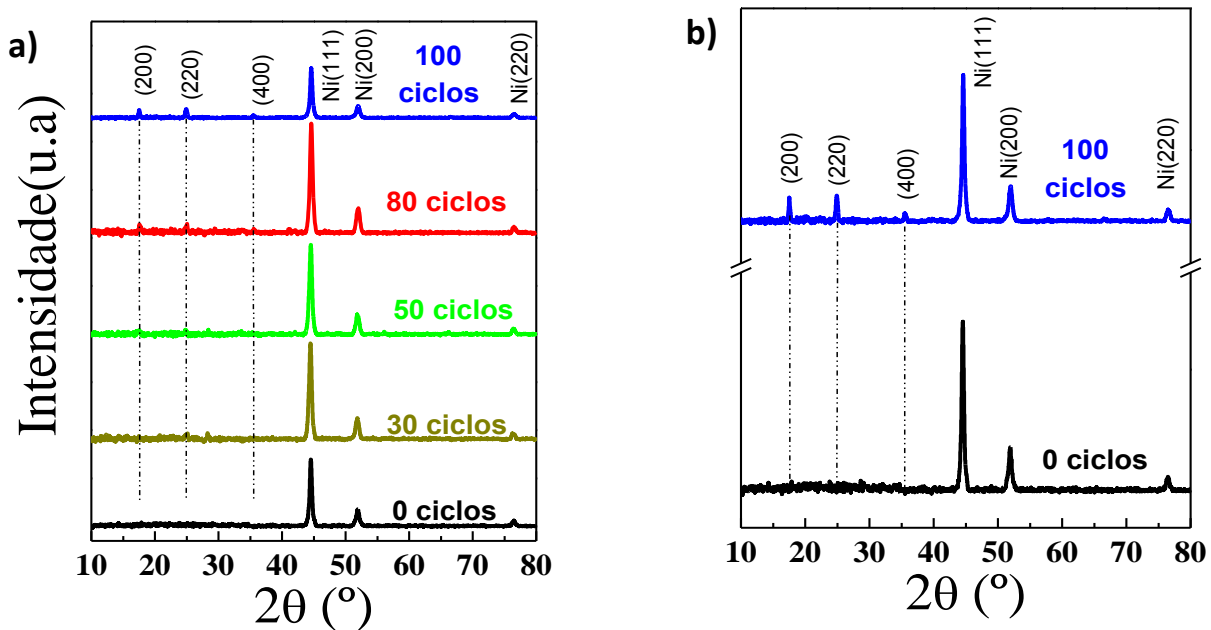


Figura 23: a) Espectro de raios-X para os filmes de Ni, e de NiHCF com 30, 50, 80 e 100 ciclos b) Comparação entre os perfis obtidos para os filmes de Ni e de NiHCF com 100 ciclos.

Observando o espectro de DRX da amostra de 0 ciclos na parte inferior das Figuras 23(a) e 23(b), é possível visualizar os picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200) e (220). Esses picos estão relacionados com a camada de Níquel eletrodepositada sobre o substrato de Silício e são evidentes em todas as amostras analisadas. Por outro lado, como pode ser verificado na figura 23(a), novos picos referentes aos planos (200), (220) e (400) surgem à medida que os filmes de NiHCF são formados. Como esperado, os picos relacionados ao NiHCF ficam mais evidentes para os filmes com números de ciclos maiores. Dessa forma, esses picos são a assinatura de que o filme NiHCF está sendo formado com sucesso e indicam que o crescimento do composto segue a orientação cristalográfica do Ni. A figura 23(b), mostra o perfil de raios-X para as amostras contendo o filme de Níquel e o filme NiHCF com 100 ciclos, de modo que é possível ver claramente a assinatura do NiHCF para este último, onde os picos de difração são mais intensos. O perfil de raios X do NiHCF aqui apresentado pode ser bem indexado com o padrão do Azul da Prússia com estrutura cúbica de face centrada [42]. Portanto, as medidas de DRX confirmam a presença do NiHCF nas amostras.

