

GRAZIELLE DE OLIVEIRA SETTI

**Estudo Estrutural e das Mudanças Configuracionais em
Compostos Moleculares tipo Hexacianometálicos por meio de Técnicas
Eletroquímicas e Eletrogravimétricas**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

**Araraquara
2009**

GRAZIELLE DE OLIVEIRA SETTI

**Estudo Estrutural e das Mudanças Configuracionais em
Compostos Moleculares tipo Hexacianometálicos por meio de Técnicas
Eletroquímicas e Eletrogravimétricas**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Araraquara, xx de Abril de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr.

Prof. Dr.

DADOS CURRICULARES

Grazielle de Oliveira Setti

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nacionalidade: Brasileira
- 1.2. Naturalidade: Campinas - SP
- 1.3. Profissão: Química
- 1.4. Endereço profissional: Instituto de Química de Araraquara(UNESP)-
Departamento de Físico-Química - Rua Francisco Degni s/n – Quitandinha
- 1.5. E-mail: grazielle_setti@yahoo.com.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Licenciatura plena em Química pela Universidade Federal de São Carlos
(2002-2006)
- 2.2. Mestrado em Química pelo Instituto de Química de Araraquara (UNESP)
(2007-2009)

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM EVENTOS

- BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; **SETTI, G. O.**; GARCÍA-JAREÑO, J. J. & VICENTE, F. Electrochromic Switching mechanism of iron hexacyanoferrates molecular compounds: the role of $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ vacancies. **Journal of the Physics Chemistry C**, no prelo.
- BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; **SETTI, G. O.**; FARIA, R. C.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; GARCÍA-JAREÑO, J. J. & VICENTE, F. Structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates (Prussian blue) containing K^+ by means X-ray powder diffraction: A revisited analysis of the redox electrochemical processes. **Journal of the Physics Chemistry C**, v.112, n.34, p.13264-13271. 2008.
- FERREIRA, F. F.; BUENO, P. R.; **SETTI, G. O.**; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; GARCÍA-JAREÑO, J. J. & VICENTE, F. Resonant X-ray diffraction as a tool to calculate mixed valence raions: Application to Prussian Blue materials. **Applied Physics Letters**, v. 92, p 264103-1 – 264103-3. 2008.
- **SETTI, G. O.** & FARIA, R. C. Síntese e caracterização de eletrodos modificados com azul da Prússia. In: CONGRESSO E INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 14., São Carlos, 2006. *Anais...*, v. 2, São Carlos, 2006. p.788 (apresentação oral)
- **SETTI, G. O.**; FARIA, R. C.; BUENO, P. R. Síntese e caracterização de eletrodos modificados com azul da Prússia para determinação de peróxido de hidrogênio. In: CONGRESSO E INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15., São Carlos, 2007. *Anais...*, v. 3, São Carlos, 2007. p.846 (apresentação oral)
- **SETTI, G. O.**; BUENO, P. R. & FERREIRA, F. F. O papel do íon K^+ nas vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ durante a variação composicional in situ do azul da Prússia

($K_hFe_k[Fe(CN)_6]_l.mH_2O$. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31, Águas de Lindóia, 2008. *Anais...* Águas de Lindóia, 2008. p 135 (apresentação de pôster)

- **SETTI, G. O.** ; BUENO, P. R. & FERREIRA, F. F. . Determinação da localização do íon K^+ na estrutura do $K_hFe_k[Fe(CN)_6]_l.mH_2O$ por difração de raios X com luz síncrotron. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31, Águas de Lindóia, 2008. *Anais...* Águas de Lindóia, 2008. p 26 e 135 (apresentação oral e pôster)
- **SETTI, G. O.** ; FERNANDES, V. C.; BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GABRIELLI, C.; GIMENEZ-ROMERO, D. & VICENTE, F. Ionic Interplay Mechanism in Molecular Hexacyanoferrate Materials: A revisited analysis. In: Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 7, Guarujá, 2008. *Anais...* Guarujá, 2008. P 61 (apresentação de pôster)

À minha família, pelo apoio e cuidado.
Ao Gustavo, pela compreensão, carinho e dedicação.

AGRADEÇO

À Deus por me trazer até aqui, me ensinar as coisas mais importantes e permitir que tudo desse certo.

Ao meu orientador por me ajudar a concluir esse trabalho, pela paciência e compromisso, pelo aprendizado profissional e pessoal.

Ao meu querido Gustavo por estar ao meu lado em todo o tempo, me apoiando e me ajudando a entender e enxergar as coisas da melhor forma nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Mercedes e Mario, por me ajudarem a seguir bons caminhos e por me acompanharem nessa caminhada.

À minha irmã Ivone, por não ter me deixado desistir da faculdade e pelo apoio em todo esse tempo.

Ao meu irmão, Ivaguinel, e meu sobrinho, Marcelo, que sempre estiveram ao meu lado torcendo e me ajudando em tudo o que precisei.

Aos meus sobrinhos, Gezielly e Vinícius, que mesmo distantes sempre estiveram presentes.

À família Kwok por me apoiarem e me acolherem com carinho. Especialmente à Sandra pelo companheirismo e amizade incondicionais.

Ao prof. Ronaldo pelo voto de confiança, por me ajudar a dar os primeiros passos na pesquisa científica com paciência e compromisso, e por continuar presente durante o mestrado.

Aos amigos Graça e Ailton pela amizade sincera e apoio incondicional nos bons e maus momentos.

Aos amigos Raluca e Ednan pela amizade, pelos conselhos e pela super ajuda na parte experimental.

Aos amigos Juliana e Ricardo que sempre me apoiaram.

Ao amigo Ederson pela amizade, pela disposição em ajudar e pelas boas dicas de informática e eletroeletrônicos.

À Camila e à Sayonara pela amizade e hospedagem e por me ajudarem em momentos difíceis.

À Mari e ao Márcio Góes pela amizade, pelas boas conversas, pelas dicas e discussões.

À Rose por todo o apoio na parte burocrática.

Ao Dr. Fabio F. Ferreira (LNLS) pela parceria e pela disposição em ajudar sempre.

Ao Rori pelas excelentes imagens de microscopia eletrônica.

Aos pesquisadores do CNRS –França, em especial ao prof. Dr. Claude Gabrielli (CNRS-França) e aos pesquisadores do departamento de Físico-Química da Universitat de València.

Ao prof. Mario pela ajuda e pela disposição em me atender quando precisei.

Aos demais e queridos colegas do Liec-Araraquara pela amizade, ajuda e apoio.

Aos colegas do Labie (UFSCar) por sempre me ajudarem quando precisei.

Ao LNLS pelo uso das instalações e pelas parcerias com pesquisadores.

Às companheiras de república, especialmente Fernanda, Catt e Roberta pela amizade, pelas boas risadas e pela agradável convivência.

À profa Mercedes por me ajudar a enxergar que esse trabalho seria possível.

Aos professores da banca do exame de qualificação, profª Dra. Regina C. G. Frem di Nardo e prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, pela discussão e importantes contribuições que nos ajudaram a direcionar o final do trabalho.

Aos professores da banca examinadora da defesa, pelas contribuições.

À FAPESP e CNPq pelo apoio financiamento a esse trabalho, especialmente à FAPESP pela bolsa concedida.

O que ama a instrução ama o conhecimento,
mas o que odeia a repreensão é estúpido.
(Provérbios de Salomão, cap. 12 verso 1)

Rotineiramente desqualificamos testemunhos e exigimos comprovação.
Isto é, estamos tão convencidos da justeza de nosso julgamento
que invalidamos provas que não se ajustem a ele.
Nada que mereça ser chamado de verdade pode ser alcançado por esses
meios.
(Marilynne Robinson)

Resumo

Compostos hexacianometalatos possuem propriedades interessantes tais como eletrocromismo, eletrocatalise, termo e fotomagnetismo, dentre outras. Essas propriedades podem ser controladas, dentre outras formas, por variação de potencial eletroquímico. Uma subclasse importante dos hexacianometalatos é a dos hexacianoferratos, a qual possui como principal representante o hexacianoferrato de Ferro III (FeHCF, popularmente chamado azul da Prússia). Observou-se que, para o FeHCF, durante uma varredura de potencial com um filme eletrodepositado do composto, as propriedades do composto são totalmente alteradas em determinado potencial. Esse fenômeno foi chamado de *changeover*. Uma análise estrutural do FeHCF preparado quimicamente foi realizada em 1980, da qual se concluiu que a fórmula química do composto é $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A proporção 4:3 para $\text{Fe}^{\text{III}} : [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ se deve ao fato de 25% dos grupos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ estarem ausentes na estrutura, sendo substituídos por subestruturas de água que se coordenam ao Fe^{III} adjacente à vacância. Também foram encontradas moléculas de água não coordenadas e localizadas nos interstícios da estrutura. A síntese eletroquímica do FeHCF tem sido amplamente explorada. Acredita-se que, quando um filme é eletrodepositado, a estrutura do composto é a mesma do composto obtido quimicamente e diz-se que o composto está na forma chamada “insolúvel”. Depois da síntese, o filme passa por um processo de estabilização, onde um íon Fe^{III} é substituído por um íon de metal alcalino e sua fórmula química passa a ser $\text{AFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (onde A = íons de metal alcalino nos interstícios da estrutura), e o filme passa, então, para a forma chamada “solúvel”. Recentemente, no entanto, medidas eletrogravimétricas realizadas *in situ*, após a estabilização do FeHCF preparado eletroquimicamente revelaram que ocorre a intercalação também de íons H^+ e H_3O^+ , além de íons de metal alcalino. Dessa forma, foi proposto um novo mecanismo para os processos que ocorrem durante a estabilização, o qual considerava também os íons H^+ e H_3O^+ . No entanto, não foi possível determinar os índices estequiométricos, surgindo, então, a necessidade de um estudo estrutural do FeHCF, o qual é um dos objetivos do presente trabalho. Foi realizada análise de difração de raios X (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) com o pó do FeHCF sintetizado e estabilizado eletroquimicamente e com os resultados foi realizado refinamento de Rietveld. Obteve-se, como resultado, a mesma estrutura obtida em 1980 na qual a proporção para $\text{Fe}^{\text{III}} : [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ é 4:3 e, portanto, a fórmula química é $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. No entanto, descobriu-se que o metal alcalino está localizado na subestrutura de água coordenadas aos íons Fe^{3+} adjacentes às vacâncias de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ e não nos interstícios da estrutura. Dessa forma, concluiu-se que não é correto diferenciar os filmes de FeHCF nas formas “insolúvel” e “solúvel”, uma vez que não há a substituição de um íon Fe^{3+} por um íon K^+ durante a estabilização, como era descrito até então. Com os resultados deste trabalho a fórmula química foi proposta da seguinte forma: $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot [\text{K}_h^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}]$.

Outro hexacianoferrato estudado nesse trabalho foi o hexacianoferrato de cobalto (CoHCF). O CoHCF foi preparado e estabilizado eletroquimicamente para verificar semelhanças na variação composicional *in situ* dos dois compostos (FeHCF e CoHCF). O CoHCF foi preparado e estabilizado eletroquimicamente em seis condições diferentes. No estudo do CoHCF, constatou-se que ele apresentava pares redox que podem estar relacionados aos encontrados durante a estabilização do FeHCF e, portanto, relacionados às regiões de intercalação dos íons K^+ , H^+ e H_3O^+ . As possíveis relações entre os pares redox encontrados durante a estabilização do FeHCF e CoHCF são discutidas nesse trabalho. Foram realizadas

medidas eletrogravimétricas com o CoHCF e foi observado que ocorre variação de massa durante a estabilização do composto. No entanto, devido a problemas experimentais, os resultados apresentados aqui são inconclusivos e deverão ser melhor analisados no futuro. Apesar disso, com os resultados obtidos com os filmes de CoHCF, comparativamente ao FeHCF, foi possível propor uma possível explicação para a ocorrência do *changeover* no FeHCF e no CoHCF, a qual deverá ser melhor explorada no futuro.

Finalmente, uma análise morfológica de filmes de FeHCF e do CoHCF preparados e estabilizados eletroquimicamente foi realizada, bem como uma discussão inicial sobre as diferenças e semelhanças nas morfologias dos filmes preparados em diferentes condições e sobre diferentes substratos (vidro recoberto com ouro e silício recoberto com platina). Esse estudo morfológico teve como objetivo realizar uma discussão inicial do assunto - uma vez que há pouco sobre isso na literatura - resultando em uma frente de trabalho a ser explorada futuramente.

Abstract

Hexacyanometalates compounds have interesting properties as electrochromism, electrocatalysis, thermo and photomagnetism among others. The modulation of these properties can be controlled by electrochemical potential variation among other kinds of potential driving force. An important subclass of hexacyanometallates is the hexacyanoferrate, which has the Fe III hexacyanoferrate as the main example (FeHCF called popularly as Prussian Blue). It was observed that during a potential scanning over the electrodeposited FeHCF film, the compound properties changes completely in a specific and defined potential. This phenomenon was called *changeover*. A structural analysis of FeHCF chemically prepared was performed in 1980, leading to conclusion that the chemical formulae of the compound is $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The 4:3 ratio to Fe^{III} : $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ is attributed to the absence of 25% of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ in the structure, which is replaced by water substructures coordinated to Fe^{III} adjacent to these vacancies. Also it was found waters molecules uncoordinated in interstitials positions in the structure. The electrochemical synthesis of FeHCF has been widely explored. It is believed that when a film is electrodeposited, the compound structure is the same of compound chemically obtained and it is said that the compound has a form named as insoluble form. After the synthesis, the film needs to be stabilized, and during this stabilization process it was believed that a Fe^{III} ion is replaced by an alkaline metal ion and the compound chemical formulae changes to $\text{AFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, where A = alkaline metal ion in interstitials positions of the structure. However, very recent *in situ* electrogravimetric measurements performed after stabilization of FeHCF electrochemically prepared revealed that there is also intercalation of H^+ and H_3O^+ ions, beyond K^+ ion. Furthermore, Fe^{III} ion was not observed to be exchanged. As a result, it was proposed a new mechanism to the process that occurs during the stabilization, which also considers the H^+ and H_3O^+ ions besides K^+ without Fe^{III} ion exchanges.

However, it was not possible to determinate the exact stoichiometric numbers of the general chemical formulae and such goals was achieved in this work by means of a careful structural analysis of FeHCF electrochemically prepared. It was performed a high resolution X-ray diffraction (using the LNLS facilities - Synchrotron Nacional Laboratory) with FeHCF powder electrochemically synthesized and stabilized. The structure was refined by Rietveld methodology and compared to results and models proposed in the literature. As a result, it was obtained the same structure reached in 1980 (but chemically prepared), in which the Fe^{III} : $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ratio is 4:3 and, as a consequence, the chemical formulae is $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, it was concluded that the alkaline metal ion is located in the water substructure coordinated to Fe^{3+} ions adjacent to the $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ vacancies and not in the 4a interstitials positions of structure as proposed by eletrochemistry literature (unsoluble structure does not exist, indeed). Therefore, in this work, the chemical formulae was proposed as $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot [\text{K}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}]$.

Other hexacyanoferrates studied in this work was the cobalt hexacyanoferrate (CoHCF). The CoHCF was electrochemically prepared and stabilized to verify similarities during *in situ* compositional variation of both compounds (FeHCF and CoHCF). The CoHCF was electrochemically prepared and stabilized in six different conditions. From CoHCF analysis it was observed the presence of redox pairs that can be related to the redox pairs found during the FeHCF stabilization and, therefore, they were related to the potential regions of K^+ , H^+ and H_3O^+ ions exchange. The possible relationship between the redox pairs found during the FeHCF with that of CoHCF stabilization are clearly discussed in the present work.

Furthermore, it was performed electrogravimetric measurements in CoHCF films and it was observed that there is, as expected, mass variation during the compound stabilization. However, due to experimental problems, the results showed here are unconcluded and must be better studied in a future work. However, from the preliminary results obtained for CoHCF films it was possible to propose a combined explanation for the *changeover* phenomenon in the FeHCF and CoHCF compounds, which will be better studied in the future.

A morphological analysis of FeHCF and CoHCF films electrochemically prepared and stabilized was performed, and also an initial discussion about the differences and similarities in the morphologies of films prepared in different conditions and on different substrates (glass recovered with gold and silicon recovered with platinum) was performed. This morphological study is very important as an initial discussion as morphological aspects can be influenced by the synthesis methodology since there are a few works in literature about this topic.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação da estrutura do FeHCF obtida por Herren <i>et al.</i> ¹⁰ . As esferas verdes representam o Fe^{3+} , as esferas marrons, o Fe^{2+} , as ligações entre os íons Fe representam os CN. As esferas vermelhas com as duas esferas cinza cada, e as esferas azuis representam moléculas de H_2O e D_2O , respectivamente.....	24
Figura 1.2: Voltamograma cíclico obtido durante estabilização do FeHCF em meio de solução aquosa ácida (pH 2,0) de KCl 0,25 mol.L ⁻¹ . Velocidade de varredura (v) = 20 mV.s ⁻¹	26
Figura 1.3: Representação da estrutura proposta para a chamada forma “solúvel” do FeHCF.	27
Figura 1.4: Esquema representativo da transferência eletrônica entre os metais de transição de um hexacianoferrato.	30
Figura 1.5: Voltamograma cíclico obtido por Bueno <i>et al.</i> ¹⁴ durante estabilização de filme de FeHCF e variação da função ($F(\text{dm}/\text{dQ})$) durante a varredura catódica.....	31
Figura 1.6: Voltamograma cíclico obtido por Gimenez-Romero <i>et al.</i> ¹³ em meio de solução ácida (pH 2,23) sem sal de potássio.	31
Figura 1.7: Representação esquemática do fenômeno de piezeletricidade (a) direta e (b) inversa.	40
Figura 1.8: representação esquemática dos possíveis modos de oscilação de um cristal de quartzo.....	41
Figura 1.9: representação esquemática de um cristal de quartzo com indicação da direção dos principais cortes.	41
Figura 1.10: foto ilustrativa de um cristal de quartzo.*	42
Figura 1.11: representação esquemática de uma lâmina de cristal de quartzo e da onda acústica transversal que a atravessa.	42
Figura 1.12: Representação esquemática de (a) um cristal de quartzo com um filme de ouro depositado em cada uma de suas superfícies e (b) e (c) da deformação física causada pela aplicação de ddp alternada.	47
Figura 1.13: Representação esquemática do sistema de uma MCQ.	48
Figura 3.1: fotografias de ambas as faces do cristal de quartzo utilizado nesse trabalho. O filme de platina da foto (a) é o da área ativa do cristal e de (b) é o que fez contato com o circuito eletrônico.....	50

Figura 4.1: Diagramas de níveis de energias para os íons Co^{2+} (configuração d^7) e Co^{3+} (configuração d^6).....	55
Figura 4.2: Comportamento do potencial em função do tempo obtido durante a eletrodeposição do FeHCF conforme procedimento descrito na seção 3.2.....	56
Figura 4.3: Voltamograma cíclico obtido durante estabilização do filme de FeHCF conforme procedimento descrito na seção 3.5.	57
Figura 4.4: Difratoograma obtido após o refinamento de Rietveld.....	59
Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento de filmes de CoHCF eletrodepositado sob (a) condição 1, (b) condição 2 e (c) condição 3. ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$).....	64
Figura 4.7: Esquema baseado no mecanismo proposto por de Tacconi <i>et al.</i> ⁵¹ para os processos ocorridos durante o crescimento eletroquímico do filme de CoHCF sintetizado sob a condição 2.	66
Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento de filmes de CoHCF eletrodepositado sob (a) condição 4, (b) condição 5 e (c) condição 6. ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$).....	67
Figura 4.9: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes preparados sob condições (a) 1, ciclado em solução KCl de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), (b) 2, ciclado em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e (c) 3, ciclado em solução de KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).	70
Figura 4.10: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes preparados sob condições (a) 4, ciclado em solução KCl de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$), (b) 5, ciclado em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) e (c) 6, ciclado em solução de KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).	73
Figura 4.11: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condição 2 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).As flechas representam o sentido inicial da varredura de potencial.	75
Figura 4.12: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condições 1, 2 e 3 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).	76
Figura 4.13: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condições 4, 5 e 6 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).	77
Figura 4.14: Diagrama esquemático das energias dos filmes de CoHCF e FeHCF.	81
Figura 4.15: Voltamograma e curva da variação de massa, obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com (a) condição 1 e a mesma curva dividida nas regiões (b) anódica e (c) catódica.....	84

Figura 4.16: Voltamograma e curva da variação de massa obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com (a) condição 2 e a mesma curva dividida nas regiões (b) anódica e (c) catódica.....	86
Figura 4.17: Voltamograma e curva $F(dm/dQ)$ obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com condição 1 separados nas regiões (a) anódica e (b) catódica.	89
Figura 4.18: Voltamograma e curva $F(dm/dQ)$ obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com condição 2 separados nas regiões (a) anódica e (b) catódica.	89
Figura 4.19: Imagens de FEG-SEM do filme de FeHCF eletrodepositado sobre Si-Pt por 150 s conforme procedimento descrito na seção 3.2.	91
Figura 4.20: Imagens de FEG-SEM de filme de FeHCF eletrodepositado sobre Si-Pt eletrodepositado por 150 s e estabilizado conforme procedimentos descritos nas seções 3.2 e 3.3, respectivamente.....	92
Figura 4.21: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 1.	93
Figura 4.22: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au sob a condição 1.....	93
Figura 4.23: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 2.	94
Figura 4.24: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 2.	94
Figura 4.25: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 3.	95
Figura 4.26: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 3.	95
Figura 4.27: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 4.....	96
Figura 4.28: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 4.	96
Figura 4.29: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 5.	98
Figura 4.30: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 5.	98

Figura 4.31: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 6.	99
---	----

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: relação dos valores de freqüências fundamentais (f_0) mais comuns para cristal de quartzo bem como a espessura (l) correspondente a cada f_0	43
Tabela 3.1: Condições de eletrodeposição dos filmes de CoHCF.	52
Tabela 3.2: Condições de eletrodeposição dos filmes de CoHCF.	52
Tabela 3.3: Condições de estabilização dos filmes de CoHCF.....	52
Tabela 3.4: Condições de estabilização dos filmes de CoHCF.....	52
Tabela 4.1: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} , E_{pc} e diferença entre E_{pa} e E_{pc} do voltamograma da Figura 4.3.	58
Tabela 4.2: Valores de Q_a , Q_c , Q_{pa} e Q_{pc} do voltamograma da Figura 4.3.	58
Tabela 4.3: Composições molares das estruturas do FeHCF preparado quimicamente (FeHCF sem K^+) ¹⁰ e eletroquimicamente (FeHCF com K^+).	61
Tabela 4.4: Valores das distâncias inter-atômicas do FeHCF preparado quimicamente (FeHCF sem K^+) ¹⁰ e eletroquimicamente (FeHCF com K^+).	61
Tabela 4.5: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.6.	64
Tabela 4.6: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.6.....	65
Tabela 4.7: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os 10 ⁹ ciclos dos voltamogramas da Figura 4.6.	65
Tabela 4.8: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.8.	68
Tabela 4.9: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.8.....	68
Tabela 4.10 Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os ciclos dos voltamogramas da Figura 4.8.	68
Tabela 4.11: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.9.	71
Tabela 4.12: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.9.....	71
Tabela 4.13: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.9.....	72
Tabela 4.14: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.10.	73
Tabela 4.15: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.10.....	74
Tabela 4.16: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.10.....	74
Tabela 4.17: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.15.....	85
Tabela 4.18: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.16.....	87

Lista de Abreviaturas e Siglas

CoHCF	Hexacianoferrato de cobalto (II)
DRX	Difração de raios X
FeHCF	Hexacianoferrato de ferro (III)
M	Magnetização
MCQ	Microbalança à cristal de quartzo
MECQ	Microbalança eletroquímica à cristal de quarto
MgHCF	Hexacianoferrato de magnésio
MHCF	Metal-hexacianoferrato(s)
MHCM	Hexacianometalato(s)
MnHCF	Hexacianoferrato de manganês
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel
TCMM	Transferência de carga metal-metal

Lista de Símbolos

v	Velocidade de varredura
M^I e M^{II}	Metais de transição com valências diferentes entre si
$F(dm/dQ)$	Função da variação de massa pela variação de carga
T_c	Temperatura crítica
$\chi_m T$	Produto da susceptibilidade magnética
$T_{1/2\downarrow}$	temperatura na qual há 50% das fases a baixa temperatura e 50% das fases a alta temperatura no modo de resfriamento
$T_{1/2\uparrow}$	temperatura na qual há 50% das fases a baixa temperatura e 50% das fases a alta temperatura no modo de aquecimento
l	Espessura do cristal de quartzo
n	Número do harmônico
λ	Comprimento de onda
f_0	Frequência fundamental do cristal de quartzo
v_q	Velocidade da onda acústica que atravessa o cristal de quartzo
μ_q	Módulo do cisalhamento do quartzo
ρ	Densidade
A	Área do cristal de quartzo
η	Viscosidade do líquido

Sumário

1. Introdução.....	22
1.1. Compostos moleculares do tipo Hexacianometalatos	22
1.2. Estrutura	23
1.3. Eletroquímica.....	24
1.4. Eletrogravimetria	27
1.5. Changeover.....	29
1.6. Hexacianoferrato de Cobalto.....	32
1.7. Modulação de propriedade magnética e fotomagnética em compostos análogos do FeHCF.....	33
1.7.1. Magnetização fotoinduzida do CoHCF.....	34
1.7.2. Desmagnetização fotoinduzida do MnHCF	35
1.7.3. Modulação de propriedade eletromagnética no NiHCF.....	37
1.8. Técnicas eletroquímicas.....	37
1.8.1. Cronopotenciometria	38
1.8.2. Voltametria Cíclica	38
1.9. Piezeletricidade	39
1.10. Cristal de Quartzo.....	40
1.11. Técnica de Microbalança à Cristal de Quartzo (MCQ).....	44
2. Objetivos.....	49
3. Procedimento Experimental.....	50
3.1. Instrumentação.....	50
3.2. Síntese do filme de FeHCF	51
3.3. Estabilização do filme de FeHCF	51
3.4. Síntese do filme de CoHCF.....	51
3.5. Estabilização do filme de CoHCF.....	52
3.6. Análise estrutural do filme de FeHCF por meio de medidas de difração de raios X (DRX)	53

3.6.1. Preparação dos filmes de FeHCF para análise estrutural	53
3.6.2. Análise de DRX	53
3.7. Medidas Eletrogravimétricas com o filme de CoHCF.....	54
3.8. Preparo de filmes para medidas de microscopia eletrônica	54
4. Apresentação dos Resultados e Discussão	55
4.1. Eletrodeposição e estabilização do FeHCF	56
4.2. Análise Estrutural do FeHCF.....	58
4.3. Eletrodeposição e Estabilização do CoHCF	63
4.4. Diferenças nas energias dos processos redox dos filmes de FeHCF e CoHCF	75
4.5. Medidas Eletrogravimétricas com filmes de CoHCF.....	82
4.6. Análise Morfológica dos Filmes.....	90
5. Conclusões	100
Referências.....	Erro! Indicador não definido.

1. Introdução

1.1. Compostos moleculares do tipo Hexacianometalatos

Materiais moleculares do tipo hexacianometalatos (MHCM) têm sido estudados em diversos campos de aplicações¹. Esses compostos possuem estrutura cúbica de face centrada formada por dois metais de transição com valências diferentes ligados por uma ponte CN (M^I-CN-M^{II}). Estão, portanto, inseridos na classe de compostos de valência mista. Uma subclasse desses materiais são os metal-hexacianoferratos (MHCF), em que um dos metais de transição é o Fe. A fórmula geral dos metal-hexacianoferratos é $A_hM_k[Fe(CN)_6]_l$, em que A corresponde a um íon de metal alcalino, M a um metal de transição e h, k e l correspondem aos índices estequiométricos. Dentre os hexacianoferratos, o mais comum (por ter sido o primeiro composto da classe a ser descoberto, aplicado e estudado) é o hexacianoferrato de Fe III em que $M = Fe^{3+}$. Popularmente, esse composto ficou conhecido como azul da Prússia (FeHCF), devido à sua coloração fortemente azul e ao fato de sua descoberta ter ocorrido em Berlim, no reino da Prússia no séc. XVIII². O azul da Prússia foi considerado um protótipo dos materiais de valência mista. Inicialmente foi utilizado como corante dos uniformes dos soldados prussianos. Mais tarde ele passou a ser amplamente utilizado na fabricação de tintas e papel carbono, e como pigmento para polietileno². Na década de 60, por exemplo, os Estados Unidos fabricaram cerca de 10 milhões de libras de azul da Prússia por ano. Na área científica ele foi inicialmente utilizado em testes qualitativos para determinação de nitrogênio em compostos orgânicos e no processo de fabricação de vinhos (determinação e retirada de íons Fe)². A cor azul intensa do composto atraía grande interesse de químicos e estudos realizados com o FeHCF e seus análogos resultaram na descoberta de propriedades interessantes como eletrocromáticas¹, ópticas³, fotomagnéticas⁴, eletroquímicas⁵, eletroanalíticas⁶ (sensores iônicos) dentre outras. Essas propriedades possibilitam a aplicação desses compostos em dispositivos como baterias, displays, sensores amperométricos e potenciométricos, biossensores, entre outros. Por isso, ele tem sido há tempos, objeto de pesquisa. Mais interessante do que as propriedades observadas, é o fato de que, como

observado recentemente, as propriedades ópticas e magnéticas podem ser reversivelmente controladas por meio de estímulos externos tais como luz⁴, temperatura⁷ e potencial eletroquímico¹.

1.2. Estrutura

O primeiro estudo estrutural realizado com o FeHCF foi publicado em 1936 por Keggin e Miles⁸. Eles observaram que a estrutura do composto era cúbica de face centrada. Discutiram pela primeira vez a possibilidade da presença de íons de metal alcalino e amônia no centro dos cubos do composto. Chegaram a supor também a presença de água na estrutura, mas até então sem fundamento concreto para tal afirmação.

Em 1973, Ludi e Herren⁹, junto a colaboradores, realizaram um estudo estrutural do FeHCF, preparado quimicamente, por meio de difração de nêutrons e elétrons. Encontrou-se uma estrutura cúbica de face centrada em que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão rodeados octaedricamente por grupos CN formando uma rede cristalina molecular do tipo $\text{Fe}^{2+} - \text{CN} - \text{Fe}^{3+}$. Foi observada ausência de 25% dos grupos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, e a existência de moléculas de água na estrutura do composto. É importante ressaltar que nesse estudo não foi utilizado sal de metal alcalino na preparação do FeHCF.

Em 1980¹⁰ esses autores realizaram outro estudo estrutural do FeHCF – também preparado quimicamente – e, além de confirmarem a ausência de $\frac{1}{4}$ do grupo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, observaram que as moléculas de água existentes na estrutura se dividiam em duas classes distintas: uma delas formada por (a) subestruturas de água presentes nas vacâncias de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e coordenadas ao Fe^{3+} adjacentes a essas vacâncias e outra formada por (b) moléculas de água não coordenadas presentes nos interstícios da estrutura. Na Figura 1.1 é apresentado um modelo da estrutura obtida por Herren *et al.*¹⁰.

A fórmula proposta para o composto foi $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A proporção 4:3 do $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ está associada aos 25% de vacâncias do grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. É importante ressaltar que esses foram os únicos estudos de determinação estrutural para esse composto, e que esse último foi o mais completo dentre eles até recentemente.

A estrutura do FeHCF obtida por Herren *et al.*¹⁰ é atualmente aceita como correta, uma vez que sua análise foi adequada e não foi realizado nenhum outro estudo estrutural posterior a esse.