4.4.3 Caracterização Magnética

As propriedades magnéticas das amostras estudadas neste trabalho foram medidas com um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating sample magnetometer VSM) modelo EZ9 da MicroSense. Dessa maneira, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo de magnético externo (H) em temperatura ambiente. Para a realização das medidas, o campo magnético foi aplicado tanto paralelo quanto perpendicular ao plano da amostra e estão indicados nos insertes nas Fig. 24(a) e 24(b). Nas curvas de histerese mostradas na Figura 24, os valores medidos estão normalizados pelo valor da magnetização do filme puro de Ni (nomeado como 0 ciclos) medido em campo máximo ($M_{Hmax} = 1,5$ Tesla).

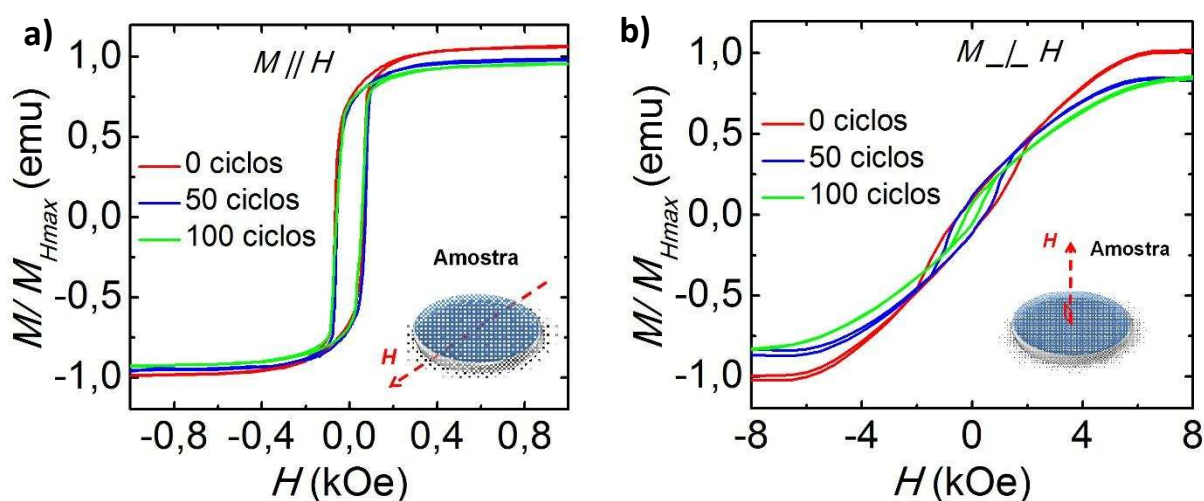


Figura 24: Medidas de magnetização para os filmes de Ni, e de NiHCF com 50 e 100 ciclos com campo de magnetização aplicado a) paralelo ao aplanho da mostra e b) perpendicular ao plano da amostra.

Conforme os resultados apresentados pela Figura 24(a), o campo coercitivo (H_c) possui um valor de 65 Oe e não varia com o número de ciclos. Entretanto, é possível notar que ocorre uma diminuição da magnetização em campo máximo, com o aumento do número de ciclos. Essa mudança provavelmente se deve ao fato de que a magnetização na amostra ser predominantemente da camada de Níquel (Ni). Dessa maneira, a magnetização em campo máximo diminui com o aumento do número de ciclos, uma vez que a quantidade de Ni diminui, já que parte deste é transformada em NiHCF no processo

de derivação. Note ainda na Figura 24(a) que o valor da magnetização remanente é 0,7 (70%) em relação ao valor de saturação e independe do número de ciclos. Por outro lado, na Figura 24(b) verificamos que o H_c possui os seguintes valores: 200 Oe para amostra de NiHCF-100 ciclos e 500 Oe para as amostras de Ni e NiHCF-50 ciclos. Assim como nas medidas anteriores, também verificamos uma diminuição suave da magnetização em campo máximo, com aumento no número de ciclos. Verificamos ainda que a magnetização remanente é 0,1 (ou 10%) em relação ao valor de saturação e também independe do número de ciclos. Por fim, através da comparação das Figuras 24(a) e 24(b), podemos afirmar que o eixo preferencial da magnetização (ou eixo fácil da magnetização) é paralelo ao plano das amostras.

4.5 *Medidas de Descarga Galvanostática*

A fim de analisar o comportamento dos filmes finos de NiHCF no que se refere ao armazenamento de energia e como essa propriedade se relaciona com a rugosidade dos mesmos, medidas de carga/descarga galvanostática foram realizadas.

Com esta técnica é possível quantificar a densidade de energia que cada filme é capaz de armazenar. A técnica de carga/descarga é realizada na mesma célula eletroquímica descrita na metodologia, contendo como eletrólito 1M de KNO_3 . Ela se baseia na aplicação de uma corrente constante no eletrodo de trabalho de um potencial inicial V_i até um potencial final V_f , ocorrendo assim o processo de carga, que neste trabalho refere-se a intercalação de íons de potássio na estrutura do NiHCF. Em seguida a polarização no eletrodo é invertida mantendo-se a corrente fixa, ocorrendo então, o processo de descarga, referente a desintercalação dos íons de potássio da estrutura do NiHCF. A janela de potencial é a mesma onde o eletrodo apresenta um comportamento reversível. Como resultado das medidas, obtém-se uma curva de potencial por tempo, que

pode ter dois aspectos distintos (Figura 25), de acordo com o mecanismo de armazenamento que o eletrodo apresenta.

A Figura 25.a mostra uma curva de carga/descarga onde existe uma

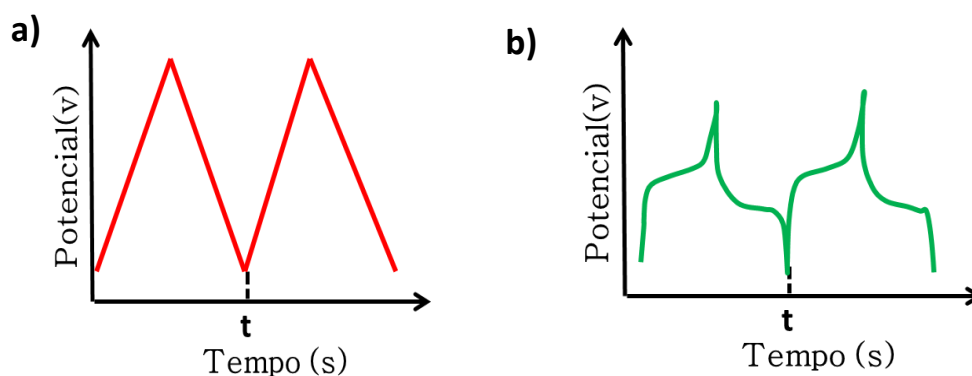


Figura 25: Curva de carga e descarga para eletrodo se comportando como a) capacitor e b) bateria [52].

relação linear entre o potencial e o tempo, característica de eletrodos que se comportam como capacitor. Nos eletrodos que apresentam este comportamento, o armazenamento de energia ocorre através do acúmulo de carga na dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, onde, o plano de cargas do lado do eletrodo possui polaridade oposta à do lado do eletrólito semelhante a um capacitor. Já a Figura 25.b mostra uma curva de c/d referente a um eletrodo que se comporta como bateria. Nestes eletrodos, a energia é armazenada na forma eletroquímica, isto é, devido as reações de oxirredução que ocorrem na interface eletrodo eletrólito. Em eletrodos do tipo bateria, a energia armazenada leva mais tempo para ser entregue comparado ao eletrodo do tipo capacitor, razão pela qual surge um platô na curva de carga e descarga [43]. Para determinar a janela de potencial na qual as medidas de c/d para os filmes de NiHCF deveriam ser realizadas, foram feitas CV's no eletrólito de KNO_3 . A Figura 26 mostra a CV resultante para o filme de NiHCF obtido com 20 ciclos, realizada na faixa de potencial de 0.2V a 0.9V, a uma taxa de varredura de 50mV/s.