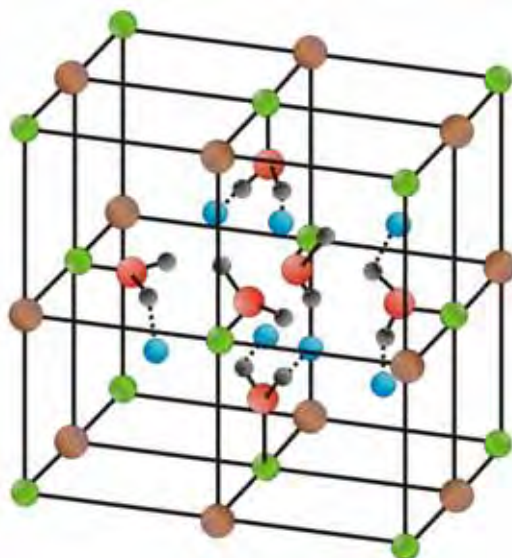


Figura 1.1: Representação da estrutura do FeHCF obtida por Herren *et al.*¹⁰. As esferas verdes representam o Fe^{3+} , as esferas marrons, o Fe^{2+} , as ligações entre os íons Fe representam os CN. As esferas vermelhas com as duas esferas cinza cada, e as esferas azuis representam moléculas de H_2O e D_2O , respectivamente.

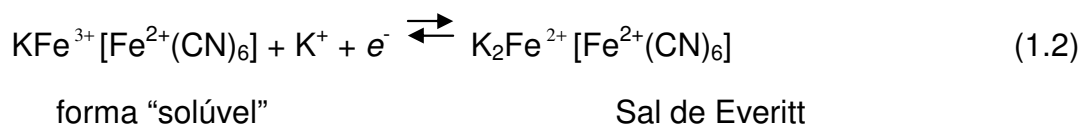
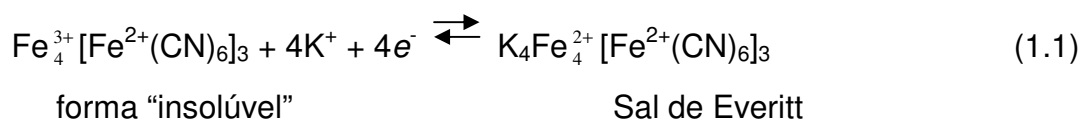
1.3. Eletroquímica

Em 1978, Neff⁵ obteve o FeHCF preparado eletroquimicamente pela primeira vez, e realizou o primeiro estudo dos processos redox do composto. Desde então, a síntese eletroquímica e o estudo das propriedades eletroquímicas do FeHCF aumentou consideravelmente. O estudo de compostos análogos ao FeHCF (isto é, compostos que possuem outros metais de transição no lugar do Fe (III)) também se difundiu. Na parte introdutória será apresentado o que se tem na literatura a respeito da estrutura e dos processos eletroquímicos que ocorrem com o FeHCF sintetizado e estabilizado eletroquimicamente. Isso já está bem estabelecido na literatura. No entanto, parte desse trabalho se destina a relatar e discutir os resultados obtidos em um estudo mais aprofundado da estrutura do composto, e traz alguns pontos que se distanciam do que a literatura apresenta (Seções 3.6.2 e 4.2).

Quando o FeHCF é eletrodepositado, ocorre a formação do material obtido no trabalho de Herren *et al.*¹⁰ ($\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Essa é a chamada forma

Introdução

“insolúvel” do azul da Prússia. Depois o composto é estabilizado, também eletroquimicamente (por meio de técnica de voltametria cíclica), em meio de solução aquosa ácida de metal alcalino. Obtém-se, então, um composto com fórmula $AFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$, em que A representa o íon de um metal alcalino. Essa é a chamada forma “solúvel” do FeHCF. Observe que, após a estabilização, a proporção $Fe^{3+} ; Fe^{2+}$ passa a ser 1:1. Acredita-se que ocorre a perda de um Fe^{3+} e a entrada de um íon de metal alcalino, comumente K^+ , durante a estabilização do composto¹¹. Durante o processo de estabilização, a forma oxidada do FeHCF “insolúvel” é reduzida a um composto incolor conhecido como Sal de Everitt, e então novamente oxidada ao FeHCF insolúvel (eq. 1.1). Durante as repetições desse processo, a estrutura do composto é alterada e o FeHCF é convertido de sua forma “insolúvel” para sua forma “solúvel”, e essa passa a ser reduzida à forma do Sal de Everitt correspondente (eq. 1.2).



A Figura 1.2 apresenta um voltamograma típico do FeHCF estabilizado em meio de solução aquosa ácida contendo íon K^+ ¹². Por volta do potencial de 0,2 V observa-se um par redox (a,b) em que aparecem picos de redução e oxidação bastante intensos e bem definidos. Esse par redox possui potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) bastante próximos (~ 27 mV de diferença), o que sugere a reversibilidade eletroquímica desse processo. O processo redox identificado por a,b se refere ao processo redox do par Fe^{3+}/Fe^{2+} e está diretamente relacionado à conversão da forma “insolúvel” do FeHCF para sua forma “solúvel”, conforme discutido anteriormente e ilustrado nas equações 1.1 e 1.2. Já o par redox observado em região próxima a 0,9 V (c,d) é menos simétrico. Itaya *et al.*¹² observam um aumento das correntes de pico diretamente proporcionais ao aumento da velocidade de varredura de 20 para 200 $mV.s^{-1}$, e sugeriram, portanto, que a reação de transferência eletrônica no par redox (c,d) é mais lenta que a

transferência de carga no par redox (a,b). Itaya *et al.*¹² sugerem que as possíveis reações que correspondem ao par redox c,d são as representadas nas equações 1.3 e 1.4.

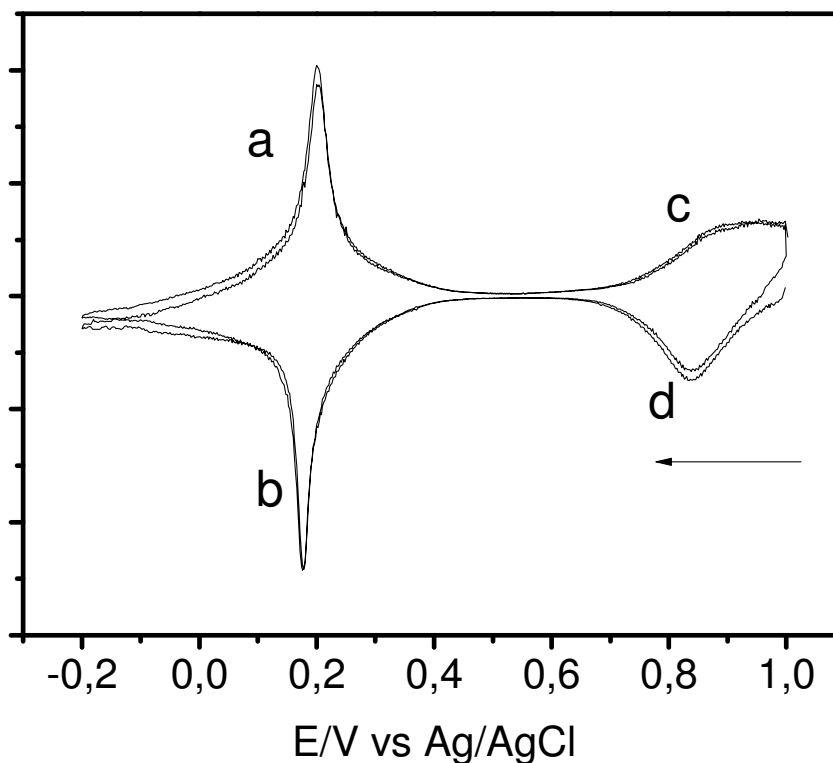
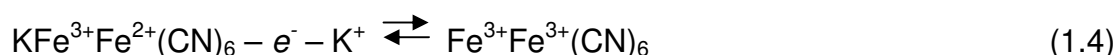
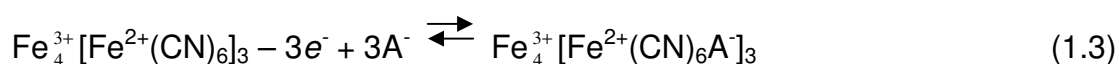


Figura 1.2: Voltamograma cíclico obtido durante estabilização do FeHCF em meio de solução aquosa ácida (pH 2,0) de KCl 0,25 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura (v) = 20 mV.s⁻¹.



É importante citar que, nesse trabalho a região de potencial estudada se limita ao intervalo de -0,2 a 0,6 V. O(s) processo(s) que ocorre(m) na região entre 0,6 e 1,0 V não será objeto de pesquisa neste trabalho.

Do ponto de vista estrutural, acredita-se que os íons de metal alcalino estejam localizados nos interstícios dos cubos da estrutura^{1,12}. A Figura 1.3 representa a estrutura do FeHCF com íons de metal alcalino nos sítios geralmente propostos nos trabalhos da literatura para os hexacianoferratos.

A obtenção do FeHCF e seus análogos eletroquimicamente é interessante pelo fato de que o composto já é obtido na forma de filme, e não há, portanto, a necessidade de se formar um compósito com o FeHCF para sua aplicação. Outra

vantagem é a possibilidade de realizar um crescimento controlado do filme, uma vez que se pode controlar a corrente aplicada e/ou o tempo de eletrodeposição (no caso do uso de cronopotenciometria) ou alterar a morfologia do filme modificando a técnica e as condições de eletrodeposição. A obtenção do composto em forma de filme também é interessante para sua aplicação em dispositivos tecnológicos.

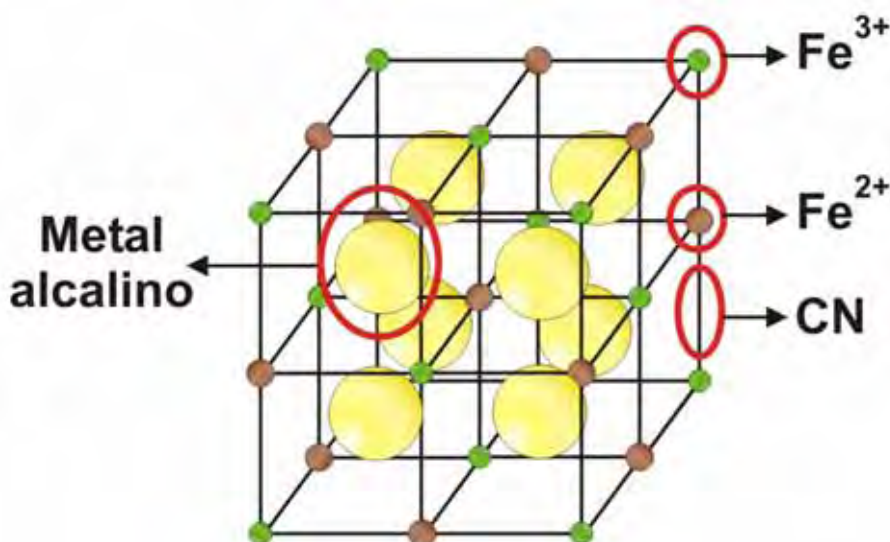


Figura 1.3: Representação da estrutura proposta para a chamada forma "solúvel" do FeHCF.

1.4. Eletrogravimetria

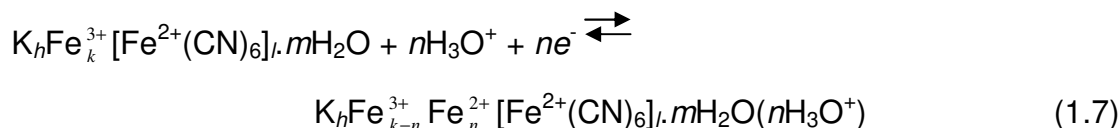
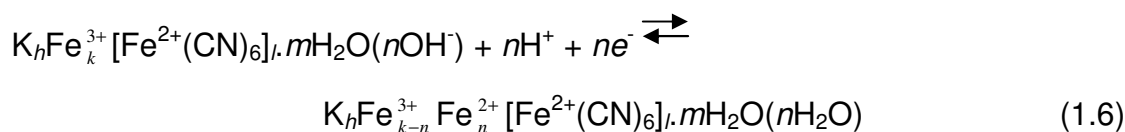
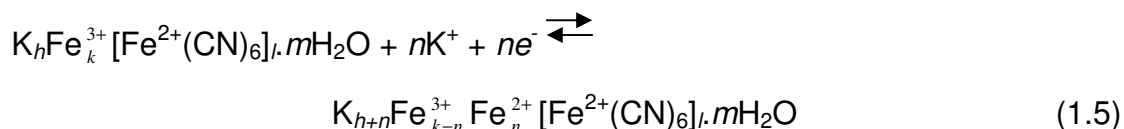
É interessante notar que, apesar do estudo e determinação da estrutura do FeHCF ter demonstrado a presença de moléculas de água na estrutura¹⁰, estudos eletroquímicos ou eletroanalíticos geralmente não consideram a participação das subestruturas de água do composto em suas explicações das propriedades e processos eletroquímicos do FeHCF, mesmo para medidas realizadas em meio aquoso. No entanto, resultados obtidos com a técnica de eletrogravimetria ac.¹³ com filmes de FeHCF sintetizados e estabilizados eletroquimicamente trouxeram contribuições interessantes para o entendimento do processo eletroquímico da variação composicional do FeHCF, além de evidenciar que a água possui papel importante nesse processo. É importante ressaltar que a técnica de eletrogravimetria ac é uma técnica muito precisa e, portanto, uma ferramenta poderosa para a obtenção de resultados bem detalhados a respeito da variação de carga e massa nos processos eletroquímicos do FeHCF.

Introdução

Nesse trabalho¹³ foi demonstrado que não ocorre saída de íons Fe^{3+} durante a estabilização eletroquímica do FeHCF, como é sugerido em trabalhos da literatura¹¹. Observou-se, por meio das medidas eletrogravimétricas, a participação do íon K^+ no processo de variação composicional do FeHCF por meio de sua intercalação na estrutura, o que já era conhecido. No entanto, em relação à participação do íon K^+ no processo eletroquímico, a maior contribuição do trabalho desses autores foi a determinação da região de potencial em que o íon K^+ intercala/desintercala preferencialmente, a qual está entre 0,15 e 0,25 V.

Outra contribuição importante do trabalho de Gimenez-Romero *et al.*¹³ diz respeito à participação da água no processo de variação composicional do FeHCF. Esse é um ponto de extrema importância nesse trabalho, uma vez que ressaltou um fator que até então recebia pouca atenção em estudos eletroquímicos e eletroanalíticos: a água da estrutura do composto. Foi observado que a água intercala/desintercala nas formas de íons H^+ e H_3O^+ , de forma que a espécie H^+ intercala durante todo o processo, mas preferencialmente na região entre -0,2 e 0,0 V, e a espécie H_3O^+ intercala preferencialmente na região de potenciais entre 0,4 e 0,6 V. Assim, as medidas eletrogravimétricas evidenciaram que não existe apenas a presença de um processo eletroquímico durante uma varredura cíclica nos compostos de FeHCF, mas pelo menos três processos. O termo H^+ (próton livre) foi utilizado – apesar de normalmente utilizar somente o termo H_3O^+ - pelo fato de que a técnica de eletrogravimetria em módulo *ac* possibilita a obtenção de dados precisos sobre a massa molar da espécie participante de um processo. Dessa forma, foi possível afirmar que a espécie que intercala na estrutura preferencialmente na região de potencial entre -0,2 e 0,0 V é, de fato, H^+ e não H_3O^+ como seria esperado.

Da observação e análise desses resultados, surgiu a necessidade de uma revisão das reações eletroquímicas presentes durante os processos redox ocorridos na estabilização do FeHCF na região de potencial entre -0,2 e 0,6 V. Então, Giménez-Romero *et al.*¹³ propuseram uma revisão para o mecanismo de intercalação iônica do FeHCF, a qual considera também a participação das espécies H^+ e H_3O^+ no processo (equações 1.5, 1.6 e 1.7), e descreve, portanto, os três processos redox que ocorrem durante a variação composicional do FeHCF.



1.5. Changeover

O mecanismo de óxido-redução do FeHCF tem merecido atenção pelo fato de que, durante o processo redox (a,b) (que ocorre em potencial próximo a 0,2 V (Figura 1.2)) ocorre uma mudança de todas as propriedades – eletrocrômicas, ópticas, magnéticas, etc - desse composto. Isto é, se em regiões de potencial anteriores ao potencial do processo redox (a,b) o FeHCF é paramagnético, após o potencial em que ocorre o pico de corrente, ele se torna magnético. O mesmo ocorre com as propriedades óptica e eletrocrômica, por exemplo. Entender como e porque ocorrem essas mudanças nas propriedades do FeHCF e de seus análogos é de extrema importância para a aplicação e desenvolvimento de novos dispositivos com esses compostos. Bueno *et al.*¹⁴ fizeram uma contribuição importante para o entendimento desse fenômeno, a qual será discutida posteriormente. Esses autores denominaram esse fenômeno de mudança das propriedades do FeHCF de *changeover*, e é assim também que será denominado nesse trabalho.

Sabe-se que o *changeover* está relacionado à troca eletrônica que ocorre entre os metais de transição (M^I e M^{II}) dos hexacianometalatos por meio da ponte CN (Figura 1.4).

Sato^{3,4}, por exemplo, estudou as propriedades ópticas e magnéticas do hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) e afirma que essas transições eletrônicas são a causa desse fenômeno. Ele reconhece também que a água tem importância nesse processo, apesar de não saber exatamente como ela interfere. Nos estudos desse autor, as mudanças das propriedades ocorrem devido a estímulos térmicos e luminosos⁴.

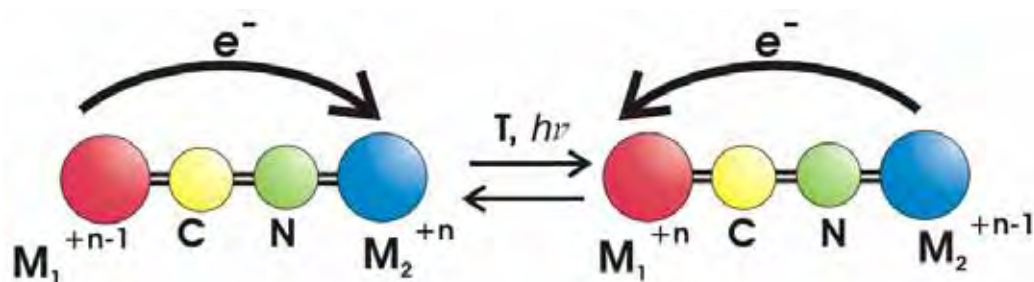


Figura 1.4: Esquema representativo da transferência eletrônica entre os metais de transição de um hexacianoferrato.

Como citado anteriormente, Bueno *et al.*¹⁴ realizaram um estudo importante sobre o *changeover* que ocorre durante a variação composicional *in situ* do FeHCF, isto é, quando esse composto passa por um processo de estabilização – que se dá por meio de varredura de potencial (voltametria cíclica) em meio de solução ácida contendo sal de metal alcalino.

A discussão desses autores se baseia, principalmente, em medidas eletrogravimétricas (em módulo *ac*) realizadas durante a variação composicional *in situ* do FeHCF em meio de solução ácida de sal de potássio. A técnica de eletrogravimetria em módulo *ac* é extremamente precisa e permite determinar espécies com massa molares muito baixas. Nesse trabalho, Bueno *et al.* observaram que o *changeover* acontece exatamente no ponto em que ocorrem os picos de corrente no par redox (a,b) (observado na região próxima a 0,2 V (Figura 1.2)) durante a estabilização do FeHCF. Outra observação importante foi que, no ponto em que a variação de corrente é máxima nesse processo redox (pico de corrente), a variação da função que relaciona a variação e massa pela variação de carga ($F(dm/dQ)$) é mínima (Figura 1.5), o que é muito curioso, uma vez que seria esperado que a função $F(dm/dQ)$ acompanhasse a variação de corrente para compensação da carga injetada nessa região do processo.

Com base nessas evidências, Bueno *et al.*¹⁴ discutiram a ocorrência do *changeover* e da importância das espécies (K^+ , H^+ , H_3O^+) e das subestruturas de água para sua ocorrência. As medidas eletrogravimétricas evidenciam que ocorre a intercalação das 3 espécies (K^+ , H^+ , H_3O^+) ao longo da varredura de potencial. Até a região de potencial ($\sim 0,2$ V) próxima ao potencial em que ocorre o pico de corrente, é observada a intercalação de íons K^+ . No entanto, exatamente no ponto em que ocorre o pico de corrente – e, portanto, o *changeover* – é observado também a menor variação de massa (Figura 1.5). Isso significa que, no momento em que

ocorre o *changeover* não há intercalação de espécies, o que leva a crer que o fenômeno é causado por uma transferência eletrônica para compensação de carga que ocorre internamente na estrutura, e que não necessita, portanto, da entrada de outra espécie carregada no momento em que ocorre o pico de corrente. No entanto, isso só é possível uma vez que houve a intercalação de íons K^+ , H^+ e H_3O^+ nas regiões de potencial discutidas na referência¹³. A Figura 1.6 apresenta um voltamograma cíclico obtido por Giménez-Romero *et al.*¹³ durante a ciclagem do filme de FeHCF em meio da mesma solução utilizada para a estabilização do filme, mas em ausência do íon K^+ .

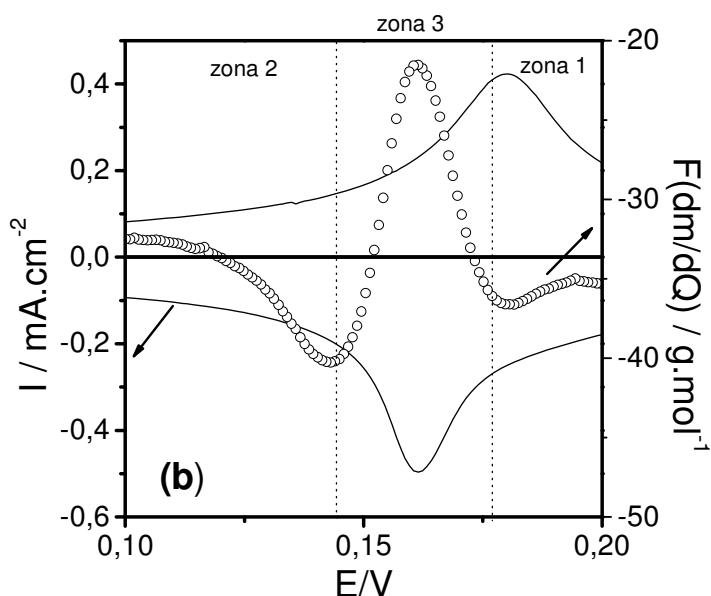


Figura 1.5: Voltamograma cíclico obtido por Bueno *et al.*¹⁴ durante estabilização de filme de FeHCF e variação da função ($F(dm/dQ)$) durante a varredura catódica.

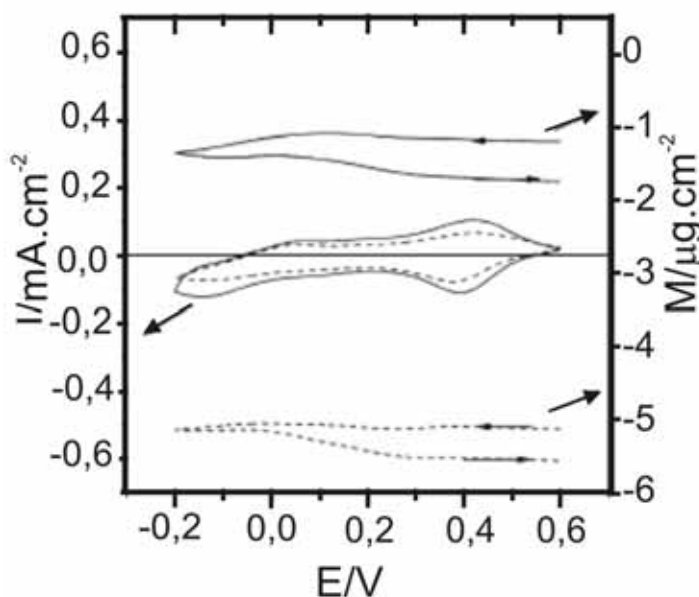


Figura 1.6: Voltamograma cíclico obtido por Gimenez-Romero *et al.*¹³ em meio de solução ácida (pH 2,23) sem sal de potássio.

Na Figura 1.6 observa-se claramente a ausência do processo redox (a,b) ao redor de 0,2 V quando o filme é ciclado em meio ácido na presença de íons K^+ (Figura 1.2). Assim, é evidenciado que, na ausência de íons K^+ durante o processo de estabilização, não ocorre o processo redox (a,b) e, portanto, o *changeover*. Logo, a presença do íon K^+ é indispensável para a ocorrência do *changeover*, ainda que não haja intercalação do íon na estrutura do filme no momento em que o fenômeno ocorre.

Outro fator importante no trabalho de Bueno *et al.*¹⁴ é a observação de que, no momento em que ocorre o *changeover*, foi injetado no sistema exatamente 25% da carga total utilizada no processo. Considerando a ausência de 25% do total de grupos de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ na estrutura do composto (seção 1.2), é possível que haja alguma correlação entre a ocorrência do *changeover* e as vacâncias de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Resultados obtidos com análise da estrutura do FeHCF evidenciaram essa relação.

Apesar da quantidade e riqueza das informações que foram retiradas das medidas eletrogravimétricas, não foi possível definir coeficientes e índices estequiométricos para a reação eletroquímica por meio delas. Uma vez que foi realizado estudo estrutural apenas para o FeHCF preparado quimicamente, surgiu a necessidade, portanto, da caracterização estrutural para o FeHCF preparado e estabilizado eletroquimicamente, a qual é parte desse trabalho¹⁵. Esta caracterização trouxe contribuições importantes também para o entendimento do *changeover*, uma vez que permitiu a determinação da estrutura cristalina do FeHCF preparado e estabilizado eletroquimicamente. O importante no momento é ressaltar que foram obtidos resultados de extrema importância no que diz respeito à localização do íon K^+ na estrutura e à proporção Fe^{3+}/Fe^{2+} . Esses resultados, aliados aos trabalhos de Giménez-Romero *et al.*¹³ e Bueno *et al.*¹⁴, permitiram um melhor entendimento do processo eletroquímico do FeHCF e a definição dos índices k e l mais precisamente no mecanismo das equações 1.5 a 1.7.

1.6. Hexacianoferrato de Cobalto

Como citado anteriormente, compostos do tipo hexacianoferratos com metais de transição diferentes do Fe^{3+} (com átomos de nitrogênio (N) coordenados a ele), são comumente chamados de análogos do FeHCF. Diferentes metais de transição podem substituir o Fe^{3+} . Dentre eles, podem ser citados $Ni^{16,17}$, $Cu^{17,18}$, $In^{19,20}$, V^{21} ,

Zn²², Pd²³ e Co^{3,4}. O hexacianoferrato de Cobalto (CoHCF), em especial, tem sido também objeto de diversos estudos, uma vez que suas propriedades óptica e magnética podem ser moduladas^{3,4,24}, permitindo a aplicação desse composto em dispositivos tecnológicos, como memórias magnéticas, por exemplo.

Assim como a maior parte dos hexacianoferratos, o CoHCF apresenta propriedade eletrocromica, isto é, a mudança de cor do composto sob o ganho ou perda de elétrons. O CoHCF pode exibir cor verde no estado reduzido e magenta no estado oxidado. No entanto, a cor apresentada por esse composto não depende somente do estado de oxidação, mas também do cátion presente no meio em que ocorre a estabilização do composto²⁵. Em meio de K⁺ ou Cs⁺, por exemplo, o CoHCF apresenta cor marrom-oliva. Já em presença de Na⁺ ou Li⁺, o composto exibe uma cor verde.

Outra propriedade interessante que o CoHCF apresenta é a eletrocatalise, o que permite estudos para sua aplicação como sensores, por exemplo. Bons resultados foram obtidos com o uso do CoHCF para determinação de compostos orgânicos como ácido ascórbico⁶, hidroquinona²⁶, dopamina²⁷, entre outros.

1.7. Modulação de propriedade magnética e fotomagnética em compostos análogos do FeHCF

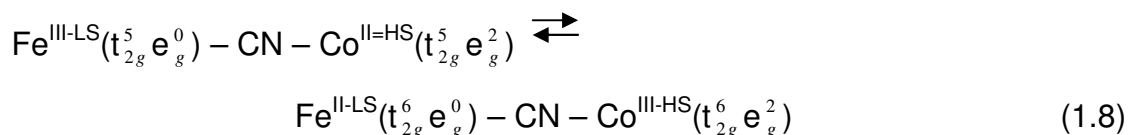
Como citado anteriormente, o FeHCF e seus análogos chamam a atenção de pesquisadores devido às numerosas propriedades que eles apresentam – eletrocromica, eletrocatalítica, magnética, fotomagnética, eletroquímica, etc. No entanto, compostos moleculares desse tipo que exibem propriedade de magnetização fotoinduzida têm atraído grande atenção, uma vez que essa propriedade tem importância tanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas – memórias magnéticas, *switches* ópticos entre outros – quanto para a ciência básica⁴.

Propriedades magnéticas foram observadas no FeHCF à temperaturas críticas (T_c) altas²⁸. Análogos do FeHCF apresentaram também propriedades fotomagnéticas, dentre eles está o CoHCF, o NiHCF e o MnHCF. Os tópicos subseqüentes tratam de alguns estudos das propriedades termo e fotomagnéticas realizados com esses dois análogos.

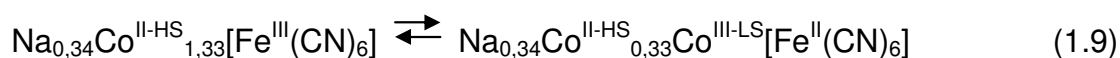
1.7.1. Magnetização fotoinduzida do CoHCF

Estudos com o CoHCF têm demonstrado que esse composto apresenta interconversão fotoinduzida entre os estados paramagnético e ferromagnético^{29,30}. Essa interconversão se deve à transferência eletrônica entre os metais de transição do composto, a qual ocorre por meio da ponte CN.

Sato⁴ cita o trabalho de Shimamoto *et al.*³¹, em que esses autores prepararam o CoHCF quimicamente e observaram o comportamento do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ($\chi_m T$) em função da temperatura. Para um campo magnético de $H = 0,5$ T, à temperatura ambiente, o valor encontrado para $\chi_m T$ foi de $4,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esse valor era esperado para a estrutura $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^5 e_g^0, S = 1/2) - \text{CN} - \text{Co}^{\text{II=HS}}(t_{2g}^5 e_g^2, S = 3/2)$ (onde, LS e HS representam baixo spin e alto spin, respectivamente). No resfriamento, observou-se uma queda abrupta no valor de $\chi_m T$ em torno de $T_{1/2\downarrow} = 180$ K (na qual $T_{1/2\downarrow}$ é definido como a temperatura na qual há 50% das fases a baixa temperatura e 50% das fases a alta temperatura no modo de resfriamento). $\chi_m T$ é igual a $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 100 K, representando a ocorrência da transferência de carga do $\text{Co}^{\text{II=HS}}$ para $\text{Fe}^{\text{III-LS}}$. Durante o aquecimento, observou-se um aumento abrupto no valor de $\chi_m T$ em $T_{1/2\uparrow} = 220$ K (na qual $T_{1/2\uparrow}$ é definido como a temperatura na qual há 50% das fases a baixa temperatura e 50% das fases a alta temperatura no modo de aquecimento). Desses dados, os autores inferiram que ocorre a seguinte transferência eletrônica no composto:

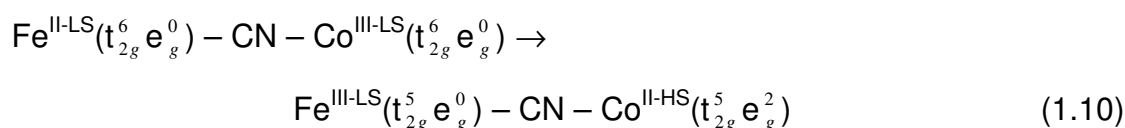


Portanto, a transição de fase pode ser expressa como na equação 1.9.