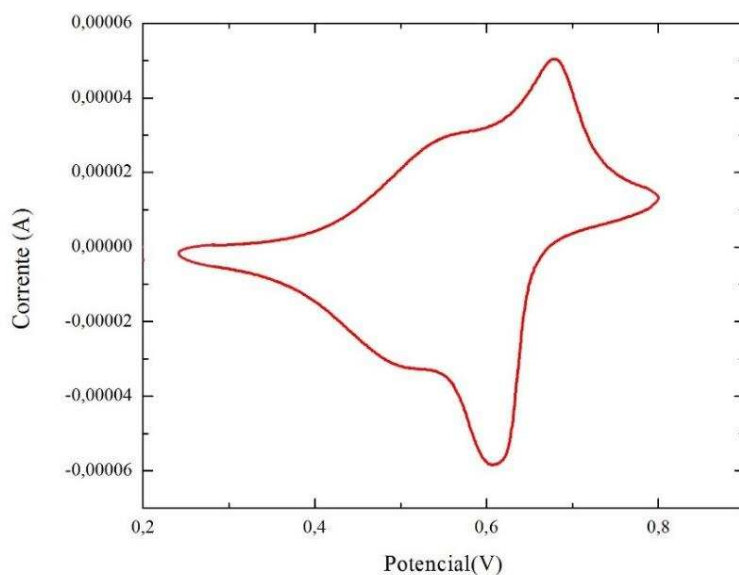


Figura 26: Voltametria de um filme de NiHCF em solução de KNO_3 .

Note, que a CV apresenta picos de oxirredução resultantes da intercalação de íons de potássio na estrutura do NiHCF, o que já sugere que os filmes de NiHCF se comportam como bateria, ou seja, que o armazenamento de energia é proveniente de reações eletroquímicas.

A Figura 27 mostra as curvas resultantes de medidas carga e descarga realizadas para alguns filmes de NiHCF. Observando as curvas é evidente a presença do platô, o que comprova o comportamento dos filmes como bateria.

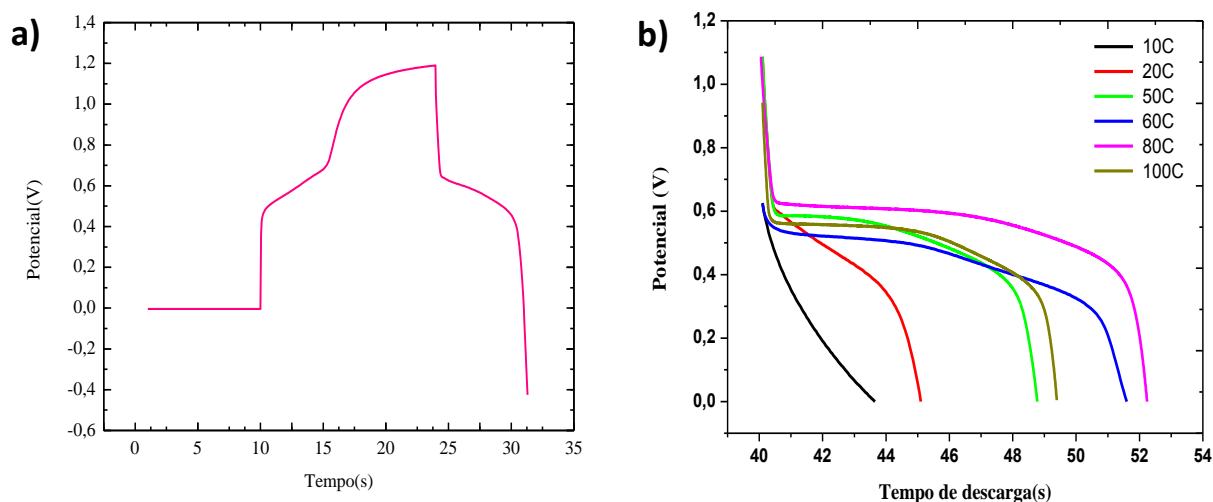


Figura 27: a) Curva de carga/descarga do filme de NiHCF com 20C. b) Curva de descarga dos filmes de NiHCF com 10, 20, 50, 60, 80 e 100C.

A densidade de energia acumulada no eletrodo é calculada por meio da integral das curvas de descarga, ou seja,

$$E = I \int V dt \quad (5)$$

Neste cálculo utiliza-se apenas a curva de descarga, uma vez que as reações não são totalmente reversíveis, apenas uma parcela da energia armazenada é liberada. Logo a energia descarregada é a energia real acumulada no eletrodo [43]. A Figura 28 mostra o gráfico de Energia por N^o de ciclos para todas as amostras de NiHCF.

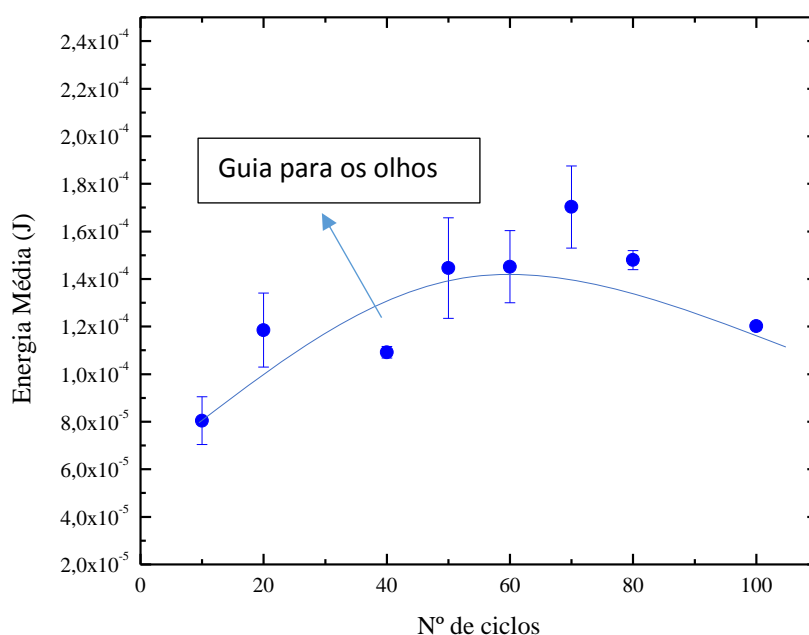


Figura 28: Gráfico de energia armazenada nos filmes de NiHCF por número de ciclos.

Verificando o gráfico acima, é possível observar que existe uma assinatura semelhante ao comportamento exibido para a rugosidade superficial, indicando a existência de uma possível correlação entre estas duas propriedades. A fim de certificar esse relacionamento, foi feito um gráfico de E/W por N^o de ciclos, mostrado pela Figura 29.