Esses autores também observaram efeitos de foto-iluminação no composto. O composto foi excitado por luz (~ 550 nm) na banda de transferência de carga metal-

metal (TCMM) do $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ para o $\text{Co}^{\text{III-HS}}$ à temperatura de 5 K. Quando o composto foi iluminado, observou-se um aumento no valor da magnetização. Isso sugere que a transferência de carga do $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ para o $\text{Co}^{\text{III-HS}}$ foi induzida pela luz. Quando a iluminação foi retirada (com temperatura mantida à 5 K) foi observado que a alteração no valor da magnetização persistiu por várias horas. Além disso, espectros de absorção de Raios X, Mössbauer, IR e UV-vis foram medidos antes e depois da iluminação, e os resultados revelaram que a transferência de carga do $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ para o $\text{Co}^{\text{III-HS}}$ realmente foi induzida. A equação 1.10 representa essa transferência.



Os autores sugerem que a luz visível induz a TCMM formando o $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^5 e_g^0) - \text{CN} - \text{Co}^{\text{II-HS}}(t_{2g}^6 e_g^1)$. Então, esse sistema relaxa e volta ao estado metaestável $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^5 e_g^0) - \text{CN} - \text{Co}^{\text{II-HS}}(t_{2g}^5 e_g^2)$.

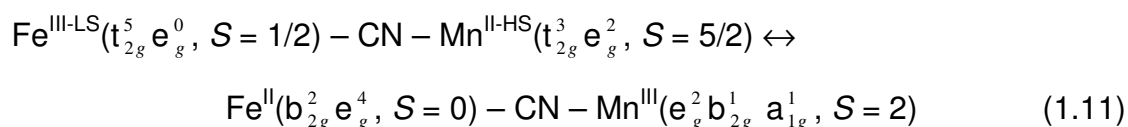
Foi observado, também, o comportamento do campo de magnetização do $\text{K}_{0,4}\text{Co}_{1,3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ preparado eletroquimicamente (filme eletrodepositado sobre eletrodo de Pt) em função da temperatura (5 a 30 K) antes e depois de iluminar o composto²⁴. Antes da iluminação do composto, nenhuma mudança abrupta foi observada. No entanto, após a iluminação, o composto apresentou uma mudança abrupta do campo magnético em 26 K, o que demonstra que o composto possui propriedade fotomagnética. Além disso, outras medidas com o composto nesse mesmo trabalho demonstraram que o $\text{K}_{0,4}\text{Co}_{1,3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ passa de paramagnético para ferromagnético por meio de iluminação.

1.7.2. Desmagnetização fotoinduzida do MnHCF

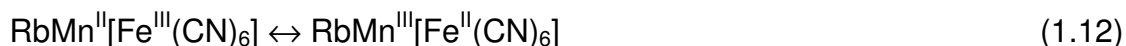
O MnHCF também apresenta propriedade fotomagnética, e a possibilidade de controle dessa propriedade. Tokoro *et al.*³² observaram o comportamento do $\chi_m T$ em função da temperatura para o análogo RbMnHCF (preparado quimicamente pela mistura de MnCl_2 e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e RbCl). Foi observado que a 330 K, $\chi_m T = 4,67$

Introdução

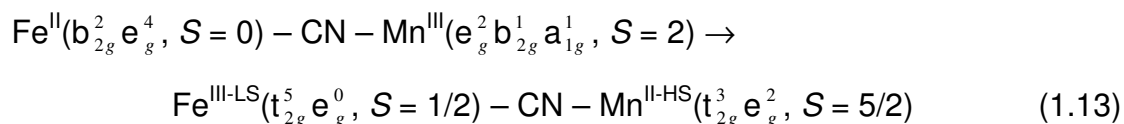
$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. A estrutura eletrônica do composto é expressa como $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^5 e_g^0, S = 1/2) - \text{CN} - \text{Mn}^{\text{II-HS}}(t_{2g}^3 e_g^2, S = 5/2)$. Durante o resfriamento, o valor de $\chi_m T$ cai abruptamente em torno de $T_{1/2\downarrow} = 225 \text{ K}$. O valor de $\chi_m T$ à 180 K é $3,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, representando a ocorrência da transferência de carga do $\text{Mn}^{\text{II-HS}}$ para $\text{Fe}^{\text{III-LS}}$. Durante o aquecimento, observa-se um aumento abrupto no valor de $\chi_m T$ em $T_{1/2\uparrow} = 300 \text{ K}$. Esses autores³² realizaram medidas de difração de raios X (DRX) para o composto à alta e baixa temperatura, e observaram que à alta temperatura o composto apresenta estrutura cúbica de face centrada, enquanto que à baixa temperatura, sua estrutura é tetragonal. A alteração na estrutura pode ser explicada pela distorção de Jahn-Teller do Mn (III) do tipo alongamento tetragonal octaédrico³³. Por isso, a fase a baixa temperatura pode ser expressa como $\text{Fe}^{\text{II}}(b_{2g}^2 e_g^4) - \text{CN} - \text{Mn}^{\text{III}}(e_g^2 b_{2g}^1 a_{1g}^1)$. Dessa forma, o processo de transferência eletrônica pode ser descrito como apresentado na equação 1.11:



Portanto, a transição de fase pode ser descrita como na equação 1.12:



Efeitos de foto-iluminação foram investigados excitando com luz ($500 - 1000 \text{ nm}$) na banda TCMM do Fe^{II} para o Mn^{III} ³⁴. Quando o composto foi iluminado a 3 K (utilizando pulso de laser de 6 ns), observou-se uma queda no valor da magnetização. Portanto, pode-se inferir que a transferência de carga do Fe^{II} para o Mn^{III} foi induzida e o estado metaestável fotoinduzido foi mantido, mesmo após a interrupção da iluminação. Por isso, os autores sugerem que a foto-indução pode ser descrita como apresentado na equação 1.13.



1.7.3. Modulação de propriedade eletromagnética no NiHCF

A propriedade magnética do análogo NiHCF preparado quimicamente foi investigada e a magnetização foi acompanhada em função da temperatura⁷. Durante o resfriamento, observou-se um aumento abrupto da magnetização por volta de 25 K, demonstrando, então, que o composto apresenta propriedade ferromagnética, e que essa propriedade pode ser controlada. O comportamento ferromagnético do NiHCF preparado quimicamente era esperado, uma vez que sabe-se que um mecanismo de troca de potencial possui papel importante quando orbitais magnéticos com energias de orbital comparáveis são ortogonais uns em relação aos outros. No caso do NiHCF, o orbital t_{2g} do Fe^{III} no carbono e o orbital e_g do Ni^{II} no nitrogênio são ortogonais um ao outro, o que resulta numa interação ferromagnética entre eles.

Sato *et al.*⁷ preparam um filme de NiHCF eletroquimicamente. Por meio de técnica de infra-vermelho (IV) foi possível determinar que o estado de oxidação do Fe é 3+, e do Ni é 2+. Portanto, o cristal era formado por uma rede com ligações $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--CN--Ni}^{\text{II}}$. Investigou-se o comportamento da magnetização em função da temperatura e, assim como para o composto preparado quimicamente, observou-se um aumento da magnetização durante o resfriamento em $T \sim 25$ K. Foi possível inferir que ocorre interação ferromagnética entre os metais de transição (Fe e Ni) que se dá por meio da ponte CN. Com isso, percebeu-se que, além do composto apresentar comportamento ferromagnético em determinadas condições, é possível controlar/modular essa propriedade.

1.8. Técnicas eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas possuem importância fundamental em pesquisas da área de Química e em outras áreas, como no estudo e desenvolvimentos de materiais. Alguns exemplos das técnicas eletroquímicas são: potenciometria, cronopotenciometria, amperometria, cronoamperometria, voltametria linear, voltametria cíclica, dentre outros. Essas técnicas possibilitam caracterizar e determinar compostos, depositar elementos e substâncias sobre eletrodos, trocar espécies entre um eletrodo e uma solução, etc. No caso desse trabalho, as técnicas

eletroquímicas tiveram fundamental importância, pois foram utilizadas para eletrodepositar os filmes de MHCF sobre os substratos, estabilizá-los e caracterizá-los. As técnicas utilizadas nesse trabalho foram a cronopotenciometria, e voltametria cíclica.

1.8.1. Cronopotenciometria

A técnica de cronopotenciometria foi utilizada neste trabalho para eletrodepositar os filmes de FeHCF. Ela consiste na aplicação de uma corrente em um eletrodo por um determinado tempo. Ambos, corrente e tempo, são parâmetros determinados pelo experimentador. O comportamento do potencial é acompanhado em função do tempo. Nesse trabalho, foi escolhida a corrente necessária para eletrodeposição do filme de FeHCF de modo que a densidade de corrente (j) fosse $40 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Uma vantagem dessa técnica é a possibilidade de se controlar a velocidade de crescimento e espessura do filme.

1.8.2. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de potencial no eletrodo de trabalho, que varia continuamente de forma direta e reversa – i.e., é aplicado um potencial inicial que varia até um segundo potencial. Subseqüentemente, o potencial do eletrodo retorna ao potencial inicial. Daí o nome voltametria cíclica. A variação do potencial conduz à ocorrência de reações de oxidação e redução entre o eletrodo e as espécies eletroativas da solução, causando, por conseqüência, variações no valor da corrente, a qual é acompanhada ao longo da variação do potencial. Dessa forma, é obtido um gráfico da variação da corrente em função do potencial. Técnicas de varredura de potencial são amplamente utilizadas, tanto por eletroquímicos, como por não-eletroquímicos. Dentre os diversos usos dessa técnica, pode-se citar o diagnóstico de mecanismos de reações eletroquímicas, identificação de espécies presentes em soluções e análise semi-quantitativa de velocidades de reações³⁵.

Nesse trabalho, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada para eletrodepositar filmes de CoHCF, e estabilizar e estudar os processos eletroquímicos de filmes de FeHCF e CoHCF.

1.9. Piezeletricidade

Para finalizar satisfatoriamente a seção introdutória desse trabalho é necessário que se discuta a técnica de microbalança à cristal de quartzo (MCQ) e como ela, acoplada à técnicas eletroquímicas, pode ajudar a entender o mecanismo eletroquímico de intercalação/desintercalação de espécies em compostos do tipo MHCF. Antes de um detalhamento dessa técnica, é importante que sejam introduzidos dois tópicos: o fenômeno de piezeletricidade e os cristais de quartzo.

O fenômeno de piezeletricidade foi observado pela primeira vez em 1880 pelos irmãos Jacques e Pierre Curie que perceberam que, quando deformações mecânicas eram aplicadas em alguns cristais, um potencial elétrico era gerado nas faces opostas à deformação mecânica^{36,37}. A propriedade de piezeletricidade é apresentada por compostos cristalinos que não possuem centro de simetria³⁷. Alguns compostos que possuem essa propriedade são o sal de rochele ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a turmalina (conjunto de minerais com silicatos de boro e alumínio com composição variada) e o quartzo (SiO_2). É a propriedade piezelétrica do quartzo que torna possível seu uso como um ressonador. A palavra piezo é originada do grego e significa pressão. Dessa forma, piezeletricidade pode ser definida como eletricidade produzida por pressão – tensão mecânica. Cady³⁸ define piezeletricidade como “a polarização elétrica produzida por tensão mecânica em cristais pertencentes a certas classes”. Um cristal simples de um composto que não possui centro de simetria possui dipolos gerados devido à orientação dos átomos na estrutura cristalina. Quando um composto que não possui centro de simetria recebe uma tensão mecânica, os átomos se rearranjam a fim de compensar a pressão recebida e os dipolos sofrem alterações, gerando cargas elétricas³⁷.

A geração de potencial elétrico resultante de pressão exercida num cristal de quartzo é conhecida como piezeletricidade direta. O fenômeno inverso, deformação mecânica produzida por um potencial elétrico é conhecida como piezeletricidade inversa³⁹. A deformação mecânica pode ser causada por flexão, corte, torção, tensão e compressão do cristal. A Figura 1.7 ilustra a piezeletricidade direta e inversa. A piezeletricidade inversa é a base do funcionamento da técnica MCQ.

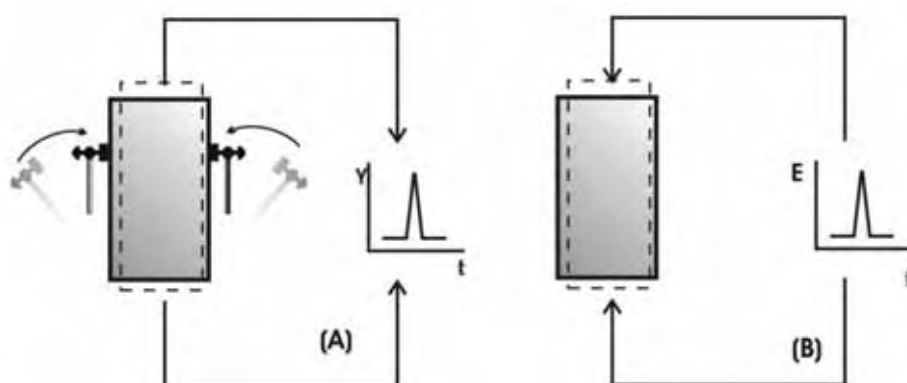


Figura 1.7: Representação esquemática do fenômeno de piezeletricidade (a) direta e (b) inversa.

1.10. Cristal de Quartzo

O quartzo é o mineral mais abundante na crosta terrestre, cerca de 12% em volume. É formado por sílica (dióxido de silício, SiO_2) e sua estrutura é trigonal, sendo que o hábito cristalino é um prisma de seis lados que termina em pirâmides de seis lados⁴⁰. Como citado anteriormente, ele não possui centro de simetria, e apresenta, por esse motivo, a propriedade piezelétrica. Dentre os materiais que apresentam essa propriedade, o quartzo é o mais utilizado devido, principalmente, à grande quantidade e ao baixo custo.

Muitas das propriedades físicas do cristal de quartzo são anisotrópicas, ou seja, são fortemente dependentes das orientações dos eixos cristalográficos. Devido a essas propriedades, lâminas do cristal obtidas por meio de cortes feitos no cristal em diferentes ângulos em relação aos eixos cristalográficos determinam parâmetros físicos e elétricos do cristal como um ressonador. Exemplos desses parâmetros são o modo vibracional (ou modo de oscilação) preferencial e o coeficiente de temperatura^{41,42} do cristal. A Figura 1.8 apresenta os possíveis modos de oscilação em diferentes cortes de cristal de quartzo^{41,42}.

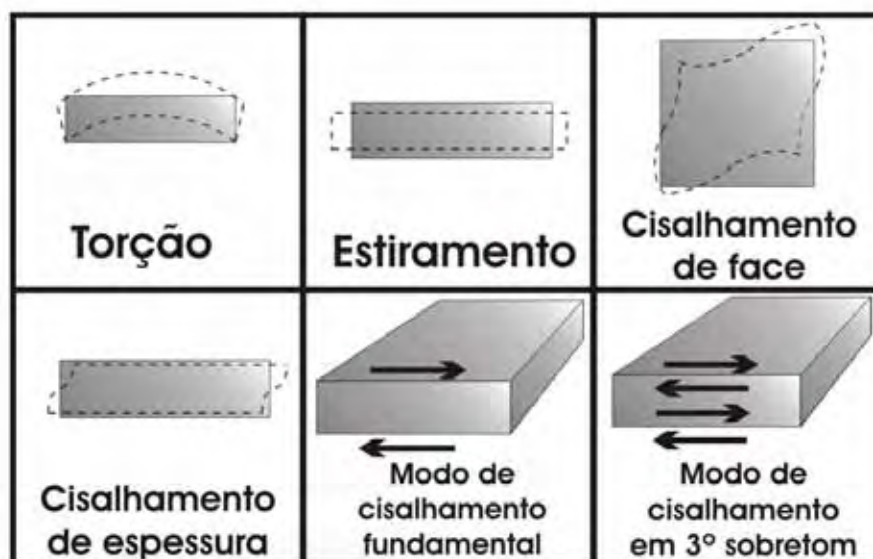


Figura 1.8: representação esquemática dos possíveis modos de oscilação de um cristal de quartzo.

Os diferentes tipos de cortes são chamados AB, BT, CT, DT, BT, SC, AT, dentre outros. A Figura 1.9 apresenta um esquema de um cristal de quartzo com a indicação dos principais cortes utilizados. O corte AT é o mais utilizado atualmente, pois é o corte em que o cristal possui a menor variação de frequência com a variação da temperatura. O modo de oscilação preferencial nesse corte é o de cisalhamento.

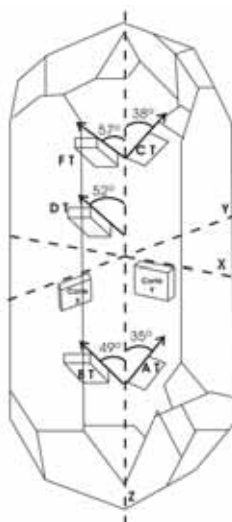


Figura 1.9: representação esquemática de um cristal de quartzo com indicação da direção dos principais cortes.

O cristal de quartzo possui uma série de aplicações, sendo que a principal é na construção de circuitos osciladores. É utilizado em relógios, transmissores e receptores, computadores, equipamentos de navegação, sensores, radares,

unidades de discos, em sistemas IFF (Identification, Friend or Foe) e outros, além da microbalança à cristal de quartzo^{37,42}. Para ser utilizado na técnica de MCQ, são depositados filmes sobre o cristal de quartzo, os quais atuam como eletrodos. O cristal de quartzo atua como um transdutor. Isso será detalhado em tópico posterior. A Figura 1.10 apresenta a foto de um cristal de quartzo na forma como são encontrados na natureza.



Figura 1.10: foto ilustrativa de um cristal de quartzo.*¹

O que determina a frequência ressonante ou fundamental, isto é, a frequência de trabalho de um cristal de quartzo é o tipo de corte e a espessura do cristal. Quanto menor a espessura do cristal, maior sua frequência fundamental. Quando uma lâmina de cristal de quartzo oscila no modo fundamental de cisalhamento, ela obedece a seguinte equação:

$$l_q = \frac{n\lambda_q}{2} \quad (1.14)$$

Onde l_q é a espessura da lâmina, λ_q é o comprimento de onda da onda acústica transversal que se propaga através da espessura da lâmina (Figura 1.11) e n é o harmônico.

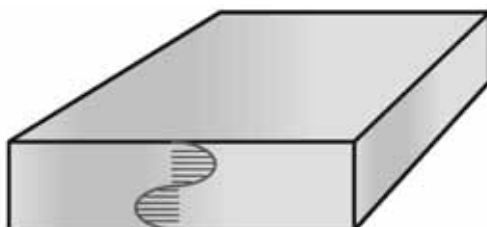


Figura 1.11: representação esquemática de uma lâmina de cristal de quartzo e da onda acústica transversal que a atravessa.

* Retirado do site <http://www.publimatic.com/reiki-do/cristal-central.jpg> (acessado em 19/01/2009)

A frequência fundamental (f_0) do cristal se relaciona à velocidade (v_q) e ao comprimento de onda (λ_q) da onda acústica que o atravessa por meio da equação 1.15.

$$f_0 = \frac{v_q}{\lambda_q} \quad (1.15)$$

Quando se substitui a equação 1.15 na 1.14 obtém-se a equação 1.16:

$$l_q = \frac{n v_q}{2 f_0} \quad (1.16)$$

Tem-se, então, a relação entre a espessura da lâmina do cristal de quartzo e sua frequência fundamental. Observa-se na equação 1.16 que a diminuição na espessura da lâmina do cristal implica no aumento da frequência fundamental do mesmo.

Outro fator que influencia na frequência fundamental de um cristal é a massa dos eletrodos depositados sobre ele. No geral são depositados filmes com $\sim 0,2 \mu\text{m}$ de espessura em cada lado do cristal. A massa depositada depende também da área do filme depositado, que varia de um cristal para outro, conforme o sistema da microbalança utilizada. A maior frequência fundamental que se pode alcançar é de 27 MHz. Nesse caso a espessura do cristal deve ser de $62 \mu\text{m}$. A Tabela 1.1 apresenta os valores de frequência fundamental (f_0) mais comuns e a espessura (l) que o cristal deve possuir para cada uma delas. Quanto maior a frequência fundamental, maior a sensibilidade do eletrodo também.

Tabela 1.1: relação dos valores de frequências fundamentais (f_0) mais comuns para cristal de quartzo bem como a espessura (l) correspondente a cada f_0 .

f_0 / MHz	(l) / μm
5	331
6	278
9	185
10	160
27	62

1.11. Técnica de Microbalança à Cristal de Quartzo (MCQ)

Apesar do nome microbalança à cristal de quartzo, é possível determinar massas na ordem de nanogramas com essa técnica. Dessa forma, a técnica se torna muito interessante para a aplicação em áreas que necessitam dessa precisão. Ela é utilizada atualmente para desenvolver biossensores, uma vez que possibilita o acompanhamento da resposta/interação de substâncias biológicas por meio do acompanhamento da variação de massa dos compostos de interesse. Nesse tópico, podem ser citados alguns trabalhos interessantes que dizem respeito ao estudo de monocamadas automontadas de cistamina³⁹, estudo da afinidade entre carboidratos e a proteína jacalina⁴³, determinação de pesticidas⁴⁴, dentre outros. A técnica de MCQ, quando aliada à técnicas eletroquímicas, passa a ser designada por microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (MECQ) e participa do grupo das técnicas *in situ*⁴⁵. Essa junção das técnicas tem permitido uma série de estudos interessantes como, por exemplo, eletrodeposição de metais com o acompanhamento da variação de massa para a determinação da eficiência coulômbica⁴⁶, estudo da absorção de hidrogênio em Pd⁴⁷ e, mais recentemente, o acompanhamento da variação de massa durante o processo de variação composicional *in situ* do FeHCF¹³, o que, como explicitado anteriormente, possibilitou importantes inferências desse processo.

O princípio de funcionamento de uma MCQ é o monitoramento da variação da frequência de um cristal de quartzo quando uma massa é depositada sobre ele^{37,41}. Em 1959, Sauerbrey⁴⁸ descreveu pela primeira vez a relação entre a variação de frequência e a variação de massa em um cristal de quartzo, e propôs uma equação que é aceita até hoje para sistemas que podem ser considerados tão rígidos quanto o quartzo e que sejam depositados sobre o cristal no vácuo. A equação de Sauerbrey pode ser deduzida a partir das relações que se seguem⁴¹.

A espessura do cristal se relaciona com a massa conforme apresentado na equação 1.17:

$$l_q = \frac{m}{A\rho_q} \quad (1.17)$$

Onde m é a massa (g) do cristal, A é a área ativa do cristal (cm^2) e ρ_q é a densidade (g.cm^{-3}) do cristal. Substituindo-se a equação 1.17 em 1.16 e isolando f_0 , obtém-se:

$$f_0 = \frac{n v_q A \rho_q}{2m} \quad (1.18)$$

Pela relação da equação 1.16 pode-se afirmar que, quando uma massa é depositada na superfície de um cristal de quartzo causando um aumento em sua espessura, há uma diminuição na frequência. Isso pode ser descrito como na equação 1.19:

$$\frac{dl_q}{l_q} = -\frac{df_q}{f_0} \quad (1.19)$$

O sinal negativo se deve à diminuição da frequência que ocorre devido ao aumento da espessura. A equação 1.19 pode ser escrita em termos de variação de massa também, já que ocorre o aumento da espessura do cristal e este é proporcional ao aumento de massa sobre ele (equação 1.17):

$$\frac{dm_q}{m_q} = -\frac{df_q}{f_0} \quad (1.20)$$

Na qual o índice q se refere ao cristal e, portanto, dm_q e df_q se referem às variações de massa e frequência do cristal, respectivamente, e o termo m_q se refere à massa do cristal.

A equação 1.20 pode ser reescrita como:

$$\frac{\Delta m_f}{m_q} = -\frac{\Delta f_q}{f_0} \quad (1.21)$$

Pois a massa adicionada é considerada como um filme fino depositado sobre o cristal e, por isso, pode-se afirmar que $dm_q = dm_f$, onde dm_f é a variação de massa devido à deposição de um filme sobre o quartzo.

Substituindo 1.16 e 1.17 em 1.21, obtém-se, finalmente, a chamada equação de Sauerbrey (1.22):

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m_f}{\rho_q v_q A} \quad (1.22)$$

A equação de Sauerbrey é válida para variações de massa que correspondam no máximo à 10% da massa do cristal de quartzo.

Pode-se expressar a equação 1.22 em termos do módulo de cisalhamento do quartzo, μ_q , utilizando-se a relação:

$$v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \quad (1.23)$$

Substituindo-se v_q em 1.22 tem-se:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m_f}{\sqrt{\rho_q \mu_q} A} \quad (1.24)$$

Sabendo-se que os termos f_0 , ρ_q , v_q e A da equação 1.22 são constantes, podemos expressa-la da seguinte forma:

$$\Delta f = -C \cdot \Delta m_f \quad \text{onde} \quad C = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q} A} \quad (1.25)$$

A constante C é chamada “fator de sensibilidade” do cristal de quartzo, e possui unidades $\text{Hz} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Como citado anteriormente, a equação de Saubrey é válida com precisão para filmes depositados sobre o cristal que sejam tão rígidos quanto ele e que sejam depositados no vácuo. No entanto, quando um filme é depositado em meio líquido, por exemplo, essa equação não apresenta boa correlação com os valores experimentais. Por isso, Kanazawa e Gordon⁴⁹ desenvolveram uma equação (1.26) teórica que relaciona às propriedades do líquido presente na superfície do cristal com a variação de frequência apresentada e, portanto, se ajusta melhor aos resultados experimentais.

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{f_0 \rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q}} \quad (1.26)$$

Onde ρ_L e η_L são a densidade e a viscosidade do líquido, respectivamente.

Com base nos conceitos que foram apresentados até esse momento é possível discutir o funcionamento de uma microbalança à cristal de quartzo.

Como discutido anteriormente, a aplicação de um potencial elétrico em um cristal de quartzo causa uma deformação mecânica - piezeletricidade reversa (seção 1.9). Quando o potencial aplicado é alternado, isso gera a oscilação do cristal. No caso do cristal com corte AT, o modo de oscilação preferencial é o de cisalhamento de espessura (seção 1.10). A Figura 1.12 apresenta um esquema ilustrativo para esse fenômeno. Ela representa um cristal de quartzo com um filme de ouro depositado em cada uma das faces da lâmina, nos quais são aplicadas uma diferença de potencial (ddp) alternada. Quando uma massa é depositada sobre o filme metálico depositado no cristal, sua frequência diminui proporcionalmente à massa depositada, e essa pode ser determinada por meio da Equação de Sauerbrey⁴⁸ (1.22), desde que o sistema atenda as condições em que ela é válida.

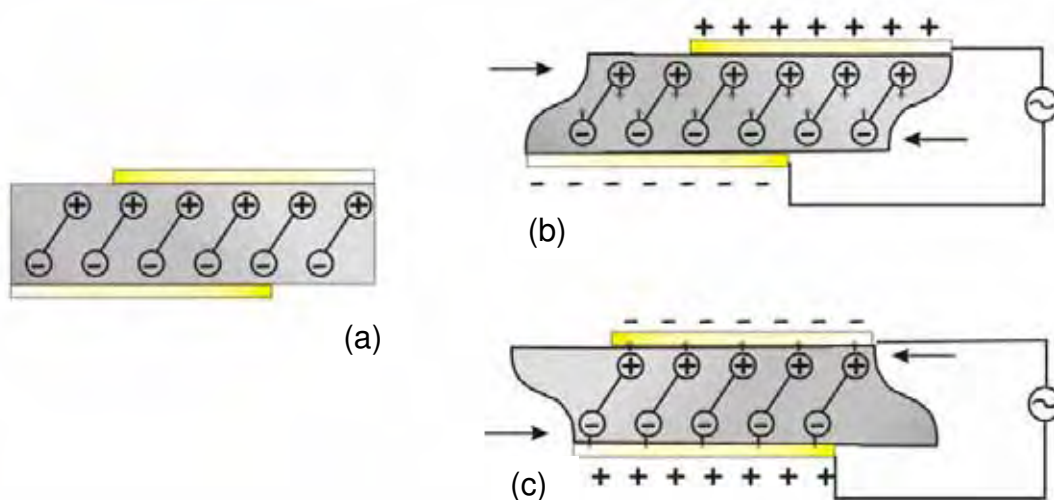


Figura 1.12: Representação esquemática de (a) um cristal de quartzo com um filme de ouro depositado em cada uma de suas superfícies e (b) e (c) da deformação física causada pela aplicação de ddp alternada.

O esquema da Figura 1.13 representa o sistema da MCQ.

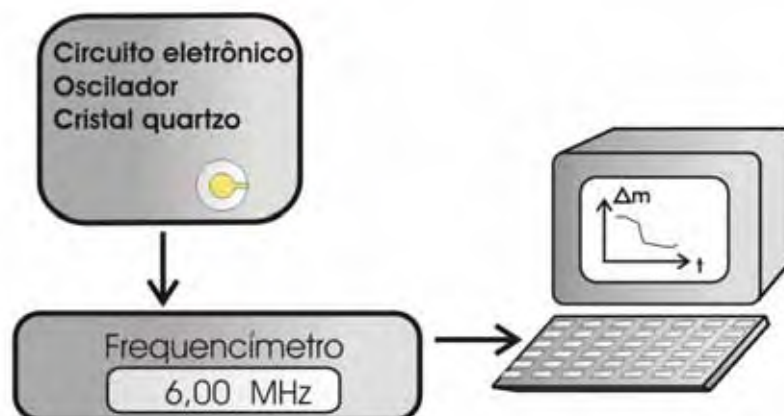


Figura 1.13: Representação esquemática do sistema de uma MQC.

Como citado anteriormente, o princípio de funcionamento da MQC é o monitoramento da variação de frequência de um cristal de quartzo quando uma massa é depositada sobre ele³⁷. Dessa forma, é necessário que o cristal vibre em sua frequência fundamental. Há três diferentes modos de se promover a oscilação de um cristal de quartzo e medir a variação da frequência: (a) excitação por pulso, (b) utilizando-se um analisador de impedância e (c) utilizando um circuito oscilador. Dentre esse três métodos, o que utiliza um circuito oscilador é o mais difundido na construção de MCQs, uma vez que apresenta baixo custo. Não cabe aqui aprofundar o funcionamento desse método. O que é interessante discutir é que a deposição de massa sobre a superfície do cristal altera sua frequência de oscilação (f_0), e essa variação na f_0 do cristal que é, como já foi visto, proporcional à massa depositada, é analisada e os dados da variação de massa são obtidos por meio de cálculos realizados com a variação de frequência.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos em cinco partes: (1) síntese e estabilização eletroquímica de filmes de hexacianoferratos, bem como a determinação de condições ótimas para tais processos; (2) a obtenção de quantidade suficiente de pó de FeHCF preparado e estabilizado eletroquimicamente e a realização de caracterização estrutural desse composto por meio de análise de difração de raios X (DRX); (3) a verificação da ocorrência de processos redox similares entre filmes de FeHCF e CoHCF durante a estabilização dos filmes; e (4) realização de medidas eletrogravimétricas a fim de verificar a ocorrência de semelhanças na variação de massa durante a estabilização eletroquímica dos filmes de FeHCF e CoHCF e concluir sobre semelhanças nos processos redox e na variação de massa durante a ocorrência de mudanças nas propriedades (*changeover*) desses dois compostos; (5) realizar uma análise inicial da morfologia de filmes eletrosintetizados de FeHCF e CoHCF.