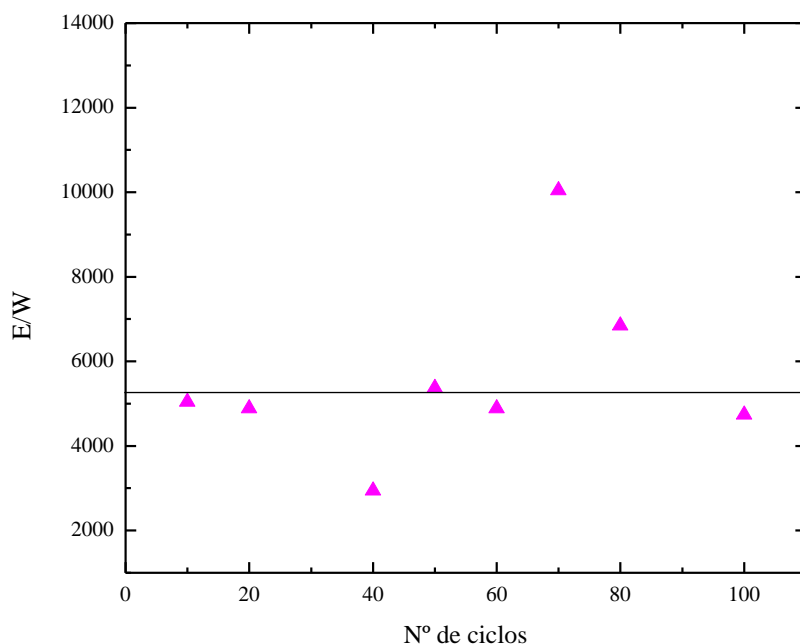


Figura 29: Gráfico de Energia/Rugosidade "versus" número de ciclos.

Conforme pode ser verificado no gráfico acima, existe uma relação aproximadamente linear entre a densidade de energia armazenada e a rugosidade dos filmes de NIHCF, exceto para os filmes de 70 e 90 ciclos. Essa linearidade se deve ao fato de que, quanto maior a área superficial do filme, maior a quantidade de sítios eletroativos disponíveis para a intercalação de íons de potássio na estrutura, o que acarreta uma maior quantidade de energia armazenada. Assim, os filmes que possuem rugosidade maior armazenam mais energia, já que, a rugosidade está diretamente relacionada com a área superficial.

5. Conclusões

Por meio do trabalho desenvolvido foi possível a obtenção de filmes finos de NiHCF, bem como um estudo da rugosidade superficial destes filmes e seu relacionamento com propriedades diversas do composto.

Por meio de imagens obtidas por AFM e fazendo uso da função de correlação altura-altura foi possível calcular a rugosidade superficial dos filmes de Ni e NiHCF, e concluir que ocorre uma mudança desta com a alteração do número de ciclos. Imagens obtidas via MEV mostram uma transformação evidente na morfologia dos filmes com o aumento do número de ciclos, e essa mudança concorda com os resultados de AFM.

Por meio de medidas de espectroscopia Raman pode-se inferir que há formação de NiHCF em toda a extensão das amostras. Medidas de DRX mostram que o perfil obtido para os filmes de NiHCF pode ser indexado ao do Azul da Prússia, confirmando assim a presença de NiHCF. Além disso, foi possível concluir que o NiHCF cresce seguindo a orientação do Ni.

Afim de avaliar a possibilidade de correlação entre a formação dos filmes de NiHCF com as suas propriedades magnéticas, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo externo aplicado H , tanto paralelo ($M\parallel H$) quanto perpendicular ($M\perp H$) ao plano. É possível notar uma diminuição da magnetização em campo máximo com o aumento do número de ciclos nas duas configurações de campo aplicado. Esse comportamento é esperado uma vez que as propriedades magnéticas são mais influenciadas pelo filme de Ni. Verificamos ainda nas duas situações, que a magnetização remanente independe do número de ciclos. Na condição $M\parallel H$ não é verificada alterações no campo coercitivo nas amostras. Contudo, na situação $M\perp H$, o valor do campo coercitivo é menor para os filmes de NiHCF-100 ciclos.

Por fim, as medidas de carga e descarga galvanostática foram feitas para verificar uma possível relação da rugosidade superficial dos filmes de NiHCF com a propriedade de armazenamento de energia do composto. Por meio dos

resultados obtidos, concluiu-se que há evidências da correlação entre essas duas propriedades.