3. Procedimento Experimental

3.1. Instrumentação

Para as sínteses e medidas eletroquímicas foram utilizados um potenciostato Autolab PGSTAT 30 e/ou uma interface eletroquímica da Solartron 1287A. Foi utilizada uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de referência (RE) Ag/AgCl ou Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), o contra-eletrodo (CE) uma placa de platina (Pt) com área (A) $\sim 0,25 \text{ cm}^2$, e o eletrodo de trabalho (WE)

- um eletrodo de disco de Pt ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) para a determinação das condições ótimas de síntese e estabilização dos filmes, e/ou
- uma placa de Pt ($A = 4 \text{ cm}^2$) para preparo de material para análise de Difração de Raios X (DRX) no laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas/SP) e/ou
- placa de silício recoberto com platina (Si-Pt) e placa de vidro recoberta com ouro (vidro-Au), para medidas de microscopia eletrônica em um Field Emission Gun – Scanning Electronic Microscopy (FEG-SEM) Supra 35 (Zeiss).

As medidas eletrogravimétricas foram realizadas em uma microbalança à cristal de quartzo da Stanford Research Systems modelo QCM 200. Os cristais de quartzo utilizados possuem corte AT e frequência fundamental de 5 MHz. O diâmetro do cristal é de 2,5 cm e a espessura 331 μm . O eletrodo é um filme de platina depositado sobre as duas faces do cristal (Figura 3.1).



Figura 3.1: fotografias de ambas as faces do cristal de quartzo utilizado nesse trabalho. O filme de platina da foto (a) é o da área ativa do cristal e de (b) é o que fez contato com o circuito eletrônico.

3.2. Síntese do filme de FeHCF

A síntese e estabilização dos filmes de FeHCF foram realizados conforme procedimento de Gimenez-Romero *et al.*¹³ que se basearam no procedimento de Itaya *et al.*¹². Os filmes de FeHCF foram eletrodepositados sobre Pt por meio de técnica de cronopotenciometria. A densidade de corrente (j) utilizada foi de $40 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. O tempo de eletrodeposição foi de 150 s ou 300 s, dependendo do objetivo do preparo do filme. A solução de eletrodeposição utilizada foi uma solução aquosa ácida com pH 2,0 (pH ajustado com HCl (QUEMIS)) contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Sigma) $0,02 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ e FeCl_3 (Sigma) $0,02 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$. Utilizou-se água deionizada (osmose reversa) no preparo de todas as soluções deste trabalho.

3.3. Estabilização do filme de FeHCF

Os filmes de FeHCF foram estabilizados por meio de técnica de voltametria cíclica. A janela de potencial (ΔE) utilizada foi de 0,6 a -0,2 V. Foram realizados 10 ciclos utilizando velocidade de varredura (v) de $20 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$. A solução de estabilização utilizada foi uma solução aquosa ácida pH 2,2 (pH ajustado com HCl (Sigma)) contendo KCl (Sigma) $0,25 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$.

3.4. Síntese do filme de CoHCF

Os filmes de CoHCF foram eletrodepositados por meio de técnica de voltametria cíclica. Os parâmetros e as soluções de deposição utilizados são apresentados na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2. As condições de preparo dos filmes de CoHCF foram chamadas de condição 1, 2, 3, 4, 5 e 6. As condições 1 a 3 se diferem das condições 4 a 6 pelo fato de que estas últimas são realizadas em meio ácido (pH 2,0 ajustado com HCl).

Procedimento Experimental

Tabela 3.1: Condições de eletrodeposição dos filmes de CoHCF.

Condição	Eletrólito	$K_3Fe(CN)_6$	Sal de Co (mol.L ⁻¹)	ΔE (V)	Ciclos
1	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,5 mmol.L ⁻¹	CoCl ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
2	KNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹	0,5 mmol.L ⁻¹	Co(NO ₃) ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	-0,05 a 1,2	40
3	Ausente	0,5 mmol.L ⁻¹	CoCl ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40

Tabela 3.2: Condições de eletrodeposição dos filmes de CoHCF.

Condição	Eletrólito (pH 2,0)	$K_3Fe(CN)_6$	Sal de Co (mol.L ⁻¹)	ΔE (V)	Ciclos
4	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,5 mmol.L ⁻¹	CoCl ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
5	KNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹	0,5 mmol.L ⁻¹	Co(NO ₃) ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
6	Ausente	0,5 mmol.L ⁻¹	CoCl ₂ 1,0 mmol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40

3.5. Estabilização do filme de CoHCF

Os filmes de CoHCF foram estabilizados por meio de técnica de voltametria cíclica. Os parâmetros e as soluções de estabilização utilizados são apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3: Condições de estabilização dos filmes de CoHCF.

Condição de síntese	Sal de K	ΔE (V)	Ciclos
1	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
2	KNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹	-0,05 a 1,2	40
3	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40

Tabela 3.4: Condições de estabilização dos filmes de CoHCF.

Condição de síntese	Sal de K (pH 2,0)	ΔE (V)	Ciclos
4	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
5	KNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40
6	KCl 0,5 mol.L ⁻¹	0,0 a 1,0	40

3.6. Análise estrutural do filme de FeHCF por meio de medidas de difração de raios X (DRX)

3.6.1. Preparação dos filmes de FeHCF para análise estrutural

Os filmes de FeHCF utilizados na análise estrutural por meio de DRX foram eletrodepositados conforme os procedimentos apresentados nas seções 3.2 e 3.3. O tempo de eletrodeposição foi de 300 s. O substrato utilizado foi uma placa de Pt ($A = 4,0 \text{ cm}^2$). Após a eletrodeposição dos filmes, estes eram secos e raspados com espátula plástica para obtenção do pó. Foram eletrodepositados cerca de 60 filmes para se obter material suficiente para a realização da análise estrutural. É importante frisar que, para garantir que os filmes tivessem estrutura similar, só foram utilizados filmes que apresentassem no voltamograma de estabilização os picos estreitos e bem definidos do processo redox que ocorrem em potencial próximo a 0,2 V, e que tivessem uma diferença de potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) menor ou igual a 60 mV.

3.6.2. Análise de DRX

Após obtenção de material suficiente, foi realizada análise de DRX no LNLS e posterior refinamento de Rietveld com os resultados obtidos.

Raios X com os seguintes comprimentos de onda foram selecionados por um monocromador de Si(111): 1,37862(2), 1,74156(2) e 1,76140(8) Å. Um feixe verticalmente colimado incidiu sobre a amostra numa região de ~0,8 mm (vertical) x ~2,0 mm (horizontal). Os experimentos foram realizados no plano de espalhamento vertical, ou seja, perpendicular à polarização linear dos fótons incidentes. O comprimento de onda e o ponto zero foram determinados por diversas reflexões bem definidas de um padrão de silício (SRM640c). O feixe difratado foi analisado com grafite pirolítico HOPG(002) e detectado com um contador de cintilação de Na(Tl)I com um discriminador de altura de pulso na cadeia de contagem. O feixe de entrada foi também monitorado por um contador de cintilação para a normalização do decaimento do feixe primário. A amostra foi colocada em um capilar de vidro de borosilicato com diâmetro de 0,5 mm e as medidas foram efetuadas à temperatura

Procedimento Experimental

ambiente. Os dados foram coletados para valores de 2θ entre 10° e 90° com intervalos de $0,06^\circ$ e tempo de aquisição de 10 s para cada ponto.

O modelo de Herren *et al.*¹⁰ foi utilizado como base para o Refinamento de Rietveld.

3.7. Medidas Eletrogravimétricas com o filme de CoHCF

Durante as medidas eletrogravimétricas a microbalança à cristal de quartzo estava acoplada ao potenciostato utilizado (Autolab PGSTAT 30 ou potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 273), o qual registrava simultaneamente a variação de corrente e o de frequência (lido em volts). Os filmes de CoHCF foram preparados e estabilizados conforme procedimento descrito nas seções 3.4 e 3.5. O eletrodo de trabalho foi o filme de platina (modificado com filme de CoHCF) depositado sobre o cristal de quartzo (Seção 3.1). Após a estabilização dos filmes, foi realizado ciclo voltamétrico nas mesmas condições e utilizando as mesmas soluções de estabilização do composto. Nesse momento foi registrado, além da variação de corrente, a variação de frequência no software do potenciostato utilizado. Com os dados registrados da variação de frequência foram realizados os devidos tratamentos para se obter uma curva da função $F(dm/dQ)$ versus potencial (E) e assim comparar os resultados com os obtidos e divulgados na literatura para o FeHCF¹³.

3.8. Preparo de filmes para medidas de microscopia eletrônica

Os filmes de FeHCF e CoHCF foram preparados conforme procedimentos descritos nas seções 3.2 a 3.5. Os filmes foram preparados em todas as condições apresentadas nas seções citadas sobre dois substratos diferentes: Si-Pt e vidro recoberto com ouro (vidro-Au).

4. Apresentação dos Resultados e Discussão

Antes de iniciar a discussão dos resultados é importante esclarecer alguns pontos sobre as diferenças na eletrodeposição dos filmes de FeHCF. Para ambos os compostos, os métodos de eletrodeposição foram adaptados com base em trabalhos da literatura.

Para que não haja dúvidas quanto ao fato de não se realizar a eletrodeposição dos dois filmes pelo mesmo método, é importante discutir a impossibilidade em eletrodepositar o filme de CoHCF utilizando cronopotenciometria. Para que o filme de CoHCF fosse depositado por essa técnica seria preciso que o Co estivesse na forma de Co^{3+} na solução de eletrodeposição. No entanto, esse íon não é encontrado nessa forma em solução. Sua forma mais estável é Co^{2+} . O esquema da Figura 4.1 apresenta os diagramas de níveis de energia para o íon Co^{2+} (configuração d^7) e para o íon Co^{3+} (configuração d^6) quando ligados ao CN que é um ligante de campo forte.

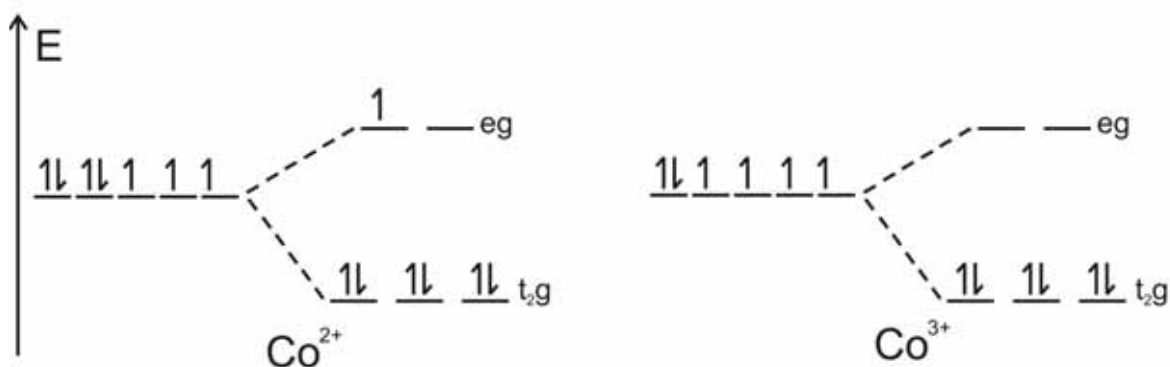


Figura 4.1: Diagramas de níveis de energias para os íons Co^{2+} (configuração d^7) e Co^{3+} (configuração d^6).

O spin que se encontra no nível eg do Co^{2+} está desemparelhado e esse íon é estabilizado pela distorção Jahn-Teller. O mesmo não ocorre com o Co^{3+} o que torna improvável que ele permaneça nessa forma quando em solução. Por isso, além de não ser possível utilizar cronopotenciometria para crescer o filme, na voltametria cíclica é preciso que a varredura de potencial ocorra inicialmente na direção de oxidação para que o Co^{2+} seja oxidado a Co^{3+} e então reduzido para formar o filme no eletrodo.

Normalmente, durante a eletrodeposição, utiliza-se o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como fonte de íons Co^{2+} , e o KNO_3 como eletrólito. Nesse trabalho foram utilizados esses reagentes para tentar obter os padrões voltamétricos obtidos na literatura. No

entanto, para comparar os filmes de CoHCF e FeHCF utilizou-se também os cloretos de Co e K, uma vez que os reagentes de partida para eletrodeposição e estabilização do FeHCF são FeCl_3 e KCl.

4.1. Eletrodeposição e estabilização do FeHCF

A Figura 4.2 apresenta o comportamento do potencial em função do tempo durante a eletrodeposição do filme de FeHCF conforme procedimento descrito na seção 3.2.

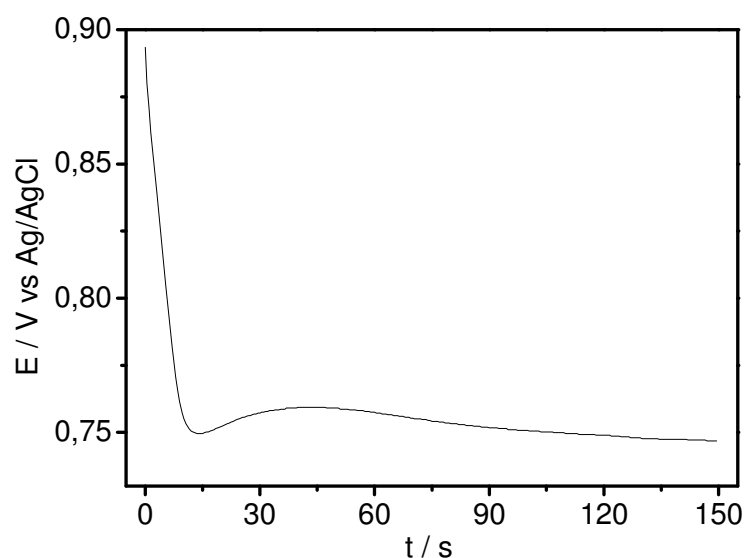


Figura 4.2: Comportamento do potencial em função do tempo obtido durante a eletrodeposição do FeHCF conforme procedimento descrito na seção 3.2.

Observa-se na Figura 4.2, que o potencial diminui rapidamente durante os primeiros 10 segundos (s), o que demonstra a ocorrência da redução das espécies que estão próximas ao eletrodo de platina. No tempo restante o potencial tende a um valor constante, pois a eletrodeposição é controlada por difusão.

Após a eletrodeposição o filme foi estabilizado utilizando técnica de voltametria cíclica. O filme foi mergulhado em solução aquosa ácida (com pH ajustado a 2,2 com HCl) contendo KCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. A varredura de potencial utilizada foi de 0,6 a -0,2 V. Inicialmente, foram realizados cerca de 30 ciclos. Observou-se, então, que o filme era estabilizado por volta do 7º ciclo. Sendo assim, para os demais filmes foram realizados 10 ciclos durante a estabilização. A Figura 4.3 apresenta o 1º e o 10º ciclo voltamétrico obtido durante a estabilização do composto. As regiões (1), (2) e (3) representam, respectivamente, as regiões de

Resultados e Discussão

troca de espécies H^+ , K^+ e H_3O^+ entre o filme e a solução conforme discutido na seção 1.4.

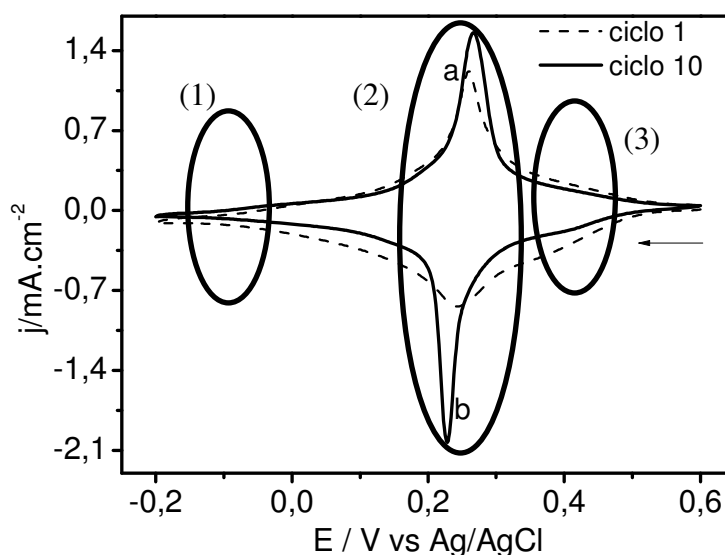


Figura 4.3: Voltamograma cíclico obtido durante estabilização do filme de FeHCF conforme procedimento descrito na seção 3.5.

Analisando as curvas da Figura 4.3 observam-se diferenças significativas entre o 1º e o 10º ciclo. O 1º ciclo possui picos menos intensos e menos definidos (mais largos) na região (2) em comparação ao 10º ciclo que apresenta picos mais intensos e melhor definidos na mesma região. Dessa alteração no perfil voltamétrico pode-se inferir sobre a cinética do processo. No 1º ciclo, os picos largos e pouco intensos demonstram que a velocidade do processo que ocorre na região (2) é menor em relação ao 10º ciclo. Nesse último o processo redox é mais rápido, o que pode ser concluído a partir do perfil voltamétrico. Dessa análise pode-se inferir que o que deve ser alterado no filme em termos de conformação estrutural já ocorreu, e quando o voltamograma atinge o perfil voltamétrico do 10º ciclo e esse não se altera mais, os processos redox estão bem definidos e nada muda em termos estruturais.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de densidade de corrente de pico anódica (j_{pa}) e catódica (j_{pc}), potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e as diferenças entre os valores de E_{pa} e E_{pc} para os picos da região 2 da Figura 4.3. A Tabela 4.2 apresenta os valores de densidade de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c) do

Resultados e Discussão

voltamograma da Figura 4.3 e os valores de densidade de carga de pico anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) do par redox da região 2 da Figura 4.3.

Tabela 4.1: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} , E_{pc} e diferença entre E_{pa} e E_{pc} do voltamograma da Figura 4.3.

Ciclo	j_{pa} (mA.cm ⁻²)	j_{pc} (mA.cm ⁻²)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	≠ entre E_{pa} e E_{pc} (mV)
1	1,22	-0,840	259	242	17
10	1,56	-2,03	267	228	39

Tabela 4.2: Valores de Q_a , Q_c , Q_{pa} e Q_{pc} do voltamograma da Figura 4.3.

Ciclo	Q_a (mC.cm ⁻²)	Q_c (mC.cm ⁻²)	Q_{pa} (mC.cm ⁻²)	Q_{pc} (mC.cm ⁻²)
1	8,22	11,8	6,23	9,40
10	8,44	9,35	5,64	6,54

Observa-se à direita dos picos anódico e catódico, ombros de corrente (região 3) formados por um par redox relacionado a troca iônica de H_3O^+ na estrutura, conforme citado por Gimenez-Romero *et al*¹³.

4.2. Análise Estrutural do FeHCF

Como citado anteriormente, nenhum estudo estrutural do filme de FeHCF obtido eletroquimicamente foi realizado. No entanto, uma vez observado por medidas eletrogravimétricas¹³ que, além do metal alcalino, as espécies H^+ e H_3O^+ também participavam do processo eletroquímico de estabilização do FeHCF, e que não há saída de espécie com massa correspondente ao Fe^{3+} , tornou-se essencial a realização de uma caracterização estrutural do composto preparado e estabilizado eletroquimicamente, a fim de verificar se a estrutura do filme era de fato análoga à do FeHCF formado quimicamente - com o metal alcalino na posição intersticial dos cubos, como apresentada no modelo divulgado nos trabalhos da literatura^{1,4,12}, e também como a água estava localizada na estrutura, uma vez que observou-se a intercalação de H^+ e H_3O^+ .

Foi realizada análise de DRX (seção 3.6) com pó do FeHCF (seções 3.2 e 3.3). Depois realizou-se refinamento de Rietveld com os resultados obtidos com a

Resultados e Discussão

técnica de DRX. O modelo estrutural base utilizado foi o de Herren *et al.*¹⁰ porém modificações importantes foram observadas no que se refere ao íon K. A Figura 4.4 apresenta o difratograma obtido após o refinamento de Rietveld.

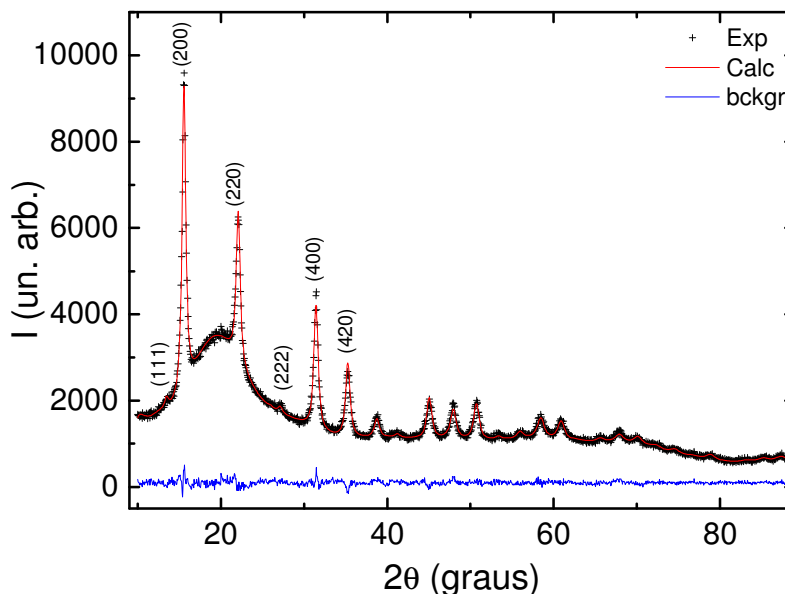


Figura 4.4: Difratograma obtido após o refinamento de Rietveld.

A estrutura encontrada é bem parecida com a de Herren *et al.*¹⁰ no que diz respeito à estrutura principal. Encontrou-se uma estrutura cúbica de face centrada em que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão octaédricamente coordenados por grupos CN, formando cadeias do tipo $\text{Fe}^{2+} - \text{CN} - \text{Fe}^{3+}$. Observou-se também a ausência de 25% do grupo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - o que não era esperado, uma vez que acreditava-se que a proporção $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ era 1:1 na estrutura do composto estabilizado $(\text{KFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6)^{12}$. Encontrou-se também duas subestruturas de água, como foi observado por Herren *et al.*¹⁰. No entanto, e surpreendentemente, encontrou-se que a posição do íon K^+ não era a mesma que se acreditava ou que era proposta nos trabalhos do FeHCF preparado eletroquimicamente. Por meio da análise de mapas de Fourier dos dados de DRX, observou-se que os íons K^+ não estão localizados nos interstícios dos cubos da estrutura (Figura 1.3), mas no meio das subestruturas de água coordenadas aos Fe^{3+} adjacentes a essas vacâncias. Além disso, determinou-se que a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é 4/3, o que significa que não ocorre saída de um Fe^{3+} durante a estabilização do composto, como é defendido em trabalhos na literatura¹¹. Isso confirma o que foi demonstrado por meio de medidas eletrogravimétricas relatadas anteriormente¹³. Na Figura 4.5 é apresentada uma representação da

Resultados e Discussão

estrutura encontrada para o FeHCF sintetizado e estabilizado eletroquimicamente a partir da análise estrutural discutida aqui.

A Tabela 4.3 apresenta os índices estequiométricos encontrados para átomos na estrutura do FeHCF obtida por Herren *et al.*¹⁰ (formado quimicamente) e para a estrutura encontrada nesse trabalho (no qual o FeHCF foi sintetizado e estabilizado eletroquimicamente e contém íon K^+).

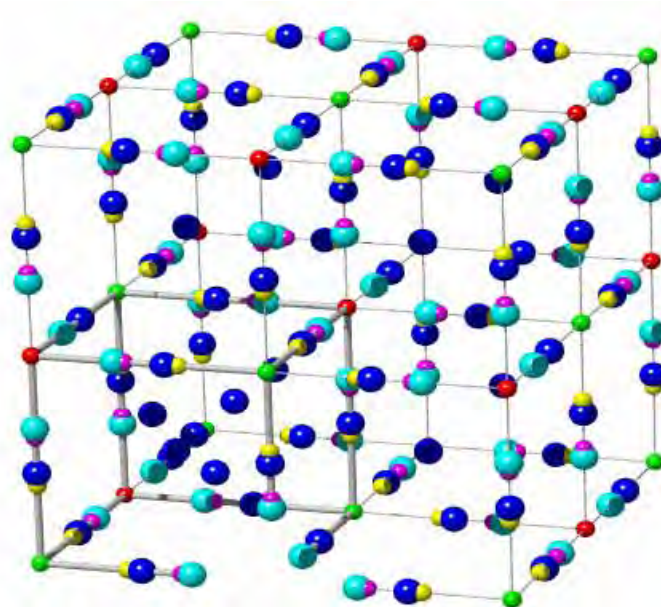


Figura 4.5. Ilustração representativa da estrutura do FeHCF obtida após análise de DRX e refinamento de Rietveld. As esferas representam o Fe(III) (verde), Fe(II) (vermelho), C (magenta), N (amarelo), K (ciano) e O (azul). Um Fe(II) foi retirado para facilitar a visualização das vacâncias de $Fe(CN)_6^{4-}$.

Foram observadas diferenças entre a estrutura de Herren *et al.*¹⁰ e a encontrada nesse trabalho em termos de distâncias inter-atômicas e ângulos de ligação. A Tabela 4.4 apresenta os valores das distâncias inter-atômicas encontrados para o FeHCF preparado das duas formas: quimicamente, por Herren *et al.*¹⁰ e eletroquimicamente, nesse trabalho. Observa-se, por esses dados, pequenas diferenças nos valores das distâncias interatômicas. Dessa forma, é possível inferir que apesar do íon K^+ estar inserido nas subestruturas de águas coordenadas ao Fe^{3+} , sua presença causa uma desordem local que influencia toda a estrutura, uma vez que há a modificação de todos os valores das distâncias inter-atômicas apresentadas na Tabela 4.4

Resultados e Discussão

Tabela 4.3: Composições molares das estruturas do FeHCF preparado quimicamente (FeHCF sem K^+)¹⁰ e eletroquimicamente (FeHCF com K^+).

	FeHCF sem K^+	FeHCF com K^+
K	-	2,108
Fe³⁺	4	4
Fe²⁺	3	3,022
C	18	18,131
N	18	18,131
O	14	13,970

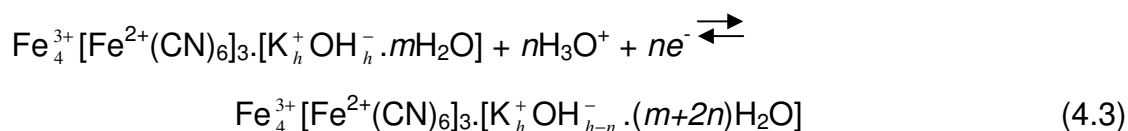
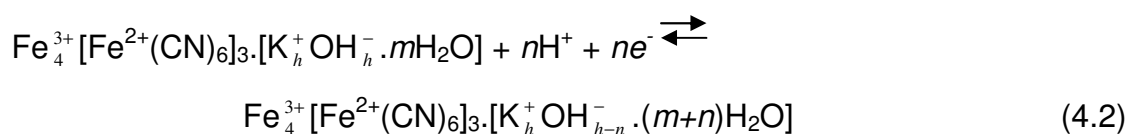
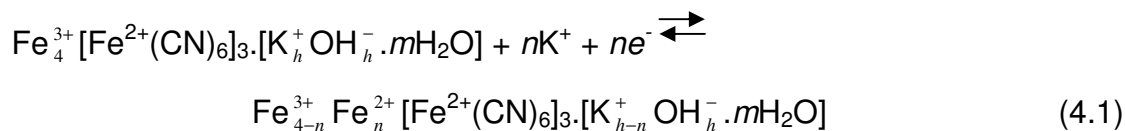
Tabela 4.4: Valores das distâncias inter-atômicas do FeHCF preparado quimicamente (FeHCF sem K^+)¹⁰ e eletroquimicamente (FeHCF com K^+).

	Distâncias inter-atômicas (Å)	
	FeHCF sem K^+	FeHCF com K^+
Fe³⁺ – N	2,06(7)	1,92(3)
Fe³⁺ – O(24e)	2,00(7)	2,22(6)
Fe³⁺ – K	-	3,30(7)
Fe²⁺ – C	1,86(6)	2,00(3)
Fe²⁺ – K	-	1,79(7)
C – N	1,17(4)	1,18(2)
C – O(34e)	1,22(4)	0,88(9)
O(8c) – O(32f)	1,50(4)	1,15(5)
O(32f) – O(32f)	-	1,88(8)

A caracterização estrutural do FeHCF aliada às medidas eletrogravimétricas permite inferir que não ocorre a formação da chamada forma “solúvel” ($AFe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6$) do FeHCF durante a estabilização do composto da maneira descrita na literatura^{1,5,12}, uma vez que foi demonstrado que não ocorre a saída de Fe^{3+} durante a estabilização, e que a proporção $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ continua sendo 4:3 após a estabilização. Além disso, o íon K^+ não está localizado nos interstícios dos cubos, mas entre as subestruturas de água coordenadas aos íons Fe^{3+} adjacentes às vacâncias do grupo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Com base nisso, foi necessário complementar o mecanismo eletroquímico de intercalação iônica (variação composicional *in situ*) que ocorre durante o processo de estabilização do composto, que foi recentemente

Resultados e Discussão

revisado por Gimenez-Romero *et al.*¹³. Os resultados deste trabalho permitiram substituir os índices estequiométricos *k* e *l* (eq. 1.5 a 1.7) por 4 e 3, respectivamente. Além disso, o íon K^+ foi representado em meio às subestruturas de água e não mais com os constituintes da estrutura principal¹⁵ (equações 4.1, 4.2 e 4.3).



A determinação dos índices estequiométricos para a fórmula química do FeHCF (preparado e estabilizado eletroquimicamente) e a determinação da localização do íon K^+ em sua estrutura são resultados bastante importantes no estudo e entendimento do FeHCF, considerando-se que pode ajudar a entender como se dá a ocorrência do *changeover* e, portanto, das propriedades do composto, uma vez que foi demonstrado que mesmo após o processo de estabilização, as vacâncias de 25% dos grupos $[Fe(NC)_6]^{4-}$ ainda permanecem, e que o íon K^+ não está onde se acreditou até então.

Para detalhar melhor essa parte é importante lembrar que o *changeover* ocorre, dentre outras formas, por meio de aplicação de potencial eletroquímico durante a variação composicional *in situ* do filme do composto - utilizando técnica de voltametria cíclica – em meio de solução de sal de metal alcalino, sendo bem comum o uso de sal de potássio. No momento em que ocorre o *changeover* há um aumento abrupto na corrente (em ~0,2V) até um máximo e um rápido decréscimo da mesma (região 2 da Figura 4.3) formando um par redox reversível. Bueno *et al.*¹⁴. observaram que, no momento em que ocorre o *changeover*, foi injetada 25% da carga total que é aplicada no sistema durante esse processo. Lembrando que a estrutura do composto sintetizado e estabilizado eletroquimicamente também possui 25% de vacâncias, pode-se sugerir que os primeiros 25% da carga injetada no sistema durante a variação composicional devem ocupar as posições das vacâncias,

Resultados e Discussão

onde se localizam também os íons K^+ , e que, quando as vacâncias são completamente carregadas, ocorre o *changeover*. Em outras palavras, pode-se sugerir que a ocupação das vacâncias pelos elétrons inicialmente injetados no sistema está diretamente relacionado com a ocorrência do *changeover* e, conseqüentemente, à ocorrência de propriedades eletrocromicas e magnéticas. Mas é condição necessária para a ocorrência do *changeover* a presença do íon de metal alcalino, uma vez que já foi demonstrado que o fenômeno não ocorre sem esse íon¹³.

Dessa forma, pode-se afirmar que a determinação da estrutura do FeHCF preparado e estabilizado eletroquimicamente é mais uma importante peça no quebra-cabeça que deve ser montado para que o *changeover* e suas implicações sejam entendidos plenamente e, assim, a química dos hexacianoferratos possa ser melhor entendida e os compostos melhor aplicados.

4.3. Eletrodeposição e Estabilização do CoHCF

Os filmes de CoHCF foram eletrodepositados e estabilizados como descrito nas seções 3.4 e 3.5, respectivamente. A Figura 4.5 apresenta os voltamogramas obtidos durante eletrodeposição dos filmes de CoHCF nas condições 1 ($CoCl_2$ e KCl), 2 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3) e 3 ($CoCl_2$ e sem sal de K) descritas na seção 3.4.

As Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os valores de densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) e catódico (j_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), diferenças entre E_{pa} e E_{pc} , densidade de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), densidade de carga de pico de anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) para os voltamogramas apresentados na Figura 4.6.

O comportamento voltamétrico da Figura 4.6a é similar ao obtido por Castro⁵⁰ e o comportamento voltamétrico da Figura 4.6b é similar ao obtido por de Tacconi *et al.*⁵¹. Isso é importante, uma vez que os procedimentos das condições 1 e 2 seguem, respectivamente, os procedimentos dos autores citados.

Resultados e Discussão

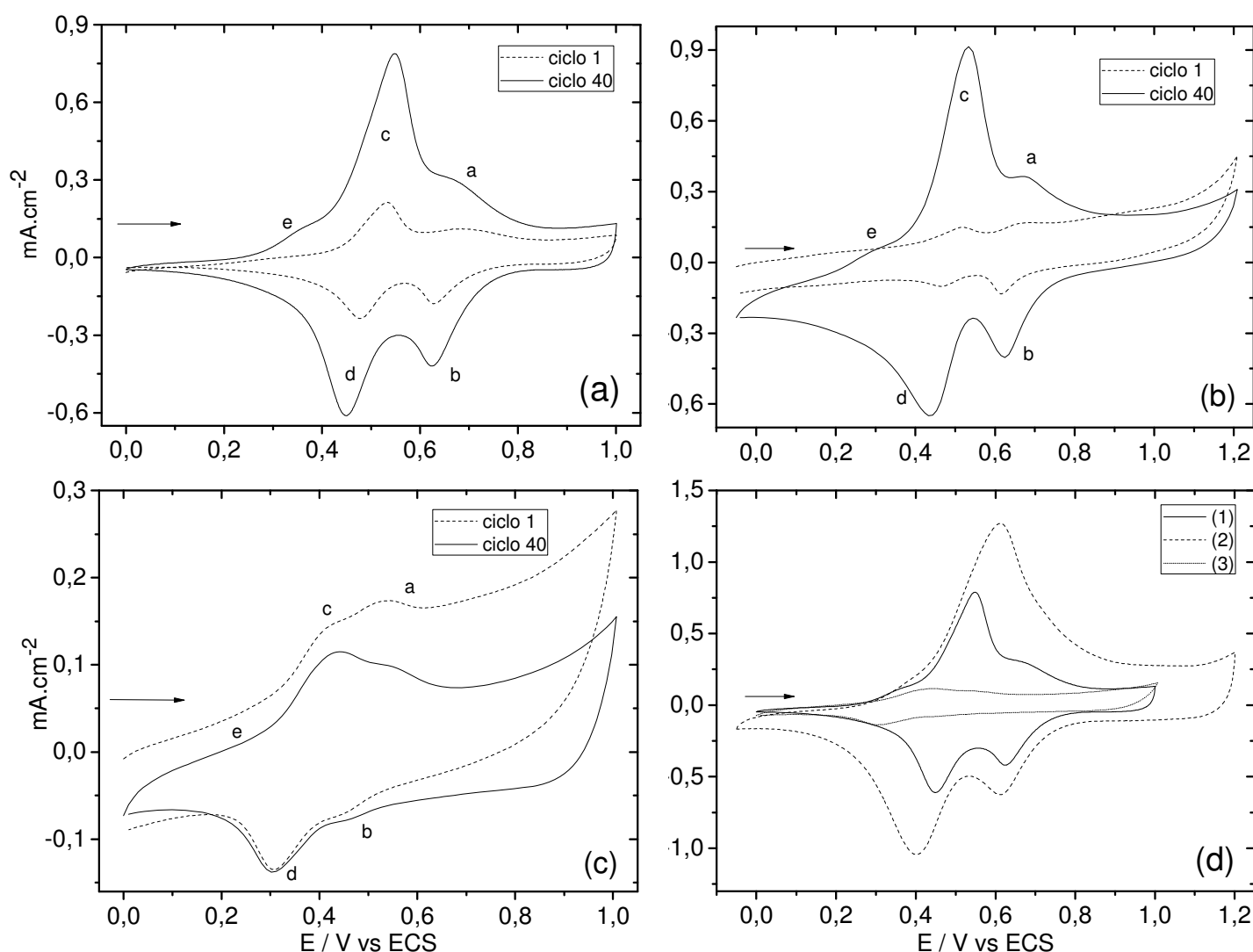


Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento de filmes de CoHCF eletrodepositado sob (a) condição 1, (b) condição 2 e (c) condição 3. ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$).

Tabela 4.5: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.6.

Figura	ciclo	$j_{pa(a)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(b)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pa(c)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(d)}$ (mA.cm ⁻²)	$E_{pa(a)}$ (mV)	$E_{pc(b)}$ (mV)	$E_{pa(c)}$ (mV)	$E_{pc(d)}$ (mV)
4.5a	1	0,111	-0,178	0,213	-0,235	682	628	534	478
	40	0,313	-0,419	0,789	-0,610	650	625	549	450
4.5b	1	0,166	-0,134	0,149	-0,101	663	615	519	465
	40	0,365	-0,404	0,914	-0,649	668	624	534	436
4.5c	1	0,174	N/P*	0,148	-0,135	536	N/P*	431	307
	40	0,101	N/P*	0,115	-0,138	523	N/P*	440	303

Resultados e Discussão

Tabela 4.6: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.6.

Figura	ciclo	$\neq$ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pc(b)}$	$\neq$ entre $E_{pa(c)}$ e $E_{pc(d)}$	$\neq$ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pa(c)}$	$\neq$ entre $E_{pc(d)}$ e $E_{pc(b)}$
		(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
4.5a	1	54	56	148	150
	40	25	99	101	175
4.5b	1	48	54	144	150
	40	44	98	134	188
4.5c	1	N/P*	124	105	N/P*
	40	N/P*	263	83	N/P*

Tabela 4.7: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os 10^o ciclos dos voltamogramas da Figura 4.6.

Figura	ciclo	Q_a total	$Q_{pa(a)} + Q_{pa(c)}$	Q_c total	$Q_{pc(b)}$	$Q_{pc(d)}$
		($\mu C \cdot cm^{-2}$)	($\mu C \cdot cm^{-2}$)	($\mu C \cdot cm^{-2}$)	($\mu C \cdot cm^{-2}$)	($\mu C \cdot cm^{-2}$)
4.5a	1	0,495	0,444	0,727	0,205	0,330
	40	1,77	1,54	1,79	0,569	0,976
4.5b	1	1,76	0,540	0,360	0,132	0,156
	40	2,56	2,01	2,55	0,566	1,84
4.5c	1	1,32	0,554	0,317	N/P*	0,214
	40	0,620	0,321	0,587	N/P*	0,258

Observa-se que a curva voltamétrica da formação do filme de CoHCF apresenta 3 processos eletroquímicos distintos ((a,b), (c,d) e (e)). As regiões (a) e (e) se apresentam como ombros. No geral, a região (a) se sobrepõe ao pico (c).

Percebe-se que os processos redox do filme eletrosintetizado sob a condição 3 (Figura 4.6c) ocorrem em potenciais mais deslocados para a região negativa em relação aos filmes eletrosintetizados pelas condições 1 ($CoCl_2$ e KCl), 2 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3), o que demonstra maior facilidade na ocorrência de cada processo. Observa-se, também que as densidades de corrente de pico para o processo redox (c,d) do filme sintetizado sob a condição ($CoCl_2$ e sem sal de K) (Figura 4.6c, Tabela 4.6) são consideravelmente menores em relação aos mesmos dados dos outros dois voltamogramas (Figura 4.6a e 4.6b). O mesmo se percebe em relação às densidades de carga anódicas e catódicas.

Resultados e Discussão

Sabendo-se que um dos critérios que sugerem a reversibilidade de um processo eletroquímico é a razão $Q_a/Q_c \sim 1$, pode-se sugerir que os voltamogramas da Figura 4.5 possuem reversibilidade eletroquímica, uma vez que a razão $Q_a/Q_c = 0,99$ (Figura 4.6a), 1,0 (Figura 4.6b) e 1,06 (Figura 4.6c).

De Tacconi *et al.*⁵¹, fizeram um estudo de diversas variáveis que poderiam influenciar no crescimento do filme, tais como: janela de potencial, ordem de adição dos reagentes, tempo entre a adição dos reagentes e o início do crescimento e número de ciclos. Esses autores utilizaram a condição 2 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e KNO_3) para o crescimento dos filmes. Para os primeiros 10 ciclos, de Tacconi *et al.*⁵¹ propõem processos redox para os picos identificados como (a), (b), (c) e (d) nesse trabalho, conforme esquema da Figura 4.7.

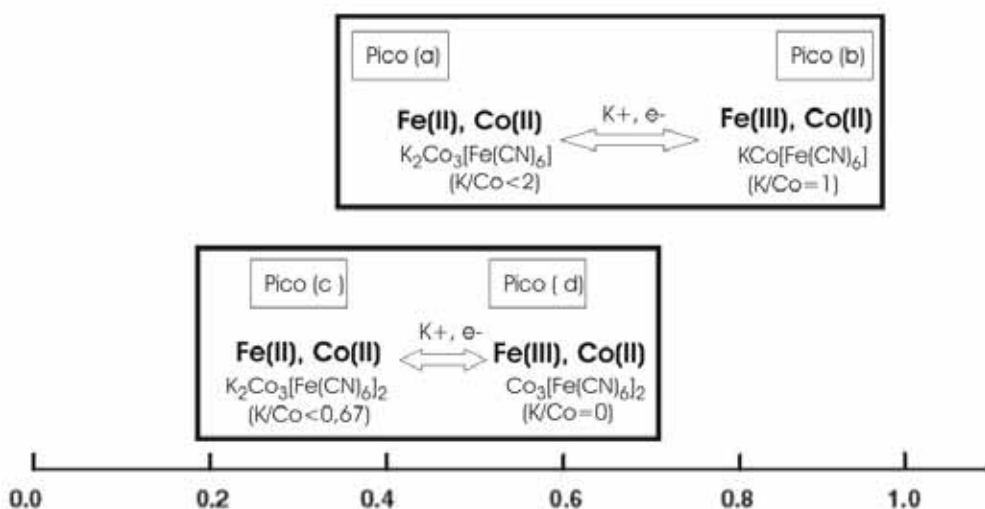


Figura 4.7: Esquema baseado no mecanismo proposto por de Tacconi *et al.*⁵¹ para os processos ocorridos durante o crescimento eletroquímico do filme de CoHCF sintetizado sob a condição 2.

No entanto, as recentes descobertas a respeito do FeHCF no que diz respeito à sua estrutura e aos processos eletroquímicos permitem uma discussão diferenciada daquela apresentada por Tacconi *et al.*⁵¹ em seu trabalho, e que pode acrescentar nas observações realizadas por esses e outros autores. Com base nos estudos eletrogravimétricos recentes realizados por Gimenez-Romero *et al.*¹³, na discussão da ocorrência do *changeover* por Bueno *et al.*¹⁴ e no estudo estrutural de filmes eletrodepositados e estabilizados de FeHCF detalhado anteriormente, bem como na semelhança entre as estruturas dos compostos FeHCF e CoHCF, é possível que o processo eletroquímico do CoHCF seja similar ao do FeHCF

Resultados e Discussão

apresentado na referência¹³, com a entrada e saída não só de íons K^+ , mas também de espécies H^+ e H_3O^+ .

A Figura 4.8 apresenta os voltamogramas obtidos durante eletrodeposição do CoHCF sob as condições 4 ($CoCl_2$ e KCl - pH 2,0), 5 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3 - pH 2,0) e 6 ($CoCl_2$ e sem sal de K - pH 2,0) (Tabela 3.4). As Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os valores de densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) e catódico (j_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), diferenças entre E_{pa} e E_{pc} , densidade de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), densidade de carga de pico de anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) para os voltamogramas apresentados na Figura 4.8.

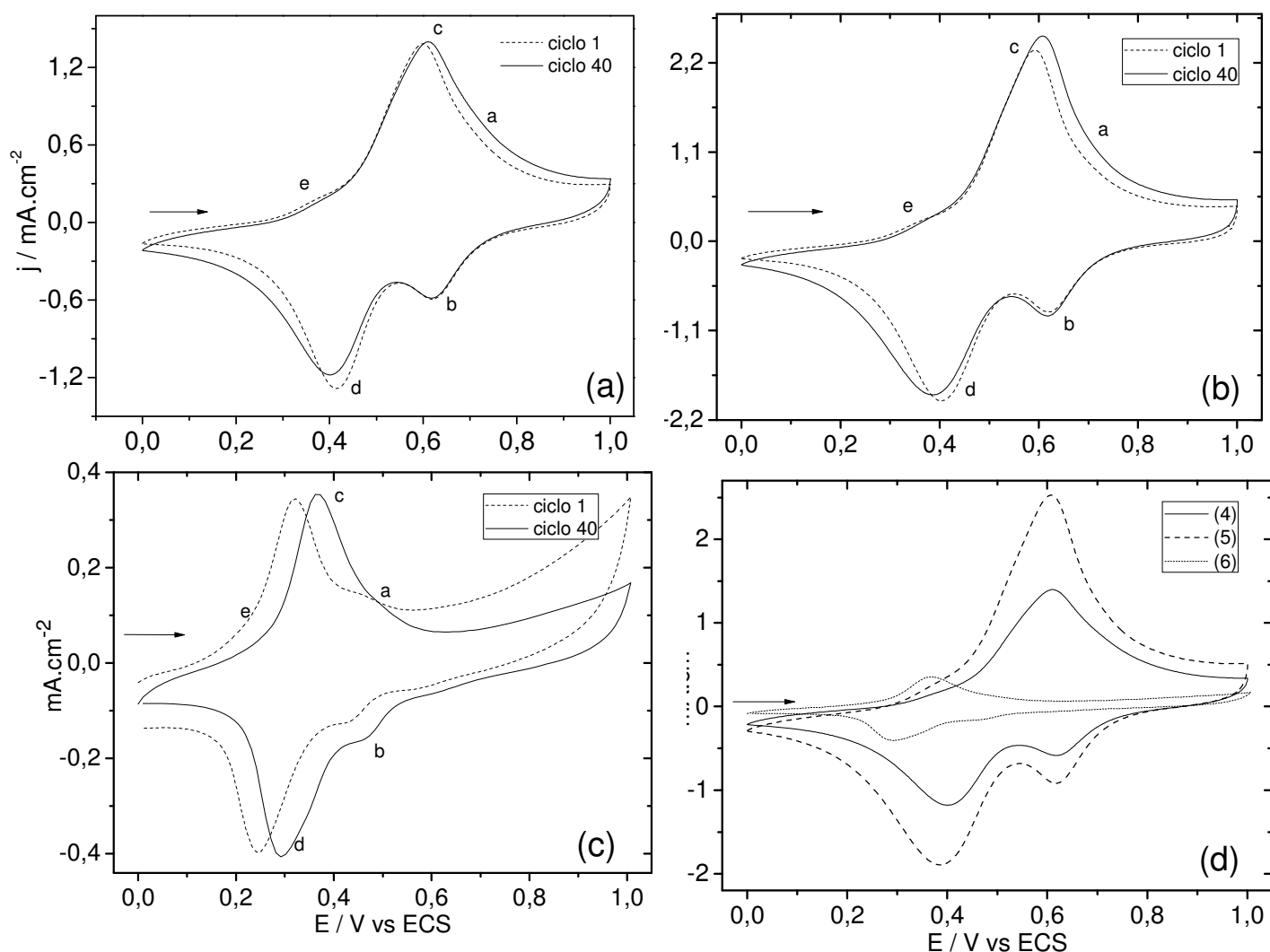


Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos obtidos com o crescimento de filmes de CoHCF eletrodepositado sob (a) condição 4, (b) condição 5 e (c) condição 6. ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$).

Resultados e Discussão

Tabela 4.8: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.8.

Figura	ciclo	$j_{pa(a)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(b)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pa(c)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(d)}$ (mA.cm ⁻²)	$E_{pa(a)}$ (mV)	$E_{pc(b)}$ (mV)	$E_{pa(c)}$ (mV)	$E_{pc(d)}$ (mV)
4.7a	1	N/P*	-1,16	2,71	-2,52	N/P*	620	599	414
	40	N/P*	-1,15	2,47	-2,31	N/P*	618	610	401
4.7b	1	N/P*	-0,870	2,36	-1,96	N/P*	620	592	403
	40	N/P*	-0,918	2,53	-1,89	N/P*	617	608	385
4.7c	1	N/P*	-0,149	0,366	-0,375	N/P*	452	371	301
	40	N/P*	-0,153	0,362	-0,377	N/P*	454	371	302

*N/P – não foi possível obter o dado.

Tabela 4.9: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.8.

Figura	ciclo	≠ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pc(b)}$ (mV)	≠ entre $E_{pa(c)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)	≠ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pa(c)}$ (mV)	≠ entre $E_{pc(b)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)
4.7a	1	N/P*	185	N/P*	206
	40	N/P*	209	N/P*	217
4.7b	1	N/P*	189	N/P*	217
	40	N/P*	223	N/P*	232
4.7c	N/P*	-0,124	0,345	-0,397	N/P*
	N/P*	-0,163	0,353	-0,406	N/P*

*N/P – não foi possível obter o dado.

Tabela 4.10 Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os ciclos dos voltamogramas da Figura 4.8.

Figura	ciclo	Q_a total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pa(a)} + Q_{pa(c)}$ (mC.cm ⁻²)	Q_c total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(b)}$ (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(d)}$ (mC.cm ⁻²)
4.7a	1	3,76	2,99	3,79	0,832	2,66
	40	3,98	3,70	4,00	0,878	2,67
4.7b	1	5,75	5,09	5,82	1,21	4,21
	40	6,46	5,95	6,48	1,29	4,80
4.7c	1	1,49	0,644	0,801	1,28	0,698
	40	0,975	0,612	0,991	1,87	0,719

Da mesma forma que o FeHCF, os voltamogramas do CoHCF apresentam 3 processos redox (Figura 4.6 e 4.8). Pela observação dos voltamogramas pode-se sugerir que o processo (c,d) está possivelmente relacionado à intercalação de íons

Resultados e Discussão

K^+ na estrutura. Um fator que sustenta essa hipótese é o pequeno valor obtido para a densidade de corrente de pico e na densidade de carga dos picos do processo (c,d) quando o filme é sintetizado sob as condições 3 e 6 – sem sal de potássio na solução de crescimento – em comparação com os mesmos valores obtidos para os filmes sintetizados sob as condições 1 ($CoCl_2$ e KCl), 2 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3), 4 ($CoCl_2$ e KCl – pH 2,0) e 5 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3 – pH 2,0). A única fonte de potássio na solução dos filmes sintetizados nas condições 3 ($CoCl_2$ e sem sal de K) e 6 ($CoCl_2$ e sem sal de K – pH 2,0) é o reagente $K_3Fe(CN)_6$. A falta desse íon provavelmente é o motivo da diminuição dos valores de j_{pa} , j_{pc} , Q_{pa} e Q_{pc} desse filme em comparação com os filmes depositados sob as condições 1 ($CoCl_2$ e KCl), 2 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3), 4 ($CoCl_2$ e KCl – pH 2,0) e 5 ($Co(NO_3)_2$ e KNO_3 – pH 2,0). Como discutido na seção 1.5, o mesmo fenômeno foi observado para um filme de FeHCF que foi estabilizado nas mesmas condições geralmente utilizadas, no entanto, em ausência de sal de potássio¹³ (Figura 1.6) – o processo referente à troca de íons K^+ não foi observado. O processo (a,b) possivelmente se refere à intercalação de espécies H^+ e H_3O^+ , uma vez que se encontram na mesma região do voltamograma de estabilização do FeHCF – potenciais mais positivos que a região de troca do K. E, finalmente, observa-se o processo (e) que se localiza em potencial mais negativo que o processo (c,d), assim como o processo da região 1 da Figura 4.3.

Pode-se sugerir, com isso, que o processo de intercalação iônica no CoHCF é similar ao do FeHCF e que, portanto, o *changeover* ocorre de forma similar nos dois filmes. No entanto, isso só poderá ser comprovado após análise das medidas eletrogravimétricas as quais são descritas em seção subsequente.

O fato de os picos de corrente anódica e catódica referentes à intercalação de K^+ , H^+ e H_3O^+ no filme de CoHCF estarem em regiões de potenciais mais positivos em relação ao filme de FeHCF se deve, provavelmente, às diferenças de energias necessárias à ocorrência desses processos, já que apesar da semelhança estrutural dos dois compostos, no FeHCF há somente um metal de transição com valências diferentes, enquanto que nos filmes de CoHCF os metais de transição são diferentes (Co e Fe).

Como foi citado anteriormente, após a eletrodeposição dos filmes de CoHCF, os mesmos foram estabilizados por meio de voltametria cíclica. Os parâmetros utilizados durante a eletrodeposição estão descritos na seção 3.5. As Figuras 4.9 e

Resultados e Discussão

4.10 apresentam os voltamogramas obtidos durante a estabilização dos filmes preparados sob as condições 1 a 6.

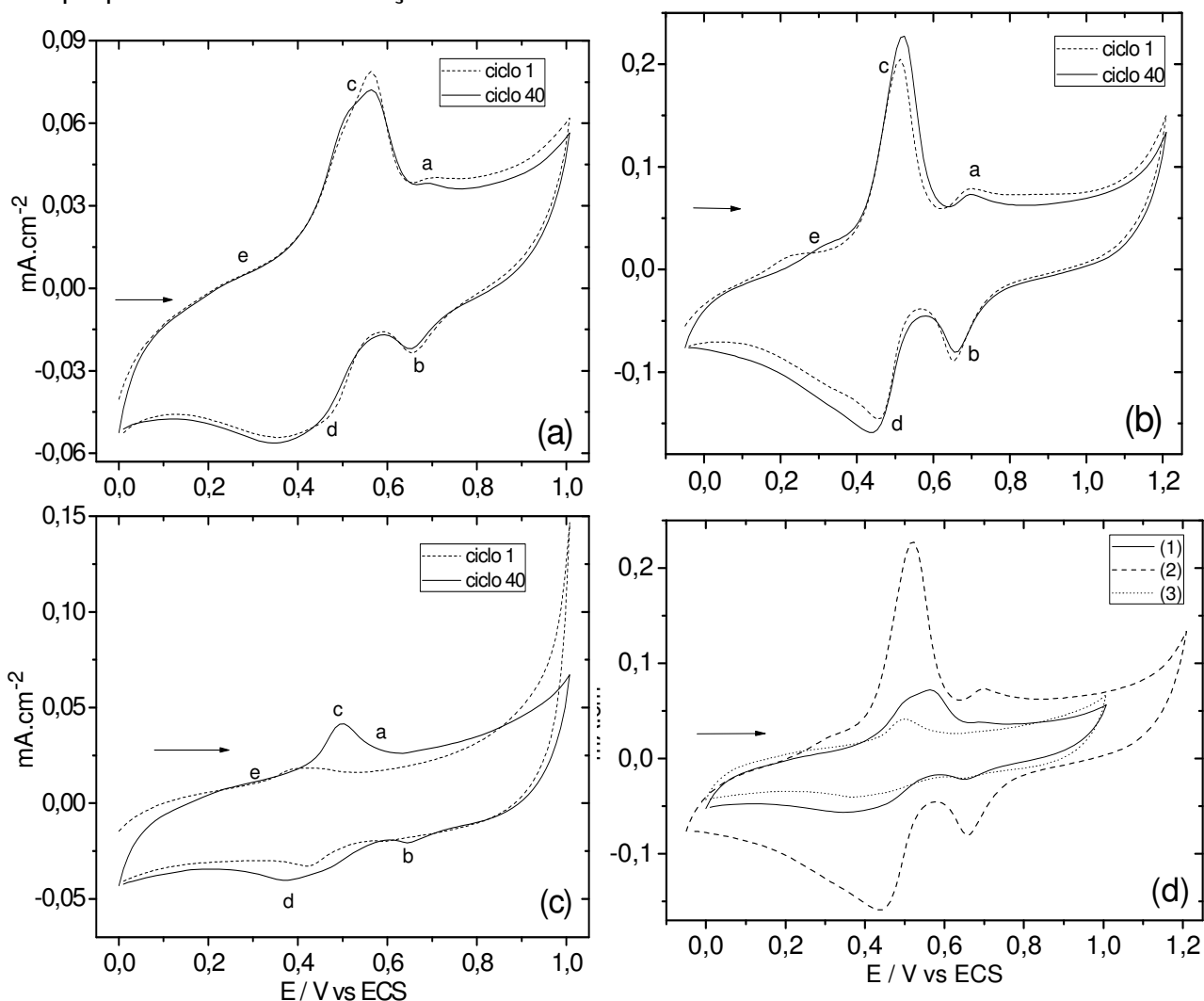


Figura 4.9: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes preparados sob condições (a) 1, ciclado em solução KCl de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) 2, ciclado em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e (c) 3, ciclado em solução de KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

As Tabelas 4.11 a 4.16 apresentam valores de densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) e catódico (j_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), diferenças entre E_{pa} e E_{pc} , densidade de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), densidade de carga de pico de anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) para os voltamogramas apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

Na Figura 4.9 e nos dados apresentados na Tabela 4.11 observa-se que ocorre uma diminuição na intensidade de j_{pa} e j_{pc} do primeiro para o último ciclo no voltamograma da Figura 4.9a e uma diminuição nas intensidades de $j_{pa(a)}$ e $j_{pc(b)}$ e Q_a e $Q_{c(b)}$ na Figura 4.9b. Esse fenômeno pode estar ligado a um rearranjo estrutural para “acomodar” as espécies que intercalam na estrutura e que, com a repetição do

Resultados e Discussão

processo de intercalação, necessitam de uma energia menor para a intercalação. Outra observação interessante se refere aos potenciais onde ocorrem os processos chamados aqui por (a,b) e (c,d), os quais estão mais deslocados para potenciais mais positivos durante a estabilização, o que indica menor facilidade na ocorrência dos processos durante a estabilização do que durante a síntese. Pode-se sugerir que isso ocorre devido à presença de íons K^+ em maior quantidade o que acarreta na intercalação/desintercalação desse íon.

Tabela 4.11: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.9.

Figura	ciclo	$j_{pa(a)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(b)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pa(c)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(d)}$ (mA.cm ⁻²)	$E_{pa(a)}$ (mV)	$E_{pc(b)}$ (mV)	$E_{pa(c)}$ (mV)	$E_{pc(d)}$ (mV)
4.8a	1	0,0403	-0,0236	0,0789	-0,0542	704	654	564	356
	40	0,0382	-0,0219	0,0721	-0,0563	688	652	564	350
4.8b	1	0,0787	-0,0892	0,205	-0,146	699	655	514	456
	40	0,0713	-0,0808	0,227	-0,159	697	655	520	439
4.8c	1	N/P*	N/P*	N/P*	-0,0329	N/P*	N/P*	N/P*	422
	40	N/P*	-0,0206	0,0515	-0,0403	N/P*	645	499	371

*N/P – não foi possível obter o dado.

Tabela 4.12: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.9.

Figura	ciclo	≠ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pc(b)}$ (mV)	≠ entre $E_{pa(c)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)	≠ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pa(c)}$ (mV)	≠ entre $E_{pc(b)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)
4.8a	1	50	208	140	298
	40	36	214	124	302
4.8b	1	44	58	185	199
	40	42	81	177	216
4.8c	1	N/P*	72	N/P*	218
	40	N/P*	N/P*	N/P*	N/P*

*N/P – não foi possível obter o dado.

A razão $Q_a/Q_c \sim 1$ para os 40º ciclos dos 3 voltamogramas da Figura 4.9 ($Q_a/Q_c = 0,94$ (Figura 4.9a), 1,04 (Figura 4.9b) e 1,02 (Figura 4.9c)), o que sugere que o processo total possui reversibilidade eletroquímica. É interessante observar também que os valores de Q_a e Q_c do filme eletrodepositado sob a condição 3

Resultados e Discussão

(Tabela 4.7) correspondem a cerca de metade dos mesmos valores de quando esse filme é estabilizado em meio de solução aquosa de KCl (Tabela 4.7). Logo, pode-se inferir sobre a importância do íon K^+ no processo de intercalação iônica na estrutura e, portanto, na ocorrência do *changeover*.

Tabela 4.13: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.9.

Figura	ciclo	Q_a total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pa(a)} + Q_{pa(c)}$ (mC.cm ⁻²)	Q_c total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(b)}$ (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(d)}$ (mC.cm ⁻²)
4.8a	1	1,34	0,879	1,29	0,136	0,962
	40	1,25	0,833	1,33	0,121	1,07
4.8b	1	3,62	1,91	2,94	0,566	2,39
	40	3,51	2,08	3,46	0,531	2,82
4.8c	1	1,11	0,194	1,05	N/P*	0,307
	40	1,10	0,347	1,08	0,117	0,613

*N/P – não foi possível obter o dado.

As Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam os valores de densidade de corrente de pico anódico (j_{pa}) e catódico (j_{pc}), potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), diferenças entre E_{pa} e E_{pc} , densidade de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c), densidade de carga de pico de anódico (Q_{pa}) e catódico (Q_{pc}) para os voltamogramas apresentados na Figura 4.10.

Resultados e Discussão

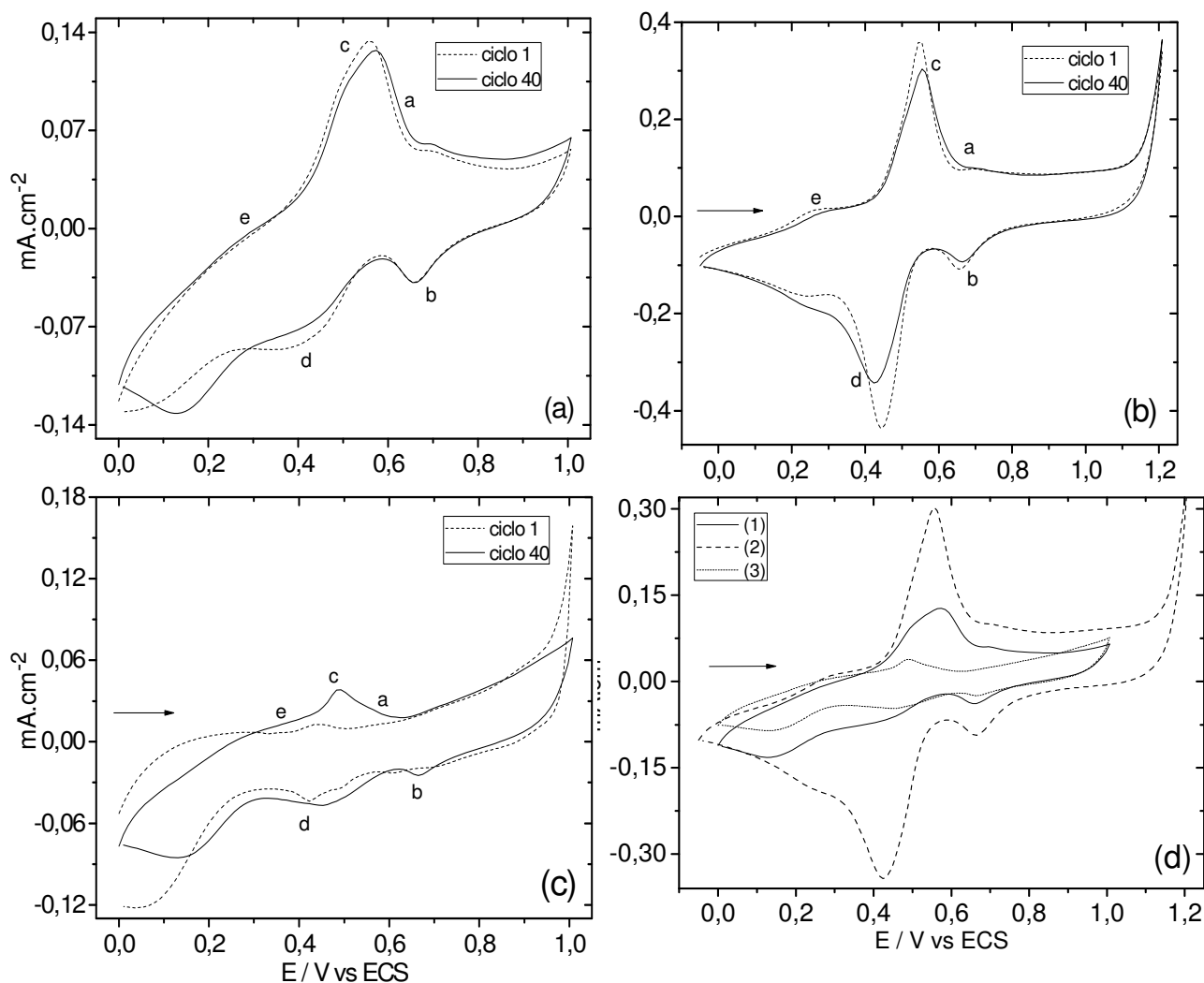


Figura 4.10: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes preparados sob condições (a) 4, ciclado em solução KCl de 0,5 mol.L⁻¹ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$), (b) 5, ciclado em solução de KNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) e (c) 6, ciclado em solução de KCl 0,5 mol.L⁻¹ ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Tabela 4.14: Valores de j_{pa} , j_{pc} , E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.10.