6. Referências Bibliográficas

- [1] 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*, vol. 48, pp. 4261-4269, 2003.
- [2] N. Vishnu e A. S. Kumar, "A new strategy for simple and quick estimation of redox active nickel impurity in pristine SWCNT as nickel hexacyanoferrate by electrochemical technique", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 283, pp. 1111-1119, 2017.
- [3] X. Wang *et al.*, "Facile electrosynthesis of nickel hexacyanoferrate/poly(2,6-diaminopyridine) hybrids as highly sensitive sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 240-248, 2018.
- [4] X. Ma *et al.*, "In situ pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanocubos on flexible carbon fibers for supercapacitor working in neutral electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 294-301, 2017.
- [5] M. S. Chae *et al.*, "Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material", *Journal of Power Sources*, vol. 337, pp. 204-211, 2017.
- [6] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins e Y. Cui, "Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries", *Nano Letters*, vol. 11, pp. 5421-5425, 2011.
- [7] S. E. Q. de Carvalho, "Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com Hexacianoferratos de metais Fe, Ni e Co", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2011.
- [8] H. J. Buser, D. Shwarzenbach, W. Petter e A. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue", pp. 2704-2710, 1977.
- [9] E. Isoppo, "Caracterização estrutural de filmes finos de azul da prússia por microscopia eletrônica de transmissão", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.
- [10] K. Itaya, N. Shoji e I. Uchida, "Catalysis of the reduction of molecular oxygen to water at Prussian blue modified electrodes", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, p. 3423, 1984.
- [11] P. Somani e S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 117-133, 2003.
- [12] C. Lundgren e R.W. Murray, "Observation on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry", *Inorganic Chemistry*, vol. 27, pp. 933-939, 1998.

- [13] D. M. DeLongchamp e P. T. Hammond, "High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites", *Advanced Functional Materials*, vol. 14, p. 224, 2004.
- [14] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima e K. Hashimoto, "Design and Preparation of a Novel Magnet Exhibiting Two Compensation Temperatures Based on Molecular Field Theory", *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 1285, 1999..
- [15] P. Zhou, D. Xue, H. Lou e X. Chen, "Fabrication, Structure, and Magnetic Properties of Highly Ordered Prussian Blue Nanowire Arrays", *Nano Letters*, vol. 2 (8), pp. 845-847, 2002.
- [16] A. A. Karyakin. "Prussian Blue and its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications", *Electroanalysis*, 13, 813-819, 2001 ..
- [17] M. F. Oliveira, V. Mortimer, R.J. e N. Stradiotto, "Voltammetric determination of persulfate anions using an electrode modified with a Prussian Blue film", *Microchem. J*, vol. 64, p. 115, 2000.
- [18] M. Lin e W. Shih, "Chromium hexacyanoferrate based glucose biosensor", *Anal. Chim. Acta*, vol. 381, p. 183, 1999.
- [19] J. Wang, X. Zhang e M. Prakash, "Glucose microsensor based on carbon paste enzyme electrodes modified with cupric hexacyanoferrates", *Ana. Chim. Acta*, vol. 395, p. 11, 1999.
- [20] Z. Wang *et al.*, "A string of nickel hexacyanoferrate nanocubes coaxially grown on CNT bipolar conducting polymer as high-performance cathode material for sodium-ion batteries", *Nanoscale*, vol. 9, pp. 823-831, 2017.
- [21] Y. Lu, L.Wang, J.Cheng e J.B.Goodenough, "Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries", *Chemical Communications*, vol. 48, pp. 6544-6546, 2012.
- [22] Y. Yue *et al.*, "Mesoporous Prussian Blue Analogues: Template-Free Synthesis and Sodium-Ion Battery Applications", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 3134-337, 2014.
- [23] P. C. Pandey e A. K. Pandey, "Size-dependence enhancement in electrocatalytic activity of NiHCF-gold nanocomposite: potential application in electrochemical sensing", *Analyst*, vol. 137, p. 3306, 2012.
- [24] 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.
- [25] S. Rassat, J. Sukamoto, R. Orth, M. Lilga e R. Hallen, "Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separation", *Separation and Purification Technology*, vol. 15, pp. 207-222, 1999.
- [26] M. Yang *et al.*, "Platinum nanowire nanoelectrode array for the fabrication of biosensor", *Biomaterials*, vol. 28, p. 3408, 2007.
- [27] X. Hao e D. Schwartz, "Tuning Intercalation Sites in Nickel Hexacyanoferrate Using Lattice Nonstoichiometry", *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 5831-5836, 2005.