Figura	ciclo	$j_{pa(a)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(b)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pa(c)}$ (mA.cm ⁻²)	$j_{pc(d)}$ (mA.cm ⁻²)	$E_{pa(a)}$ (mV)	$E_{pc(b)}$ (mV)	$E_{pa(c)}$ (mV)	$E_{pc(d)}$ (mV)
4.9a	1	N/P*	-0,0385	0,134	-0,0865	N/P*	655	559	345
	40	N/P*	0,0385	0,127	N/P*	N/P*	658	574	N/P*
4.9b	1	N/P*	-0,109	0,358	-0,437	N/P*	656	549	444
	40	N/P*	-0,0934	0,303	-0,343	N/P*	665	554	423
4.9c	1	N/P*	-0,0231	0,0127	-0,0436	N/P*	607	443	423
	40	N/P*	-0,0247	0,0383	-0,0468	N/P*	664	489	451

*N/P – não foi possível obter o dado.

Resultados e Discussão

Tabela 4.15: Valores das diferenças entre E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas da Figura 4.10.

Figura	ciclo	$\neq$ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pc(b)}$ (mV)	$\neq$ entre $E_{pa(c)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)	$\neq$ entre $E_{pa(a)}$ e $E_{pa(c)}$ (mV)	$\neq$ entre $E_{pc(b)}$ e $E_{pc(d)}$ (mV)
4.9a	1	N/P*	N/P*	N/P*	N/P*
	40	N/P*	N/P*	N/P*	N/P*
4.9b	1	N/P*	105	N/P*	212
	40	N/P*	131	N/P*	242
4.9c	1	N/P*	20	N/P*	184
	40	N/P*	38	N/P*	213

*N/P – não foi possível obter o dado

Tabela 4.16: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.10.

Figura	ciclo	Q_a total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pa(a)} + Q_{pa(c)}$ (mC.cm ⁻²)	Q_c total (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(b)}$ (mC.cm ⁻²)	$Q_{pc(d)}$ (mC.cm ⁻²)
4.9a	1	0,254	0,246	0,511	0,0462	0,213
	40	0,285	0,238	0,513	0,0446	0,170
4.9b	1	4,67	2,16	5,81	0,750	3,15
	40	4,43	2,19	5,83	0,626	4,08
4.9c	1	0,951	0,0585	1,71	0,0978	0,363
	40	0,770	0,277	1,64	0,127	0,516

Os voltamogramas da Figura 4.10 podem ser interpretados de maneira semelhante aos voltamogramas da Figura 4.9. A estabilização dos filmes de CoHCF em meio ácido também apresenta 3 processos distintos (denominados aqui (a,b), (c,d) e (e)), os quais podem ser relacionados aos processos observados durante a estabilização do FeHCF (Figura 4.3, regiões 1, 2 e 3). Dessa forma, é sugerido que o processo (c,d) está relacionado à região de intercalação de íons K^+ e, portanto, do *changeover*, o processo (a,b) está relacionado à intercalação de H_3O^+ e o processo (e) está relacionado à intercalação de H^+ . Apesar dessa semelhança nos processos eletroquímicos observados, é importante enfatizar que nenhuma afirmação conclusiva pode ser feita sem a análise das medidas eletrogravimétricas.

Tanto durante a eletrodeposição quanto durante a estabilização, os filmes sintetizados sob as condições 2 e 5 apresentam picos melhor definidos nos voltamogramas em relação aos outros filmes. Lembrando que a diferença entre eles

é o ânion do sal de Co e do sal de K (NO_3^- para os filmes sintetizados sob a condição 2 e 5, e Cl^- para os demais filmes).

4.4. Diferenças nas energias dos processos redox dos filmes de FeHCF e CoHCF

Nesta seção será realizada uma breve discussão das observações a respeito da facilidade/dificuldade de ocorrência dos processos eletroquímicos nos filmes de FeHCF e CoHCF estudados nesse trabalho.

A Figura 4.11 apresenta dois voltamogramas, um obtido durante a estabilização do FeHCF e outro durante a estabilização do CoHCF. Essa figura apresenta a direção de varredura de cada voltamograma, bem como a denominação dada aos processos redox (regiões (1), (2) e (3) para o FeHCF e processos (a,b) e (c,d) para o CoHCF) dos compostos, os quais foram discutidos anteriormente, pois essas informações não serão expostas nas figuras subseqüentes dessa seção.

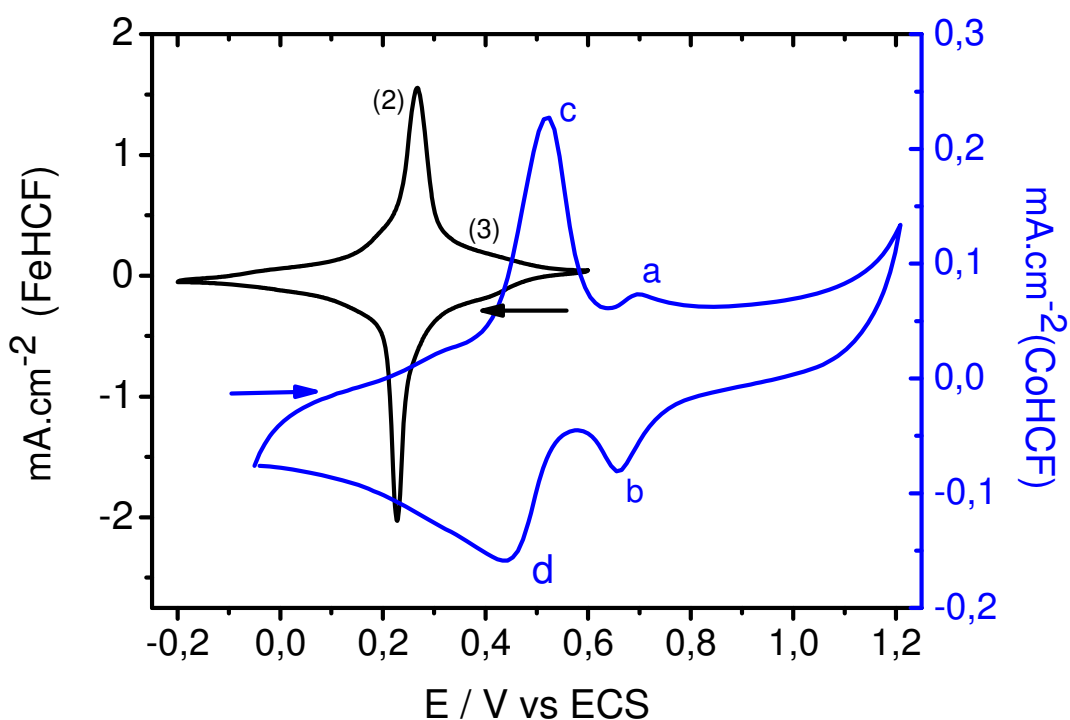


Figura 4.11: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condição 2 ($\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$). As flechas representam o sentido inicial da varredura de potencial.

Na Figura 4.12 são apresentados os voltamogramas obtidos durante estabilização do filme de FeHCF e dos filmes de CoHCF preparados sob as

Resultados e Discussão

condições 1, 2 e 3, e na Figura 4.13 são apresentados os voltamogramas obtidos durante estabilização do filme de FeHCF e dos filmes de CoHCF preparados sob as condições 4, 5 e 6 (seções 3.2 a 3.5).

Os processos redox dos filmes de FeHCF e CoHCF ocorrem em regiões de potencial bem diferentes. Observa-se que o par redox localizado na região (2) (Figura 4.3) do voltamograma obtido durante estabilização do filme de FeHCF ocorre em potencial próximo a 0,2 V, e o processo da região (3) ocorre em potencial próximo a 0,4 V (Figura 4.3). É importante lembrar que é na região (2) do voltamograma do FeHCF que ocorre a intercalação de íons K^+ e o *changeover* durante a variação composicional, e que na região (3) ocorre a intercalação de íons H_3O^+ .

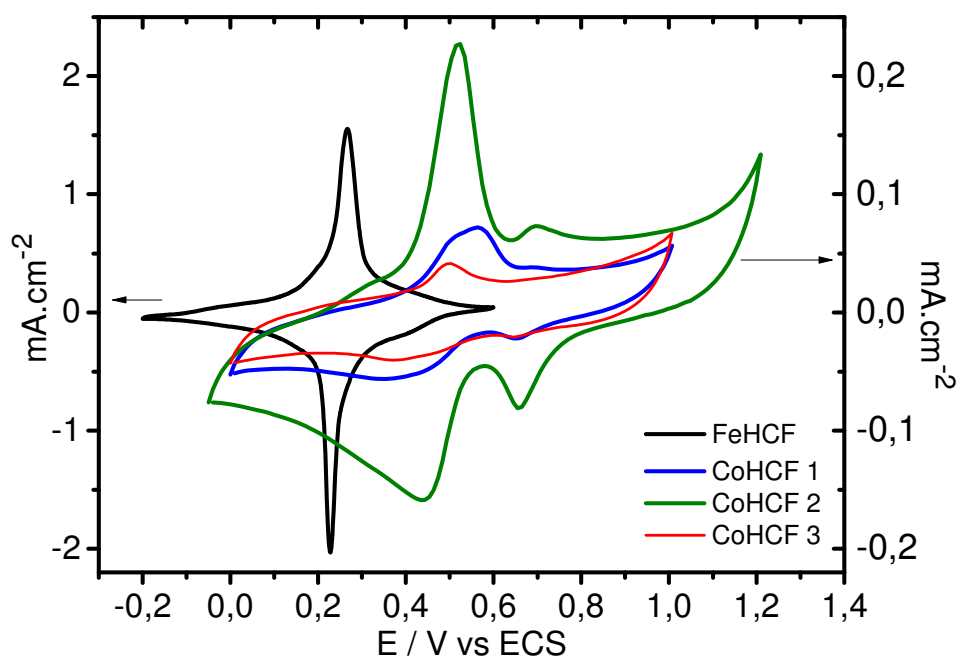


Figura 4.12: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condições 1, 2 e 3 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Como discutido na seção 4.3, os processos que ocorrem nas regiões (2) e (3) do voltamograma do filme de FeHCF podem estar relacionados, respectivamente, aos processos redox (c,d) e (a,b) observados nos voltamogramas obtidos com os filmes de CoHCF. É importante lembrar que a direção inicial da varredura de potencial é diferente para os dois compostos devido ao fato de não ser possível a existência da espécie Co^{3+} em solução (ver início da seção 4).

Na Figura 4.12 observa-se que os processos (c,d) e (a,b) dos filmes de CoHCF ocorrem em potenciais entre 0,4 a 0,75. Na Figura 4.13 observa-se que os

Resultados e Discussão

mesmos processos ocorrem em potenciais entre 0,35 a 0,70. Dessa forma, percebe-se que os processos (c,d) e (a,b) dos filmes de CoHCF ocorrem em potenciais mais positivos do que os processos das regiões (2) e (3) do filme de FeHCF. Como, inicialmente é necessário oxidar o filme de CoHCF durante a estabilização, e depois reduzi-lo, infere-se que os processos redox nesse filme ocorrem com mais dificuldade em relação aos processos do FeHCF.

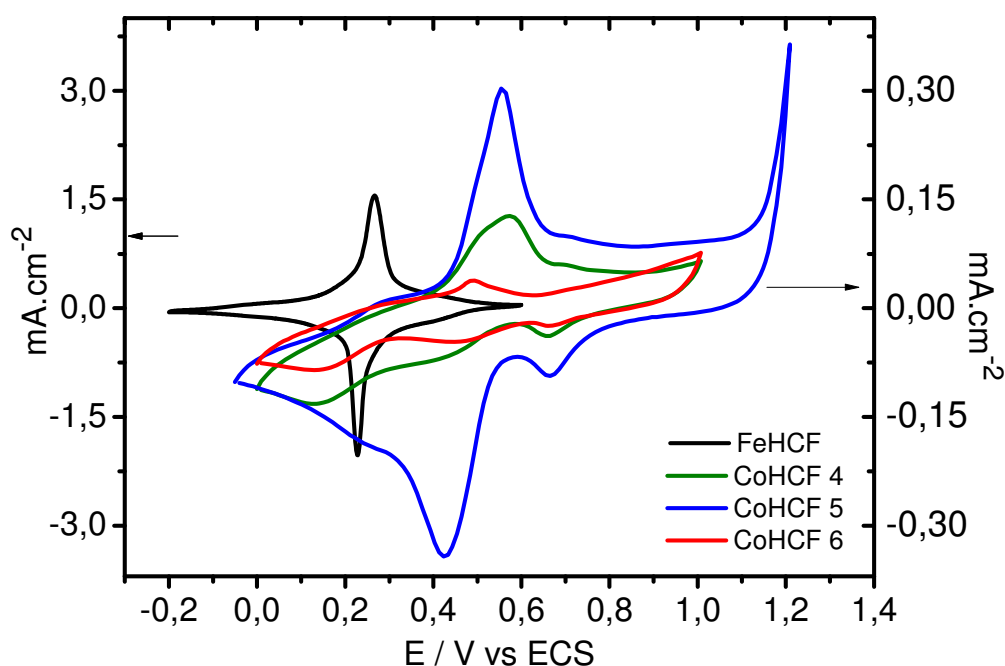


Figura 4.13: Voltamogramas obtidos durante estabilização dos filmes de FeHCF e CoHCF preparados sob condições 4, 5 e 6 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Outro ponto importante foi rapidamente citado na seção 4.3 e diz respeito às direções da varredura de potencial durante o processo de estabilização dos filmes. Quando se realiza a estabilização de um filme de FeHCF o potencial varia inicialmente em direção à região negativa, enquanto que, durante a estabilização dos filmes de CoHCF o potencial varia inicialmente em direção à região positiva. Isso pode ser um fator importante para o entendimento de como ocorre o *changeover* nos filmes de FeHCF e de CoHCF.

Como citado anteriormente (seção 4.2), o estudo da estrutura do FeHCF demonstrou que o filme não possui íons K^+ nos interstícios dos cubos, como se acreditava, mas sim em meio às subestruturas de água coordenadas, e a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ continua sendo 4/3 mesmo após a estabilização. Isso possibilitou complementar o mecanismo proposto por Giménez-Romero *et al.*¹³ como descrito na

Resultados e Discussão

seção 4.2 (eq. 4.1 a 4.3). Com base na observação de Bueno *et al.*¹⁴ de que quando ocorre o *changeover*, 25% da carga total do processo foi injetada no sistema, e no mesmo momento, a variação da razão massa/carga é mínima, significando que não há intercalação/desintercalação de massa nesse momento, pode-se inferir que no *changeover* há uma transferência eletrônica que ocorre internamente no sistema. Com essas informações, pode-se discutir uma possível explicação de como se dá o *changeover* na estrutura do FeHCF. A carga eletrônica injetada inicialmente deve ocupar, preferencialmente, os átomos de Fe^{3+} adjacentes às vacâncias dos grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, as quais correspondem a 25% do total dos sítios desses grupos na estrutura¹⁵. Ao mesmo tempo que a carga é injetada, os íons K^+ intercalam na estrutura ocupando as subestruturas de água coordenadas a esses íons Fe^{3+} . Uma vez preenchidos os íons Fe^{3+} adjacentes às vacâncias, ocorre o *changeover*. Nesse momento, os Fe^{3+} adjacentes às vacâncias de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ que receberam elétrons e foram reduzidos a Fe^{2+} transferem esse elétron aos Fe^{3+} mais internos da estrutura. Essa transferência de carga para os íons Fe^{3+} mais internos da estrutura acaba gerando um desequilíbrio local na distribuição de cargas do composto. Para compensar a carga recebida por esses íons, é necessária a injeção de uma espécie com carga positiva. Esse momento corresponde ao pico de corrente da região (2) do voltamograma do FeHCF (Figura 1.2). Como foi discutido anteriormente (seção 1.4), não ocorre variação de massa nesse ponto. Portanto, é proposto nesse trabalho que a espécie que compensa a carga recebida pelos íons Fe^{3+} mais internos da estrutura são os próprios íons K^+ presentes em meio às subestruturas de água (seção 4.2). Esses íons K^+ são realocados na estrutura de forma a se aproximarem dos Fe^{3+} que foram reduzidos, e assim compensar a carga transferida a eles. Assim, propõe-se que o *changeover* corresponde ao momento em que ocorre a realocação dos íons K^+ que já estão nas subestruturas de água para compensação da carga recebida pelos íons Fe^{3+} não adjacentes às vacâncias do grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

No entanto, não é possível utilizar o mesmo raciocínio para explicar o *changeover* no filme de CoHCF, uma vez que inicialmente o filme é oxidado, ou seja, o filme fornece elétrons para o contra-eletrodo, o que propicia a desintercalação do íon K^+ na estrutura, e não o contrário. É importante citar que na literatura, a fórmula química do CoHCF é apresentada como $\text{KCo}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ⁵¹. Dessa forma, conclui-se que as valências dos átomos de Co e Fe são +2 e +3, respectivamente. Ou seja, é o

Resultados e Discussão

inverso quando comparado à fórmula do FeHCF, onde o Fe do grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (posição 4b) possui valência +2 e o ferro que ocupa o lugar do metal de transição (posição 4a) possui valência +3.

Nesse ponto, duas considerações podem ser feitas com base nos resultados apresentados até o momento: (1) os filmes de CoHCF que apresentam maior intensidade de picos de corrente para os processos (a,b) e (c,d) durante a estabilização quando o crescimento do filme ocorrem em meio de sal de potássio, em relação ao filme de CoHCF que não é sintetizado em meio de sal de potássio; (2) após a estabilização, não há mais modificação nos processos e na conformação da estrutura de ambos os filmes (FeHCF e CoHCF), e a ocorrência dos processos eletroquímicos são constantes (uma vez que o voltamograma não se altera mais). Com base nisso, pode-se considerar que o sistema entrou em equilíbrio, ou seja, mesmo em solução, as trocas de espécies entre filme e solução são constantes e estáveis. Dessa forma, pode-se fazer uma analogia com a equação termodinâmica que relaciona a variação da energia livre de Gibbs e o potencial elétrico para sistemas eletroquímicos em equilíbrio (eq 4.4)

$$-\Delta G = nFE \quad (4.4)$$

em que ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday e E é o potencial elétrico da célula. De acordo com a equação 4.4, quanto maior o potencial em que ocorre um processo eletroquímico, mais negativo será o valor da variação da energia livre de Gibbs e, portanto, mais energeticamente favorável. Isso indica que os processos dos filmes de CoHCF ocorrem com maior facilidade – por ocorrerem em potenciais mais positivos – do que os processos dos filmes de FeHCF.

Voltando-se ao fato de que as sínteses dos filmes de CoHCF que são realizadas em meio ausente de sal de potássio apresentam correntes de pico dos processos redox durante a estabilização significativamente menores em relação aos filmes sintetizados em meio de sal de potássio, pode-se sugerir que o *changeover* deve ocorrer de forma diferente no CoHCF em relação ao FeHCF. Dessa forma, uma possível explicação para o *changeover* no CoHCF pode ser colocado em

Resultados e Discussão

alguns pontos. Primeiro, a síntese do filme em meio de sal de potássio deve propiciar a entrada de íons K^+ na estrutura, e esses íons podem estar na parte mais interna da estrutura do filme – talvez nos interstícios dos cubos, como tem sido descrito – em vez das subestruturas de água, ou em outra posição. Essa pode ser a conformação mais estável para esse composto. Segundo, uma vez que a valência do Co é $2+$ e do Fe é $3+$, na varredura de potencial o Co deverá ser inicialmente oxidado passando a Co^{3+} para depois ser reduzido. Dessa forma, na oxidação do Co^{2+} a Co^{3+} haverá a transferência de um elétron do filme para o contra-eletródo e o íon K^+ que estaria próximo ao Co deverá ser realocado, talvez para as subestruturas de água, realizando, então, o processo inverso ao observado para o FeHCF. E a realocação do íon K^+ próximo ao Co – no interior da estrutura do filme – para a subestrutura de água presente no filme de CoHCF deve ser energeticamente mais favorável do que movimentar o íon K^+ da subestrutura de água do filme de FeHCF até região mais interna da estrutura do filme, o que explicaria a ocorrência do *changeover* em potenciais mais positivo para o CoHCF do que para o FeHCF e, portanto, a maior facilidade de ocorrência desse fenômeno para o primeiro filme.

É possível ilustrar essa situação em termos de um diagrama de energia. Ainda considerando que, após a estabilização os processos eletroquímicos dos dois filmes durante a voltametria cíclica são constantes – isto é, pode ser considerado um sistema em equilíbrio, e portanto, o potencial elétrico se relaciona ao potencial químico:

$$-zeE = \mu - \mu_0. \quad (4.5)$$

onde z é a carga da espécie, e é a carga elementar de um elétron, E é o potencial elétrico da célula, μ é o potencial químico do eletrodo de trabalho, e μ_0 é o potencial químico do eletrodo de referência. O termo $-zeE$ é o trabalho realizado sobre a célula pela fonte externa (potenciostato) sob uma diferença de potencial E . O esquema da Figura 4.14 ilustra essa relação do potencial químico comparando as energias dos filmes de FeHCF e CoHCF.

O esquema da Figura 4.14 apresenta um diagrama representativo da diferença $\mu - \mu_0$ para o filme de FeHCF e o de CoHCF. A linha pontilhada representa o nível energético onde ocorre o *changeover*. Dessa forma, observa-se que, para que ocorra o *changeover* no FeHCF é necessário que trabalho seja realizado sobre

Resultados e Discussão

o filme, enquanto que, para que ocorra o *changeover* com o CoHCF, trabalho deve ser realizado pelo filme (ou trabalho negativo pela fonte externa), sendo este mais favorável energeticamente (no sentido espontâneo) do que o inverso. Isso ajuda a explicar o motivo pelo qual o *changeover* ocorre com maior facilidade em filmes de CoHCF em relação aos filmes de FeHCF e também porque em um caso se faz a varredura de potencial do filme na direção de oxidação (CoHCF) e no outro caso na direção redutora (FeHCF).

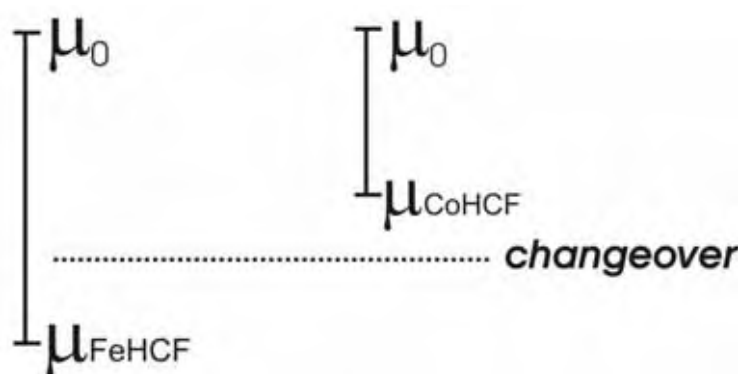


Figura 4.14: Diagrama esquemático das energias dos filmes de CoHCF e FeHCF.

Outro fator que ajuda a sustentar a idéia discutida sobre a ocorrência do *changeover* como o filme de CoHCF é o fato de as correntes de pico do processo (c,d) dos filmes de CoHCF eletrodepositados em meio ausente de sal de potássio (condições 3 e 6) serem bem menores do que para os filmes sintetizados em meio contendo sal de potássio. Além disso, mesmo na ausência do sal de potássio, é observado o par redox (a,b) apesar do processo (a) estar sobreposto ao pico do processo (c). O processo (a,b), como discutido anteriormente, pode estar relacionado à troca de íons H^+ e/ou H_3O^+ nos filmes, os quais podem estar contribuindo para a ocorrência do par redox (c,d) também – e, portanto, do *changeover* – mas de forma mais acentuada, uma vez que não há íon K^+ na solução. Com base no que foi dito a respeito da movimentação do íon K^+ na própria estrutura do filme no momento da ocorrência do *changeover*, pode-se sugerir que, nos filmes sintetizados utilizando as condições 3 e 6 não haja a intercalação de íons K^+ suficientes durante o crescimento do filme (uma vez que a única fonte desse íon é o $K_3Fe(CN)_6$ que possui concentração baixa em relação ao sal utilizado como eletrólito nos outros filmes), e a estrutura se forme de modo que não seja possível a intercalação desse íon durante a estabilização do filme, fazendo com que o

changeover não ocorra ou, pelo menos, não na intensidade com que ocorre nos demais filmes.

4.5. Medidas Eletrogravimétricas com filmes de CoHCF

Foram realizadas medidas de microbalança à cristal de quartzo eletroquímica (MCQE) *in situ* com filmes sintetizados e estabilizados utilizando as condições 1 e 2. Tentativas de se realizar medidas eletrogravimétricas com filmes sintetizados com as demais condições foram feitas, no entanto, observou-se que, em qualquer das tentativas, ocorria o desprendimento do filme metálico depositado sobre o cristal. Provavelmente, isso ocorreu devido à reação do filme de Au ou do de Cr com a solução de síntese dos filmes. O filme de Au pode ter reagido como o cloreto da solução e formado o tetracloroaurato (III) de hidrogênio ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$). O Cr também é solúvel em ácido clorídrico e pode ter oxidado a Cr^{2+} . No entanto, os filmes de CoHCF já foram eletrodepositados sobre outro cristal de quartzo, produzido por outra empresa, e não ocorreu desprendimento do filme metálico do cristal. Dessa forma, é possível que o desprendimento do filme e o fato de ele ter reagido com a solução esteja relacionado à forma de deposição dos filmes de Cr e Au sobre o cristal, que pode não ter sido realizada de forma satisfatória, para suportar o meio em que é utilizado para a eletrodeposição do CoHCF.

Na Figura 4.15 é apresentado o voltamograma e a curva de variação de massa, ambos obtidos durante as medidas de MCQE com um filme preparado com a condição 1, e também os mesmos dados separados nas regiões catódica e anódica do voltamograma.

Observa-se na Figura 4.15 os processos denominados anteriormente como (a,b) e (c,d) (seção 4.3). Pela observação desses gráficos, alguns pontos importantes podem ser discutidos. O primeiro é que se pode observar que a região onde ocorre maior variação de massa, isto é, onde a curva de variação de massa possui maior inclinação, acompanha os picos de corrente observados no voltamograma.

Na região anódica (Figura 4.15b), observa-se um ligeiro aumento da massa até o potencial próximo de 0,416 V. A partir desse ponto a massa estabiliza ou diminui constantemente até potencial igual a 1,0 V. É nessa região (entre ~0,416 e

Resultados e Discussão

1,0 V) que ocorrem os dois picos de corrente observados durante a varredura anódica (Figura 4.15b). Com base nisso, pode-se sugerir que os processos redox que ocorrem durante a varredura anódica podem estar relacionados à diminuição da massa na mesma região de potencial. No entanto, não se pode fazer tal afirmação sem que seja analisada a curva da função $F(dm/dQ)$, a qual será melhor descrita adiante.

Observando-se a região catódica (Figura 4.15c), percebe-se uma similaridade de comportamento com aquele observado na varredura anódica. Ou seja, observam-se 3 picos sobrepostos no voltamograma que devem estar relacionados aos processos redox (b), (d) e (e) citados na seção 4.3. Esses picos ocorrem em potenciais entre 0,2 e 0,8 V. A massa sofre uma pequena queda quando o potencial varia de 1,0 V até ~ 0,8 V. Depois disso, ela se mantém constante até ~ 0,7 V, quando começa a aumentar, seguindo esse comportamento até o término da varredura catódica em 0,05 V. Da mesma forma que se discutiu a variação de massa e corrente na região anódica, pode-se sugerir que os processos redox que ocorrem na região de potencial entre 0,2 e 0,8 V devem estar diretamente relacionados ao aumento da massa na mesma região. No entanto, como afirmado anteriormente, não se pode concluir precisamente a partir dessas curvas sem que seja analisada a curva da função $F(dm/dQ)^{52}$, a qual relaciona a variação de massa com a variação de carga. Os resultados obtidos com essa função serão apresentados e discutidos posteriormente.

Resultados e Discussão

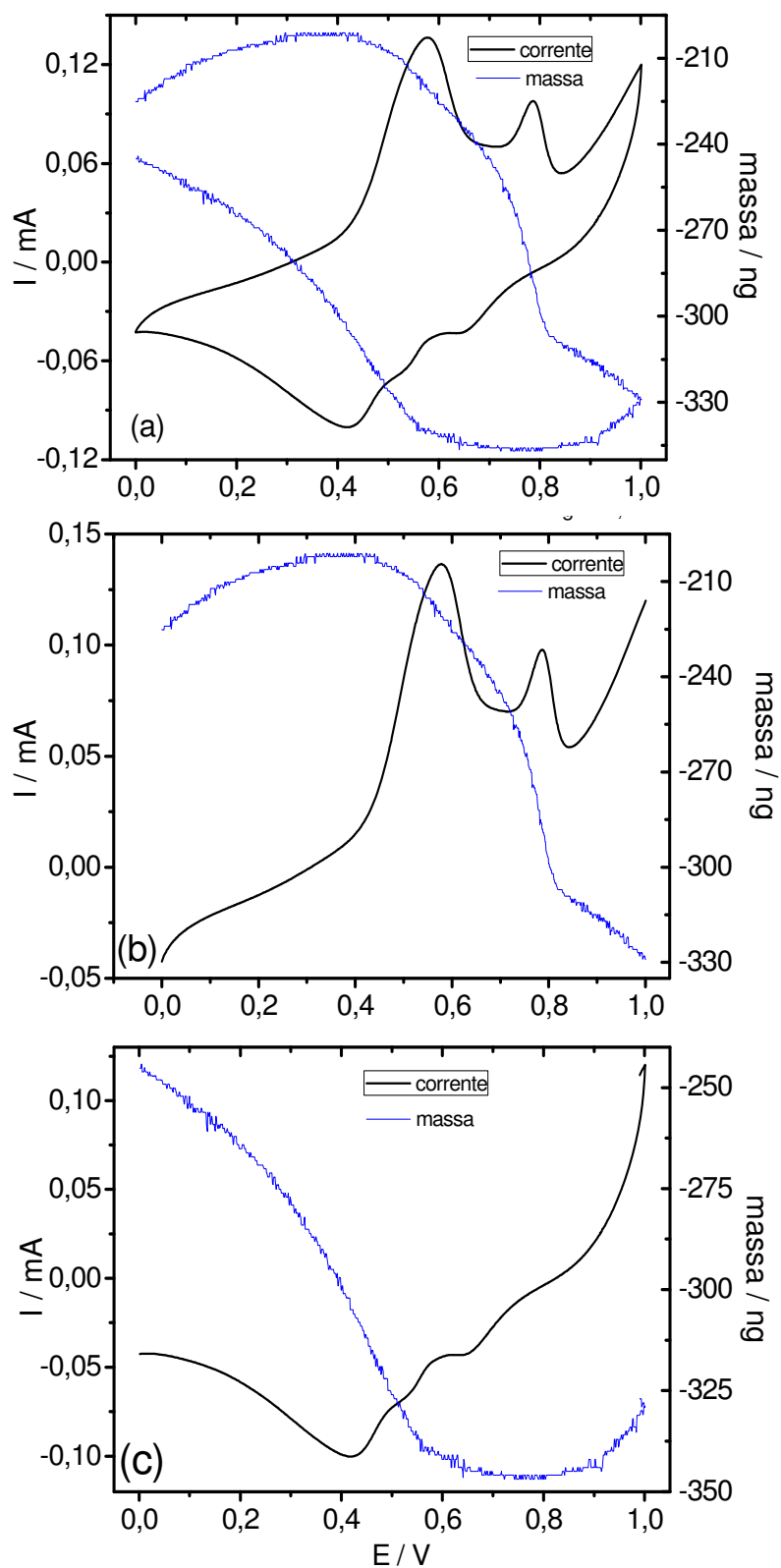


Figura 4.15: Voltamograma e curva da variação de massa, obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com (a) condição 1 e a mesma curva dividida nas regiões (b) anódica e (c) catódica.

A Tabela 4.17 apresenta valores de variação de massa e carga durante as varreduras de potencial catódico e anódico das curvas apresentada na Figura 4.15.

Resultados e Discussão

Tabela 4.17: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.15.

Figura	Δm (ng)	ΔQ (mC)	$\Delta m/\Delta C$ ($\mu g/C$)
4.14b	126,79	2,0530	61,76
4.14c	101,69	1,7961	56,62

Observa-se uma diminuição da massa que variou durante a varredura catódica em relação ao mesmo valor durante a varredura anódica. A razão $\Delta m_a/\Delta m_c = 1,2$. A mesma relação foi observada para a carga utilizada nos processos durante a varredura anódica e catódica e a razão $\Delta Q_a/\Delta Q_c = 1,1$. Apesar da diminuição tanto da variação de massa (25,1 ng) quanto da carga ($\sim 0,26$ mC) na varredura catódica em relação à anódica, ambas as razões calculadas possuem valores próximos entre si e próximos a 1. A variação de massa pela variação de carga ($\Delta m/\Delta Q$) na região anódica é cerca de 5,14 $\mu g/C$ maior que o mesmo valor na região catódica.

Na Figura 4.16 é apresentado o voltamograma e a curva de variação de massa, ambos obtidos durante as medidas de MCQE com um filme preparado com a condição 2, e também os mesmos dados separados nas regiões catódica e anódica.

Observa-se na Figura 4.15 os processos denominados aqui como (a,b) e (c,d) (seção 4.3). Da mesma forma que na Figura 4.15, na Figura 4.16 observa-se que a variação de massa é mais intensa nas regiões de potencial onde são observados os picos de redução e oxidação no voltamograma. Na região de varredura anódica (Figura 4.16b) observa-se que a massa se mantém constante até potencial com valor aproximado de 0,3 V, onde ela começa a diminuir e mantém esse comportamento até $\sim 0,9$ V, quando o valor da massa volta a se estabilizar. A região entre 0,3 e 0,9 V é a mesma onde ocorrem os processos denominados nesse trabalho como (a) e (c) (seção 4.3).

Resultados e Discussão

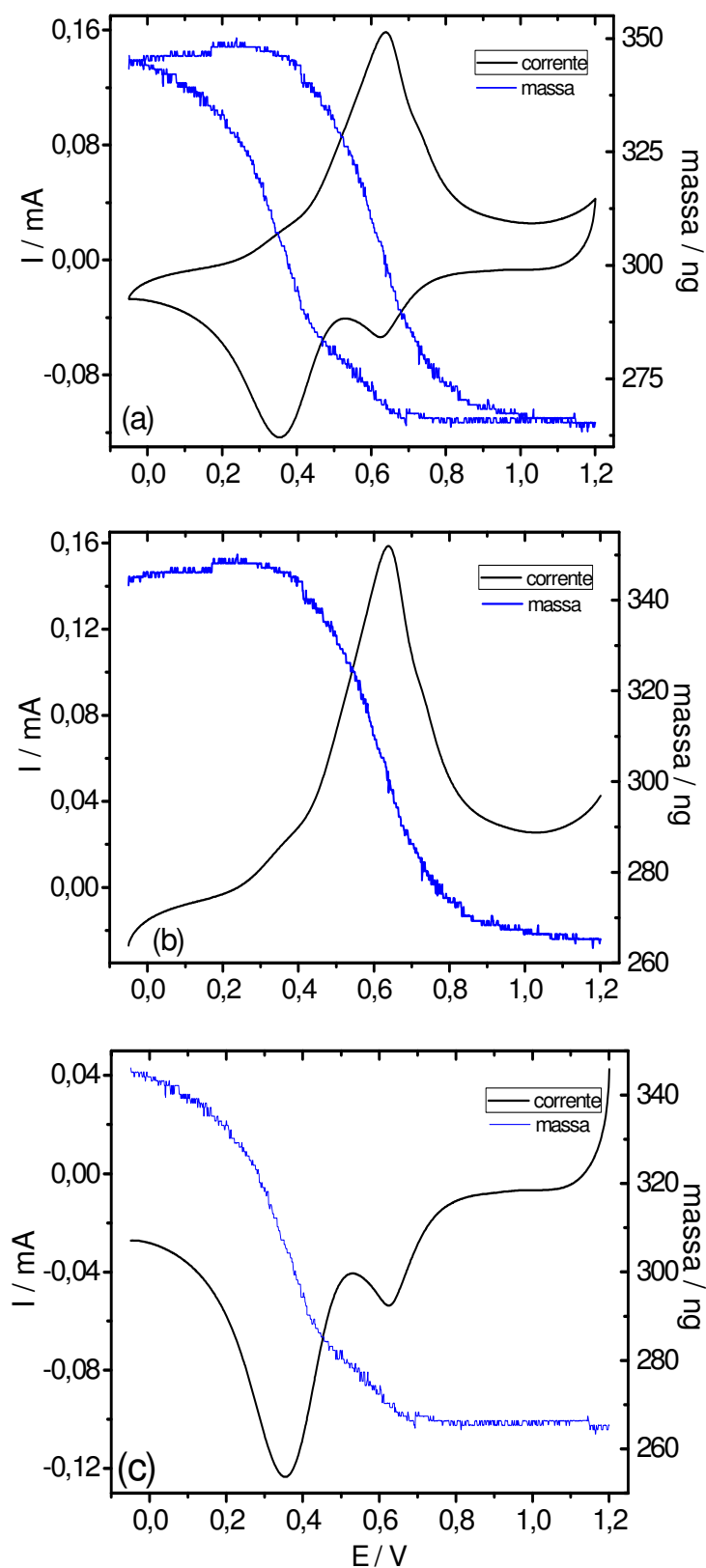


Figura 4.16: Voltamograma e curva da variação de massa obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com (a) condição 2 e a mesma curva dividida nas regiões (b) anódica e (c) catódica.

Na região de varredura catódica (Figura 4.16c), observa-se algo similar ao que ocorre durante a varredura anódica. Ocorrem 2 picos de corrente no

Resultados e Discussão

voltamograma que devem estar relacionados aos processos redox (b) e (d) citados na seção 4.3. Esses picos ocorrem em potenciais entre $\sim 0,0$ e $0,75$ V. Observa-se, também, que o valor da massa se mantém constante até aproximadamente $0,7$ V, quando começa a aumentar, e esse aumento continua até perto de $0,0$ V, quando a varredura catódica termina. A região de maior inclinação da curva de variação de massa se dá em potencial próximo a $0,35$ V, valor bem próximo ao do potencial onde ocorre o pico de corrente (d) (seção 4.3). Assim como discutido para a Figura 4.15, pelo comportamento da curva de variação de massa e do voltamograma apresentados na Figura 4.16, pode-se sugerir que os processos redox que ocorrem nessa região estejam, talvez, relacionados à variação da massa na mesma região. No entanto, somente a análise da função $F(dm/dQ)$ permitirá inferir ou concluir algo a respeito.

A Tabela 4.18 apresenta valores de variação de massa e carga durante as varreduras de potencial catódico e anódico das curvas apresentada na Figura 4.15.

Tabela 4.18: Valores das Q_{pa} e Q_{pc} para os voltamogramas da Figura 4.16.

Figura	Δm (ng)	ΔQ (mC)	$\Delta m/\Delta C$ ($\mu g/C$)
4.15b	83,26	2,3096	36,05
4.15c	79,02	2,2528	35,08

Observa-se uma diminuição da massa que variou durante a varredura catódica em relação ao mesmo valor durante a varredura anódica. A razão $\Delta m_a/\Delta m_c = 1,05$. A mesma relação foi observada para a carga utilizada nos processos durante varredura anódica e catódica. A razão $\Delta Q_a/\Delta Q_c = 1,02$. Assim como observado nas curvas voltamétrica e de variação de massa do filme sintetizado sob a condição 1 (Figura 4.16), para o filme sintetizado sob a condição 2 (Figura 4.16) a variação de massa e o valor da carga utilizada no processo durante varredura catódica é menor que os mesmos valores obtidos durante varredura anódica – $4,24$ ng e $0,057$ mC, respectivamente. No entanto, a diferença desses valores é bem menor para o filme sintetizado sob a condição 2. A diferença dos valores de variação de massa pela

Resultados e Discussão

variação de carga ($\Delta m/\Delta Q$) entre as regiões anódica e catódica para o filme sintetizado sob a condição 2 é de cerca de 0,97 $\mu\text{g/C}$, valor cerca de 5 vezes menor do que para o filme preparado sob a condição 1.

A obtenção da função $F(dm/dQ)$ é uma ferramenta importante no estudo da ocorrência dos processos redox durante a variação composicional do CoHCF. Agrisuelas *et al.*⁵² utilizaram essa função no entendimento do papel de íons na variação composicional *in situ* do FeHCF.

Neste trabalho, tentou-se analisar essa função para os dados obtidos das curvas de variação de massa e dos voltamogramas durante a variação composicional *in situ* dos filmes de CoHCF estudados. Para o cálculo da função $F(dm/dQ)$ são necessários os dados de corrente e variação de massa obtidos durante a varredura de potencial. A partir desses dados, encontrou-se a variação de massa pela variação do tempo (dm/dt) e a variação de carga pela variação do tempo (dQ/dt), o qual corresponde à própria corrente medida. Então dm/dt foi dividida pela corrente e o resultado obtido foi multiplicado pela constante de Faraday (F) (eq. 4.5).

$$F \frac{dm}{dQ} = F \frac{dm/dt}{dQ/dt} = F \frac{dm/dt}{I} \quad (4.5)$$

É importante citar que, quando a função $F(dm/dQ)$ varia para a região negativa do gráfico, a espécie que é trocada entre o filme e a solução possui carga positiva. Da mesma forma, quando a função varia na região positiva do gráfico, significa que a espécie trocada possui carga negativa.

A Figura 4.17 apresenta o voltamograma e a curva da função $F(dm/dQ)$, e ambos separados nas partes anódica (Figura 4.17a) e catódica (Figura 4.17b), do filme sintetizado sob a condição 1. A Figura 4.18 apresenta o voltamograma e a curva da função $F(dm/dQ)$, e ambos separados nas partes anódica (Figura 4.18a) e catódica (Figura 4.18b), do filme sintetizado sob a condição 2.

Resultados e Discussão

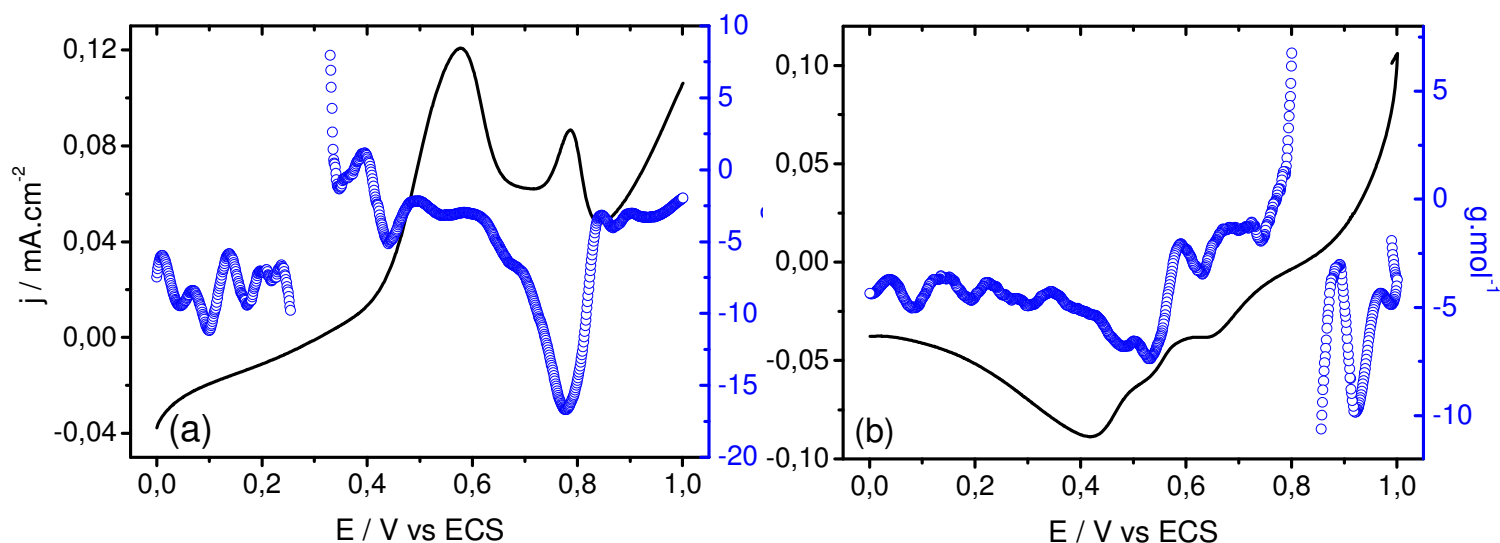


Figura 4.17: Voltamograma e curva $F(dm/dQ)$ obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com condição 1 separados nas regiões (a) anódica e (b) catódica.

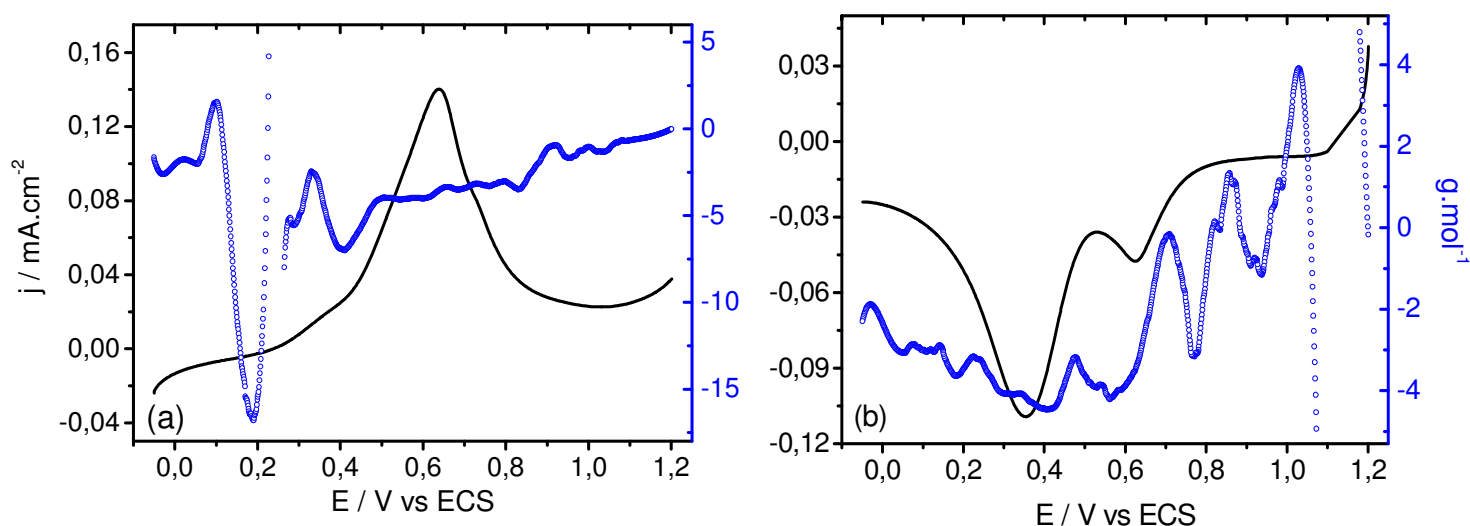


Figura 4.18: Voltamograma e curva $F(dm/dQ)$ obtidos durante medidas de MCQE com filme obtido com condição 2 separados nas regiões (a) anódica e (b) catódica.

Em ambas figuras observa-se que ocorrem pequenas variações na função $F(dm/dQ)$. No entanto, elas não são muito expressivas, indicando que, aparentemente, não há variação de massa relacionada à variação de carga. As massas molares apresentadas na curva estão em torno de 5 g.mol^{-1} , o que é inconclusivo, uma vez que não há espécie na solução que corresponde a essa massa molar. Além disso, nas regiões em que ocorrem os processos redox a variação da curva é muito instável. Isso pode estar relacionado a problemas experimentais, ou à queda ôhmica da célula eletroquímica que pode estar mascarando o sinal de corrente. É importante que, futuramente, sejam tomadas

Resultados e Discussão

providencias para aumentar a relação sinal/ruído por meio do aumento do valor de corrente no filme. No entanto, com base no que é discutido na seção 4.4, onde foi sugerido que o íon K^+ já pode ser inserido no filme durante o crescimento do mesmo e, no *changeover*, o que ocorreria seria a realocação desse íon. Desta forma, sugere-se que o fato de a curva não apresentar variação de massa relacionada à variação de carga de forma expressiva não consista num erro, e sim numa confirmação da proposta feita na seção 4.4, porém isso ainda deverá ser objeto de um estudo mais profundo e cuidadoso objetivando tal afirmação. Desta maneira, é necessário que sejam realizados novos experimentos, e que seja obtida a curva $F(dm/dQ)$ para o FeHCF como a que foi obtida por Giménez-Romero *et al.*¹³ para que afirmações conclusivas possam ser realizadas.

4.6. Análise Morfológica dos Filmes

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de alta resolução utilizando um microscópio FESEM-Supra 35 (Zeiss). Foram realizadas medidas de FEG-SEM em filmes de FeHCF eletrodepositados sobre Si-Pt antes e depois do processo de estabilização e filme de CoHCF sintetizado e estabilizado nas 6 condições apresentadas nas seções 3.4 e 3.5, eletrodepositados sobre dois substratos distintos: Si-Pt e vidro recoberto com ouro.

Apesar da vasta literatura sobre o FeHCF e seus análogos, pouco se tem estudado no que se refere a morfologia desses compostos. As análises realizadas aqui são uma etapa inicial de um estudo morfológico que deverá ser melhor elaborado para possibilitar a formação de conclusões mais contundentes futuramente.

Observando as imagens do filme de FeHCF antes do processo de estabilização (Figura 4.19), percebe-se diversas rachaduras no filme, provavelmente ocasionadas durante a secagem do mesmo. Nota-se que essas rachaduras atingem toda a profundidade do filme, chegando a deixar o substrato à mostra. O filme possui pequenos grãos com tamanho bastante uniforme (cerca de 60 nm de diâmetro). Esses pequenos grãos se organizam para formar o filme que se apresenta homogêneo, exceto por alguns aglomerados que se formam sobre a superfície do

Resultados e Discussão

filme. A espessura do filme é de cerca de 200 nm (Figura 4.18c). Portanto, os filmes são policristalinos como esperado.

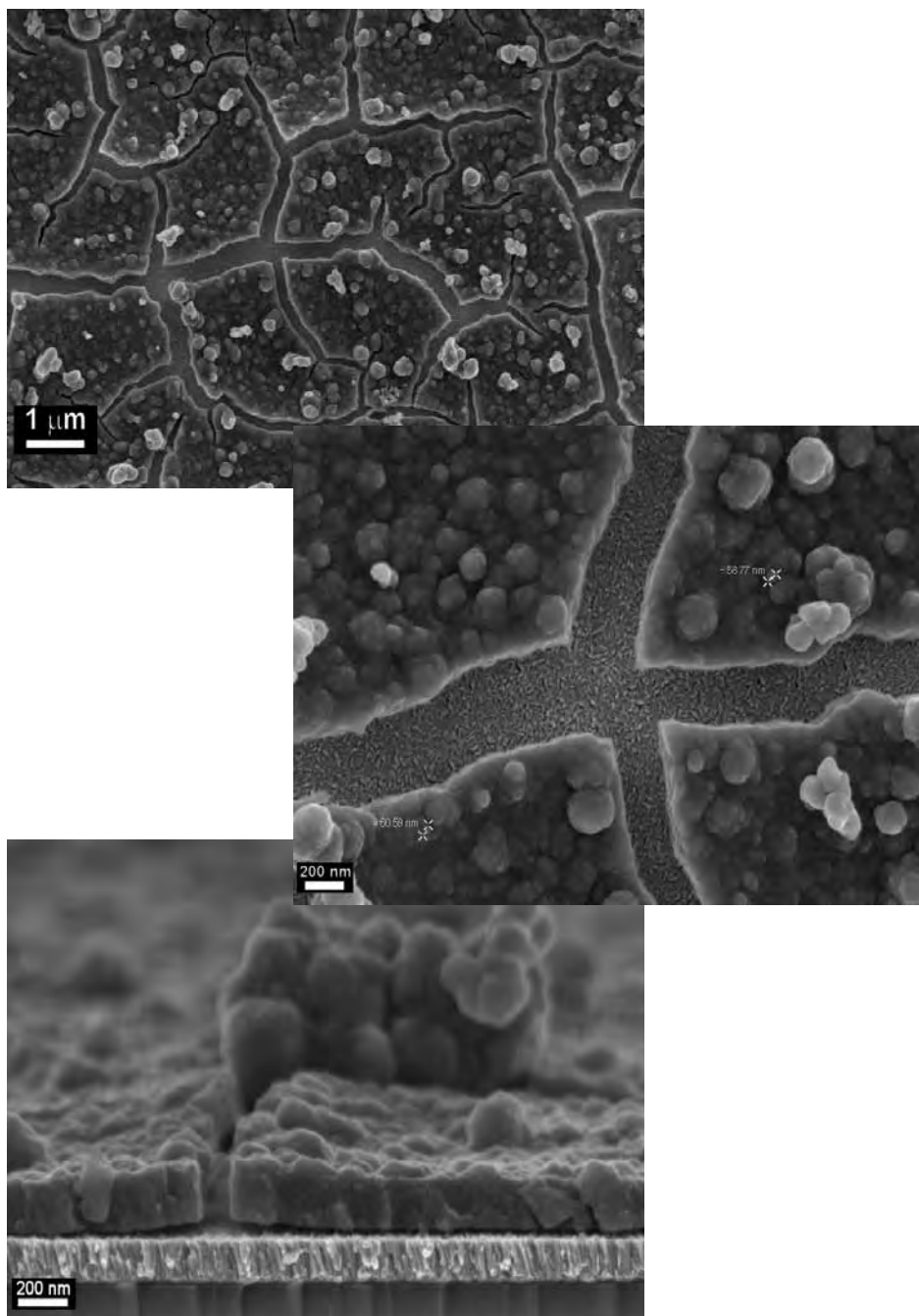


Figura 4.19: Imagens de FEG-SEM do filme de FeHCF eletrodepositado sobre Si-Pt por 150 s conforme procedimento descrito na seção 3.2.

Após o processo de estabilização (Figura 4.20), observa-se que a morfologia do filme de FeHCF é parecida com a do filme antes da estabilização. No entanto, ela se apresenta mais homogênea e os aglomerados formados sobre a superfície são menores. A espessura do filme cai à metade – cerca de 100 nm (Figura 4.20c) – o

Resultados e Discussão

que significa que ocorre retração da estrutura durante o processo de estabilização. Outro fator notável é que as rachaduras provocadas pela secagem do filme são menos profundas, de modo que o substrato não fica a mostra como acontece com o filme não estabilizado.

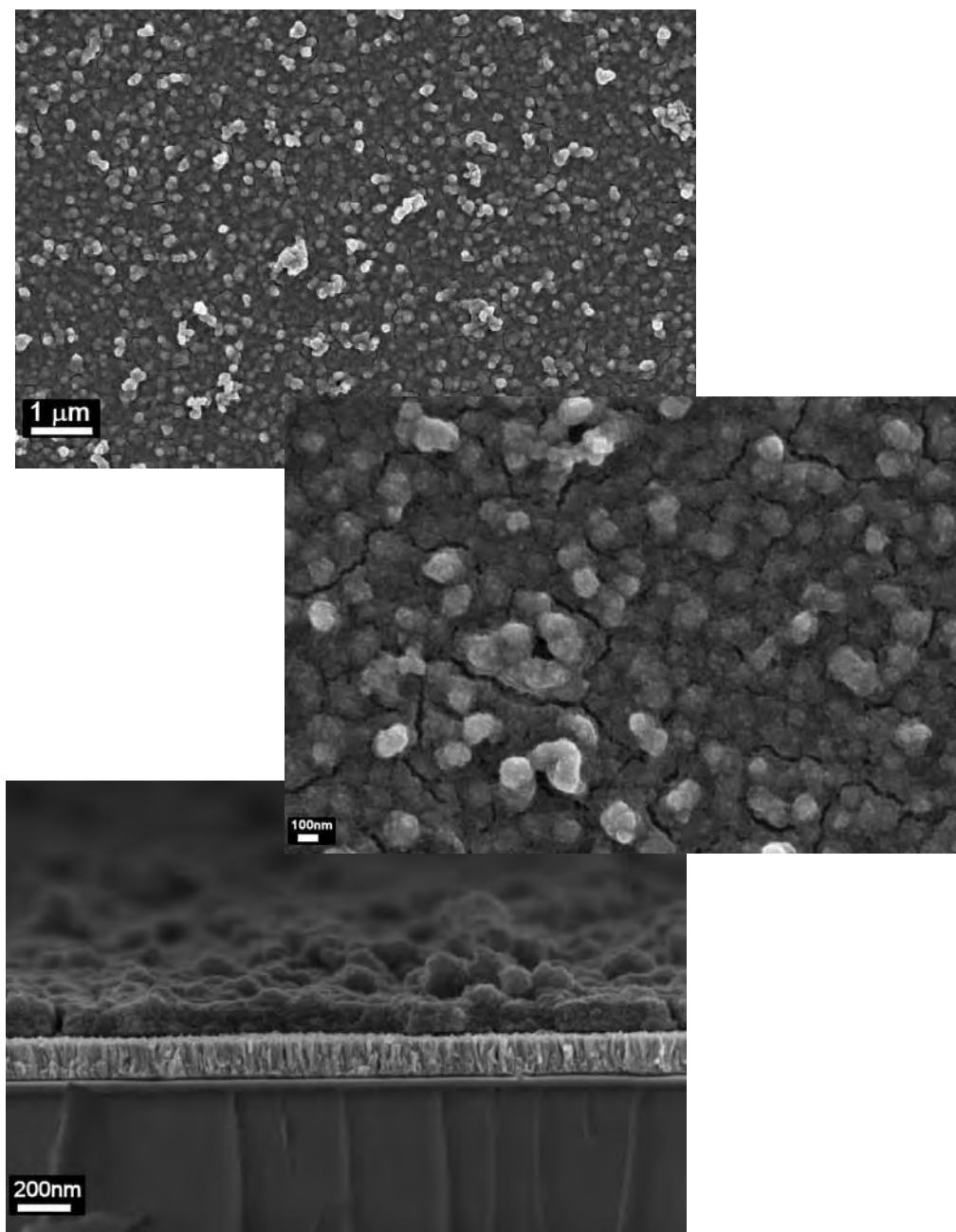


Figura 4.20: Imagens de FEG-SEM de filme de FeHCF eletrodepositado sobre Si-Pt eletrodepositado por 150 s e estabilizado conforme procedimentos descritos nas seções 3.2 e 3.3, respectivamente.

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam imagens de FEG-SEM obtidas para o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado utilizando a condição 1 (seção 3.4 e 3.5) em substrato de Si-Pt e vidro recoberto com ouro, respectivamente.

Resultados e Discussão

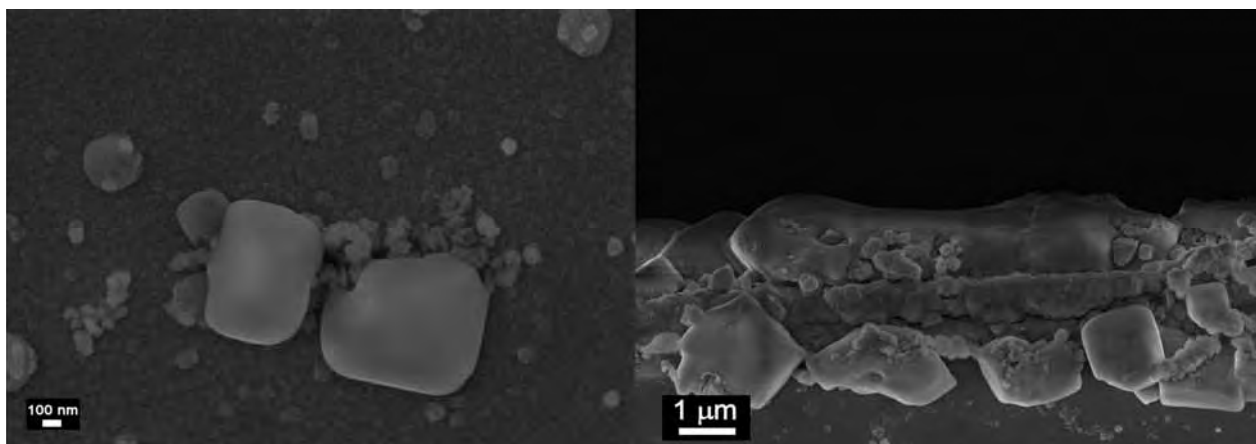


Figura 4.21: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 1.

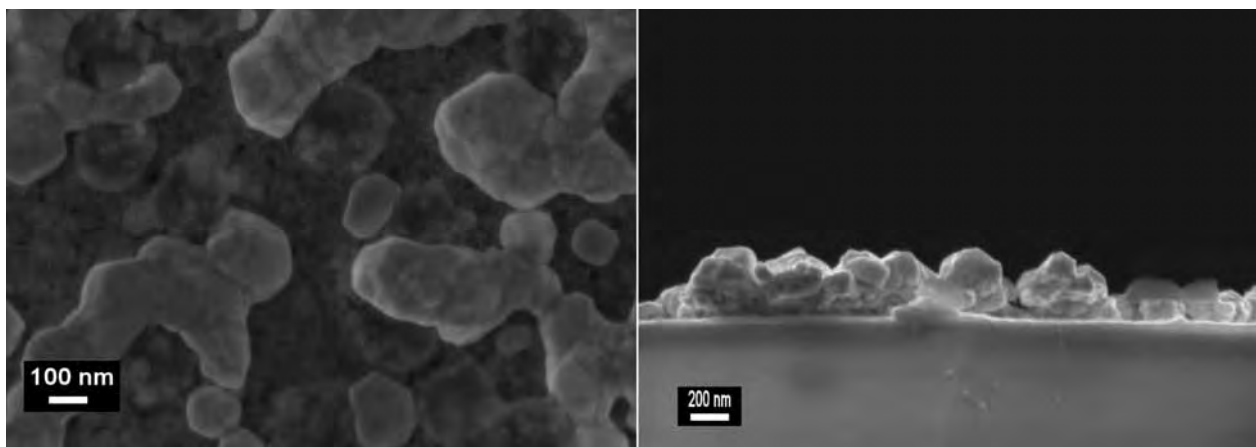


Figura 4.22: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au sob a condição 1.