- [28] M. Pournaghi-Azar e H. Razmi-Nerbin, "Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 456, pp. 83-90, 1998.
- [29] R. E. Sabzi, K. Kant e D. Losic, "Eleetrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template", *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 1829-1835, 2010.
- [30] R. C da Silva, "Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2014.
- [31] P. R. Oliveira, A. F. Schibelbain, E. G. C. Neiva, A. J. Zarbin, L. H. Marcolino-Junior e M. F. Bergamini, " Nickel Hexacianoferrate supported at nickel nanoparticles for voltametric determination of rifampicin", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 260, pp. 816-823, 2018.
- [32] R.C da Silva, A.A. Pasa e T. B. C., "Tópicos de Física da Matéria Condensada", Florianópolis, 2011.
- [33] J. Bácskai *et al.*, "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.
- [34] N. Li *et al.*, "Nickel hexacyanoferrate nanoparticles anchored to multiwalled carbon nanotubes with a grafted poly(4-vinylpyridine) linker for electrically switched ion exchange", *Electrochimica Acta*, vol. 72, pp. 150-156, 2012.
- [35] P. S. P. Hermann *et al.*, "Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1977.
- [36] J. B. S. Mendes, "Investigação de relaxação e anisotropias magnéticas em filmes obliquamente depositados", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2009.
- [37] T. Gredig, E. A. Silverstein e M. P. Byrne, "Height-Height Correlation Function to Determine Grain Size in Iron Phthalocyanine Thin Films", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 417, p. 012069, 2013.
- [38] M. Bloomfield, "Concepts of Roughness", Junho 2006. Disponível em <<http://homepages.rpi.edu/~bloomm2/roughness.pdf>>. Acessado em: jun.2017.
- [39] G. S. Bumbrah e E. M. Sharma, "Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse", *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, pp. 209-215, 2016.
- [40] J. Herrera *et al.*, "Mixed Valency and magnetism in cyanometallates ad Prussian Blue Analogues", *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 366, pp. 127-138, 2008.
- [41] V.D.Neff, "Electrochemical oxidation and reduction on thin films of Prussian Blue", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, pp. 886-887, 1978.

- [42] S. Senthilkumar *et al.*, "Sodium-ion hybrid electrolyte battery for sustainable energy storage," *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 404-410, 2017.
- [43] A. S. Zica, "Desenvolvimento de Eletrodos de Nanocompósitos de Óxido de Grafeno e Óxidos Metálicos para Aplicação em Supercapacitores", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.
- [44] J.M.Herrera e e. al., "'Mixed valency and magnetism in cyanometallates and Prussian blue analogues", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 366, pp. 127-138, 2008.
- [46] W. Steen *et al.*, "Structure of Cathodically Deposited Nickel Hexacyanoferrate Thin Films Using XDR and EXAFS", *Langmuir*, vol. 18, pp. 7714-7721, 2002.
- [47] J. R. Franco, "Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.
- [49] H. W. Lee. *et al.*, "Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrates electrodes," *Faraday Discussions*, vol. 176, p. 69, 2014.
- [50] G. Tersio, "Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas", 2002.
- [51] OLHAR nano. "Entenda a microscopia de força atômica (AFM)." Disponível em: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-forca-atomica-AFM>> Acesso em: jan. 2018.
- [52] H. A. Teixeira, "Preparação e Caracterização Eletroquímica de Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono com Nanopartículas de Óxido de Cobalto para Aplicação em Supercapacitores", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.
- [53] C. L. Pereira, "Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Hexacianoferrato de Níquel para Aplicação em Sensores Eletroquímicos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.