Na Figura 4.21 (filme depositado sobre Si-Pt – condição 1) a superfície do filme se apresenta relativamente homogênea, formada por pequenos cubos. Observa-se, também, a formação de aglomerados que se distribuem pela superfície e apresentam morfologia diferente do restante da superfície. A aparência desses aglomerados lembra metal fundido. Esses aglomerados possuem tamanhos variados. O filme pode ser considerado espesso quando comparado aos demais, como será observado. Não foi possível determinar um valor para a espessura do filme, devido a dificuldade em separar o filme do substrato na imagem transversal. Observa-se que o mesmo filme, quando eletrodepositado sobre superfície de ouro (Figura 4.22) possui morfologia consideravelmente diferente da observada na Figura 4.21. O filme aparentemente é formado por pequenas unidades que se aglomeram e esses aglomerados se espalham ao longo da superfície. A espessura do filme

Resultados e Discussão

possui valores entre 250 e 370 nm, dependendo da região do filme. No entanto, diferente dos filmes de FeHCF, os filmes de CoHCF sintetizados utilizando a condição 1 não apresentam rachaduras.

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam imagens de FEG-SEM obtidas para o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado utilizando a condição 2 (seção 3.4 e 3.5) em substrato de Si-Pt e vidro recoberto com ouro, respectivamente.

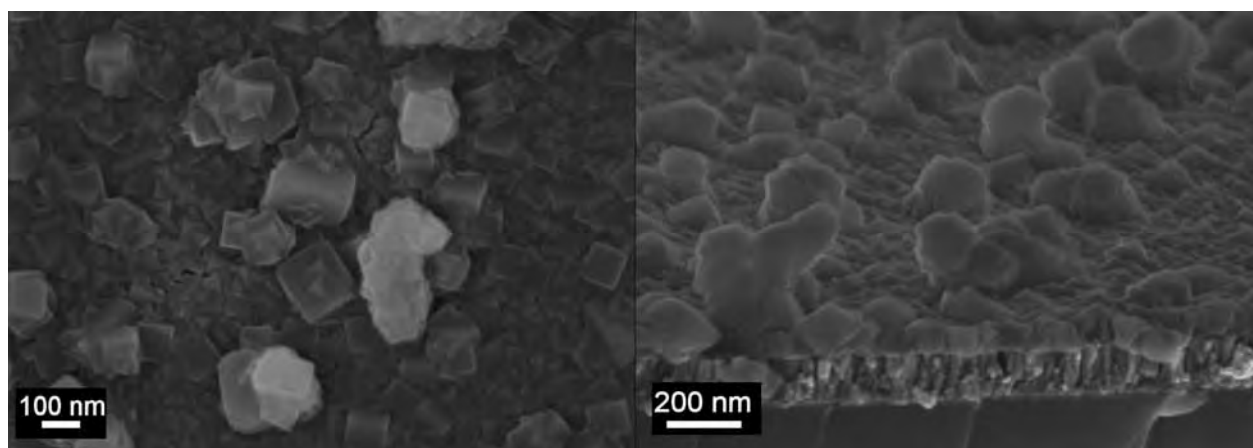


Figura 4.23: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 2.

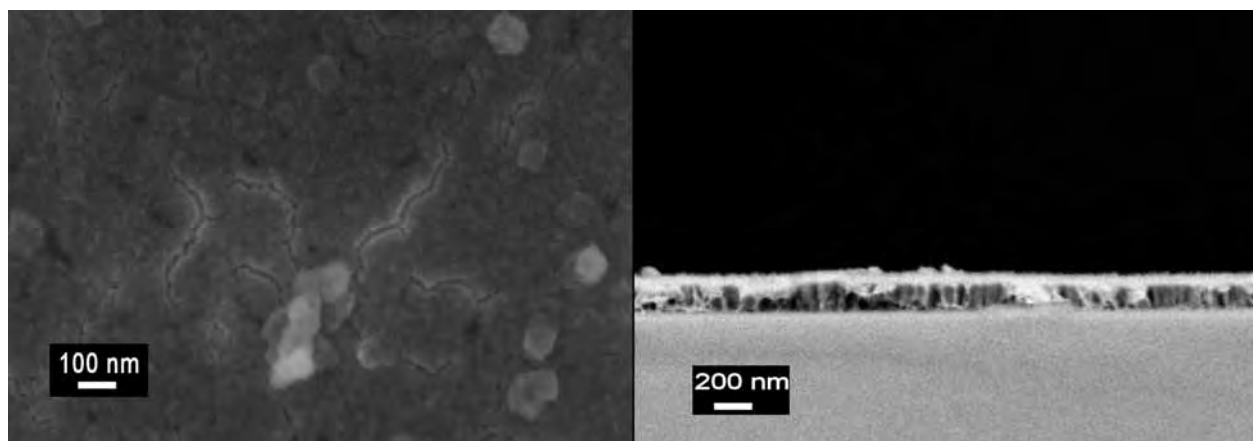


Figura 4.24: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 2.

Na Figura 4.23 observa-se um filme homogêneo formado por pequenos cubos, cujas arestas possuem valores entre 100 e 170 nm. Esses cubos formam pequenos aglomerados que se distribuem ao longo da superfície. A espessura do filme é de cerca de 80 nm. Na Figura 4.24 observa-se que o filme sintetizado nas mesmas condições da Figura 4.24 também é formado por pequenos cubos e possui

Resultados e Discussão

morfologia homogênea. No entanto, esses cubos são bem menores em comparação aos observados na Figura 4.23. A espessura do filme também se aproxima dos 80 nm. Observa-se pequenas rachaduras nesse filme, provavelmente ocasionadas durante a secagem do mesmo.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam imagens de FEG-SEM obtidas para o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado utilizando a condição 3 (seção 3.4 e 3.5) em substrato de Si-Pt e vidro recoberto com ouro, respectivamente.

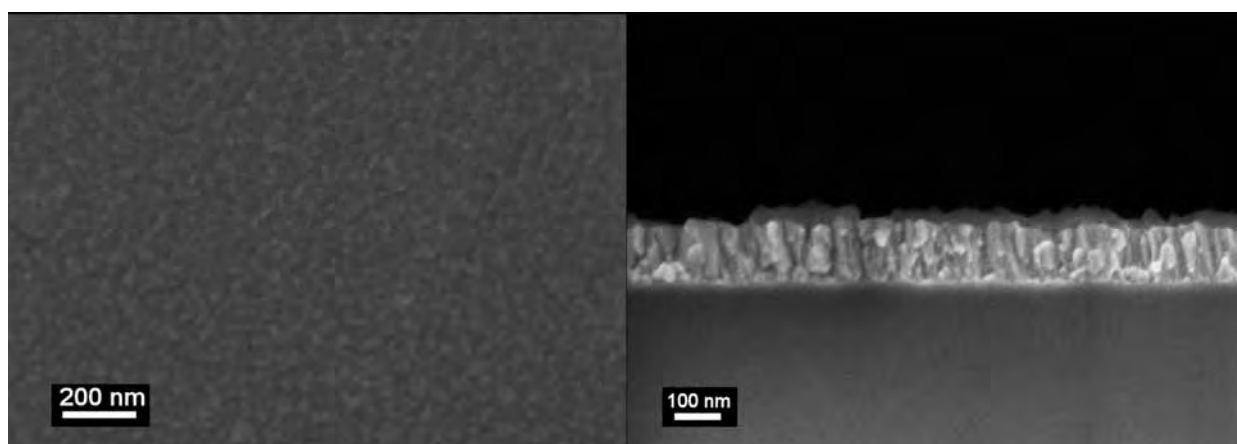


Figura 4.25: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 3.

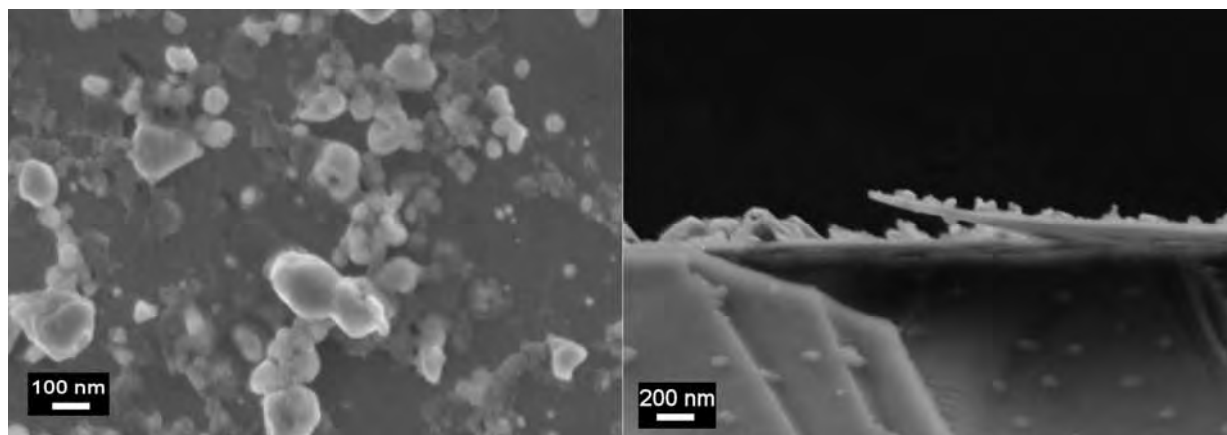


Figura 4.26: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 3.

O filme obtido utilizando a condição 3 sobre Si-Pt (Figura 4.25) foi o que apresentou menor espessura (menos de 60 nm). Apesar disso, o filme se apresenta bastante uniforme e as unidades que o compõem são bem pequenas. Não foi possível medir essas unidades.

Resultados e Discussão

Já o filme apresentado na Figura 4.26 apresenta grande quantidade de aglomerados distribuídos ao longo da superfície. A espessura desse filme é de cerca de 145 nm.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam imagens de FEG-SEM obtidas para o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado utilizando a condição 4 (seção 3.4 e 3.5) em substrato de Si-Pt e vidro recoberto com ouro, respectivamente.

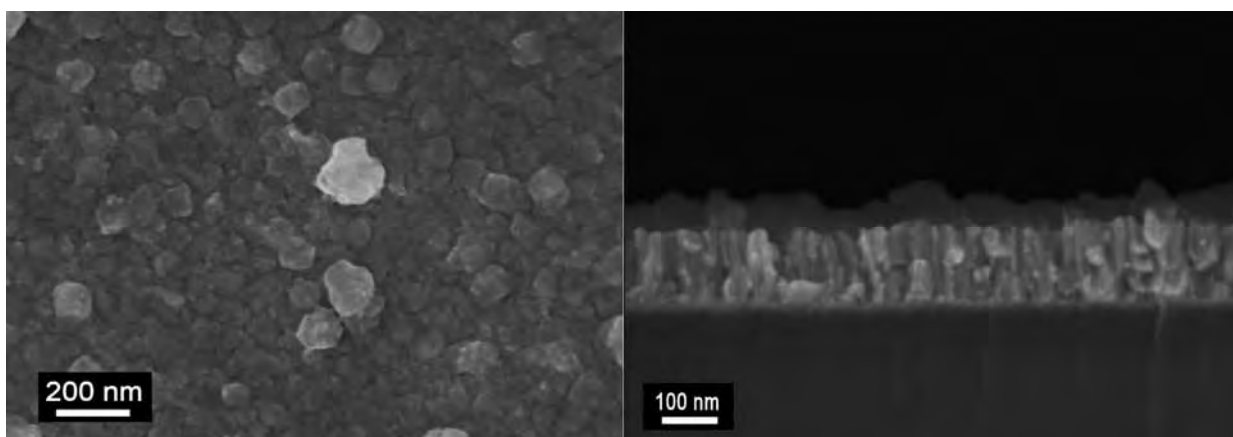


Figura 4.27: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 4.

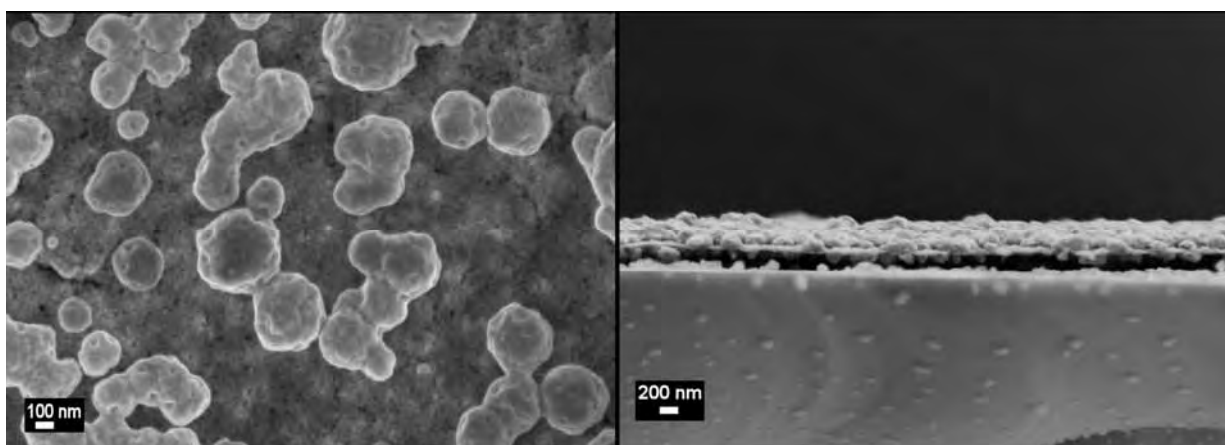


Figura 4.28: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 4.

O filme sintetizado utilizando a condição 4 sobre Si-Pt (Figura 4.27) apresenta-se mais uniforme e homogêneo que o mesmo filme sintetizado sobre vidro-Au (Figura 4.28). O filme apresentado na Figura 4.27 apresenta superfície uniforme, com pequenos aglomerados, com tamanhos relativamente constantes. A espessura do filme possui valores entre 70 e 80 nm. O filme apresentado na Figura 4.28, por outro lado, apresenta aglomerados maiores ao longo da superfície, o que a

Resultados e Discussão

torna menos uniforme que o filme apresentado anteriormente (Figura 4.27). A espessura do filme é de cerca de 400 nm. Detalhe interessante nesse filme é que, aparentemente, ele não se aderiu muito bem ao substrato. Há um espaçamento entre o filme e o substrato.

Levando em conta que a diferença entre as condições de síntese e estabilização 1 e 4 é a adição de ácido na estabilização quando utilizada a condição 4, é interessante comparar a morfologia dos filmes preparados por meio dessas condições de síntese.

Os filmes sintetizados nas condições 1 (Figura 4.21) e 4 (Figura 4.27) sobre substrato Si-Pt se assemelham no que diz respeito à formação de pequenos cubos que se distribuem uniformemente na superfície do filme. No entanto, o filme apresentado na Figura 4.21 apresenta grandes aglomerados (em relação aos encontrados na Figura 4.27) com morfologia bastante diferente dos cubos observados.

No caso dos filmes sintetizados por meio das condições 1 (Figura 4.22) e 4 (Figura 4.28) sobre vidro-Au, observa-se considerável semelhança na morfologia do filme. No entanto, o filme sintetizado por meio da condição 1 aparentemente possui melhor aderência ao substrato do que o sintetizado por meio da condição 4.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam imagens de FEG-SEM obtidas para o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado utilizando a condição 5 (seção 3.4 e 3.5) em substrato de Si-Pt e vidro recoberto com ouro, respectivamente.

Dentre os filmes de CoHCF, o filme apresentado na Figura 4.29 é, aparentemente, o que possui maior uniformidade e homogeneidade. A espessura desse filme possui cerca de 117 nm e as menores unidades que formam o filme – e que se pode observar na resolução alcançada – possuem cerca de 60 nm de “diâmetro”.

Resultados e Discussão

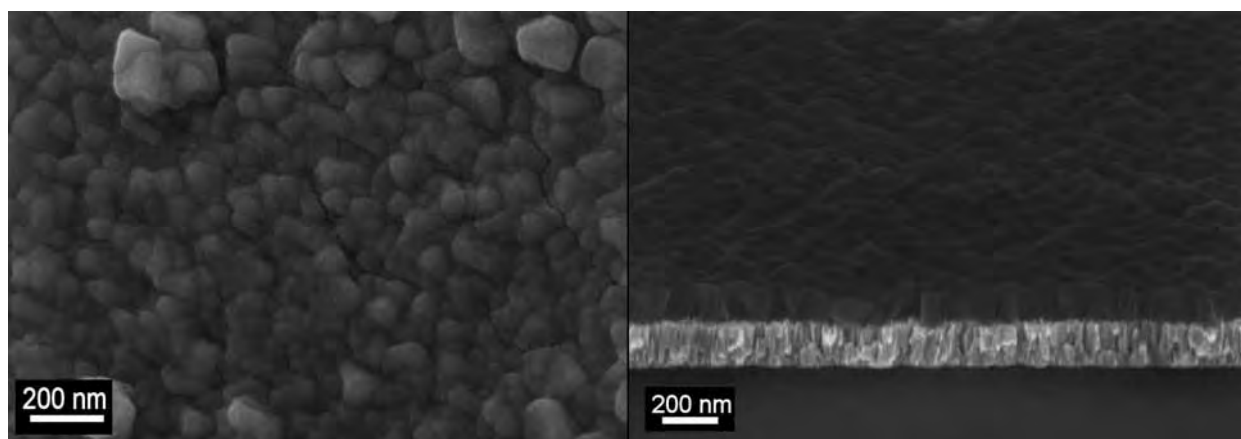


Figura 4.29: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre Si-Pt utilizando a condição 5.

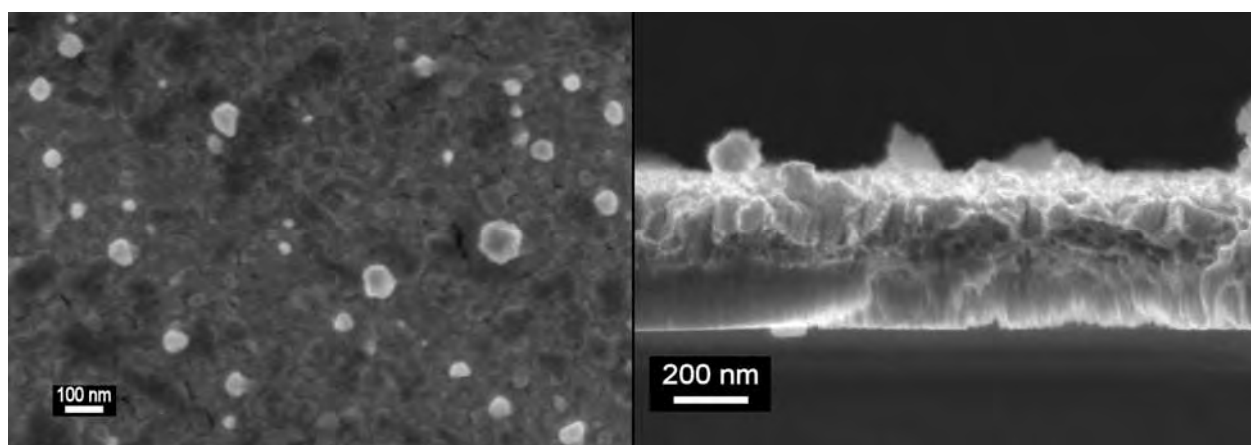


Figura 4.30: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 5.

O filme apresentado na Figura 4. 30 apresenta-se também consideravelmente homogêneo, com pequenos aglomerados ao longo da superfície. A espessura do filme possui valores entre 200 e 260 nm.

Levando em conta que a diferença entre as condições de síntese e estabilização 2 e 5 é a adição de ácido na estabilização quando utilizada a condição 5, é interessante, também, comparar a morfologia dos filmes preparados por meio dessas condições de síntese.

Comparando-se os filmes sintetizados sob as condições 2 (Figura 4.23) e 5 (Figura 4.29) sobre Si-Pt, observa-se que há uma diferença marcante em relação à menor unidade de formação de cada filme. No primeiro (Figura 4.23) há pequenos cubos que se organizam e se distribuem ao longo da superfície, com pequenos aglomerados formados pelos cubos. No segundo (Figura 4.29) as menores unidades

Resultados e Discussão

são formadas por grãos mais arredondados e em menor tamanho também - ~60 nm, enquanto que os cubos passam de 100 nm.

No caso desses mesmos filmes sintetizados sobre vidro-Au (Figura 4.24 e 4.30), observa-se que o filme sintetizado por meio da condição 2 (Figura 4.24) apresenta-se mais uniforme, com menor formação de aglomerados e menor tamanho de grão em relação ao filme sintetizado por meio da condição 5 (Figura 4.30).

Devido a problemas com o microscópio eletrônico, não foi possível a obtenção da imagem do filme de CoHCF preparado sobre Si-Pt utilizando a condição 6. Dessa forma será apresentado apenas o filme de CoHCF sintetizado e estabilizado sobre vidro recoberto com ouro utilizando a condição 6 (Figura 4.31).

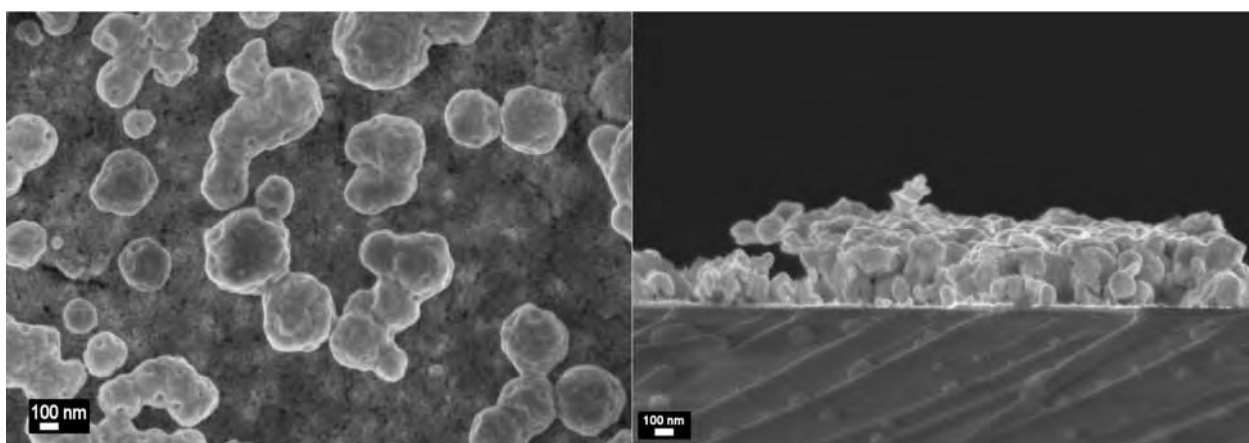


Figura 4.31: Imagens de FEG-SEM de filme de CoHCF eletrodepositado e estabilizado sobre vidro-Au utilizando a condição 6.

O filme apresentado na Figura 4.31 apresenta-se com uma grande formação de aglomerados distribuídos ao longo da superfície. Os aglomerados possuem tamanhos consideravelmente diferentes entre si e, observando o corte do filme, percebe-se que não é muito homogêneo. A espessura desse filme está em torno de 520 nm.

Comparando-se os filmes sintetizados sob as condições 3 (Figura 4.26) e 6 (Figura 4.31) sobre vidro-Au, observa-se que o filme sintetizado por meio da condição 3 (Figura 4.26) apresenta-se menos espesso que o filme sintetizado sob a condição 6 (Figura 4.31) o qual apresenta-se mais espesso e com aglomerados distribuídos em toda a superfície.

5. Conclusões

A determinação estrutural do FeHCF trouxe contribuições importantes ao trabalho de Gimenez-Romero *et al.*¹³ e Bueno *et al.*¹⁴, uma vez que demonstrou a localização correta do K^+ , e a razão Fe^{3+}/Fe^{2+} da estrutura do filme de FeHCF preparado eletroquimicamente, a qual continua 4/3. Dessa forma, pode-se concluir que não é correto diferenciar o filme de FeHCF na chamada forma “insolúvel” (antes da estabilização, e “solúvel” (após a estabilização), uma vez que não ocorre substituição do íon Fe^{3+} por um íon K^+ e a razão Fe^{3+}/Fe^{2+} não sofre alteração. Com esses resultados foi possível complementar o mecanismo proposto por Giménez-Romero *et al.*¹³ com os índices estequiométricos para o Fe^{3+} e para o grupo $[Fe(CN)_6]^{4-}$, além de reescrever a localização do íon K^+ junto às moléculas de água.

O trabalho de caracterização mostrou-se importante também para o entendimento do processo de *changeover*. As pesquisas recentes estão abrindo muitas portas para o entendimento da química desse material, que apesar de muito estudado, tem-se percebido que há pouco entendimento no que se refere ao conhecimento de como a estrutura molda as propriedades, sejam estas óticas, eletroquímicas ou magnéticas. Com a verificação de que não ocorre a saída do íon Fe^{3+} durante a estabilização como acreditado até então – mantendo, portanto, a proporção $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ como 4:3 - e considerando a observação feita por Bueno *et al.*¹⁴ de que, no momento do *changeover* foi injetada 25% da carga total utilizada no processo, foi possível sugerir uma relação entre o *changeover* e as vacâncias do grupo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. E, mais do que isso, foi possível propor um modelo para explicar como deve ocorrer o *changeover* no que diz respeito à transferência eletrônica e iônica na estrutura do filme de FeHCF.

A preparação de filmes do CoHCF por diferentes condições e a análise dos voltamogramas obtidos nesses experimentos permitiram uma analogia dos processos redox com aqueles processos observados para o filme de FeHCF, o que parece bastante plausível baseado nos resultados estruturais e interpretações recentes. No entanto, quando se discutiu sobre a maior facilidade de ocorrência dos processos redox nos filmes de CoHCF em relação aos de FeHCF, e alguns aspectos da variação composicional *in situ* dos dois filmes, como a direção inicial da varredura

Conclusões

de potencial, por exemplo, foi possível propor um modelo para explicar como deve ocorrer o *changeover* no CoHCF, com base no modelo proposto também para a ocorrência do fenômeno no FeHCF.

As curvas da função $F(dm/dQ)$ obtidas para os filmes de CoHCF não podem ser utilizadas para análises e afirmações conclusivas, uma vez que, devido a uma série de problemas experimentais, não foi possível realizar medidas eletrogravimétricas como o FeHCF e, portanto, obter a curva $F(dm/dQ)$ para esse filme a fim de se comparar com os resultados obtidos na literatura e, dessa forma, poder fazer as conclusões afirmativas em relação ao processo de *changeover* no CoHCF. Os resultados obtidos com a análise da curva da função $F(dm/dQ)$ são “inconsistentes” com o que era esperado, uma vez que, aparentemente não apresenta variação de massa dependente da variação de carga. No entanto, pode ajudar a firmar o modelo proposto para a ocorrência do *changeover* no CoHCF, uma vez que as medidas sejam confirmadas e seja também encontrada a curva $F(dm/dQ)$ para o filme de FeHCF e essa confirme o que foi obtido na literatura. Esse ponto abriu novas portas para o estudo e novos pontos de vista para a ocorrência do *changeover* nos compostos análogos do FeHCF, uma vez que, aparentemente, esse fenômeno pode ocorrer de maneira similar entre o FeHCF e CoHCF, mas com algumas particularidades no que diz respeito à ordem dos processos e diferenças de energia para o CoHCF. Sem dúvida, esse é um trabalho que deverá trazer importantes contribuições para o entendimento da química do FeHCF e de seus análogos, e que deve ter prosseguimento no futuro. O presente trabalho foi uma pequena contribuição de uma gama de conhecimento que deve ser ainda construído para o entendimento pleno dessa classe de compostos e de suas propriedades para a melhor aplicação dos mesmos.

E, finalmente, a análise morfológica dos filmes de FeHCF e CoHCF trouxeram informações interessantes, apesar de ainda serem necessárias análises complementares para discussão mais profunda.

Observou-se que o filme FeHCF possui morfologia bastante homogênea após a síntese, e que aparecem rachaduras profundas no filme, provavelmente ocasionadas durante a secagem. Após a estabilização, observa-se uma retração do filme, pois a espessura do filme diminui a cerca de metade (de cerca de 200 nm para 100 nm). O filme se mostra ainda mais homogêneo e, apesar de ainda serem

Conclusões

observadas rachaduras, essas não são tão profundas quanto no filme submetido à estabilização.

No caso dos filmes de CoHCF, observam-se diferenças significantes quanto a morfologia dos filmes eletrodepositados sobre os mesmos substratos, no entanto, em diferentes condições. Alguns apresentam as menores unidades – visíveis na resolução utilizada – com formatos mais arredondados, enquanto que, em outros filmes, elas possuem aparência de cubos. Além do formato, o tamanho dessas unidades também diferem consideravelmente. Outra diferença considerável nos filmes diz respeito à espessura que vai de cerca de 60 nm até cerca de 1 μm . Dessa forma, pode-se concluir que a condição de síntese influencia na morfologia do filme.

Diferenças consideráveis são encontradas também em filmes sintetizados e estabilizados sob a mesma condição sobre diferentes substratos. Em todos os casos as diferenças morfológicas são marcantes, o que traz a conclusão de que o substrato também influencia de forma importante na morfologia do filme.

Referências

- 1 DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046-3062, 2003.

- 2 LUDI, A. Prussian blue, an inorganic evergreen. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 12, p. 1013-1013, 1981.

- 3 SATO, O.; EINAGA, Y.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Photoinduced long-range magnetic ordering of a cobalt-iron cyanide. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 20, p. 4405-4412, 1999.

- 4 SATO, O. Photoinduced magnetization in molecular compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 3, p. 203-223, 2004.

- 5 NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin-films of Prussian blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.

- 6 CAI, C. X.; XUE, K. H.; XU, S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, n. 2, p. 111-118, 2000.

- 7 SATO, O. Electrochromism and electrochemical magnetism in Ni-Fe Prussian blue. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 6, p. 773-779, 2007.

- 8 KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structures and formula of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, v. 137, p. 577-578, 1936.

- 9 LUDI, A.; HERREN, F.; GLAUSER, R.; HAUSER, U.; RODER, P.; SCHIMIDT, E.; SIEGENTHALER, H.; WENK, F. **Structure and bonding**. Berlin: Springer-Verlag, 1973. v. 14. 21 p.

10 HERREN, F.; FISCHER, P.; LUDI, A.; HALG, W. Neutron-diffraction study of Prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Location of water-molecules and long-range magnetic order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956-959, 1980.

11 LUNDGREN, C. A.; MURRAY, R. W. Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 933-939, 1988.

12 ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767-4772, 1982.

13 GIMENEZ-ROMERO, D.; BUENO, P. R.; GARCIA-JARENO, J. J.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; VICENTE, F. Mechanism for interplay between electron and ionic fluxes in $\text{K}_h\text{Fe}_k[\text{Fe}(\text{CN})_6]_l \cdot m\text{H}_2\text{O}$ compounds. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 20, p. 10208-10208, 2006.

14 BUENO, P. R.; GIMENEZ-ROMERO, D.; GABRIELLI, C.; GARCIA-JARENO, J. J.; PERROT, H.; VICENTE, F. Changeover during in situ compositional modulation of hexacyanoferrate (Prussian Blue) material. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 51, p. 17146-17152, 2006.

15 BUENO, P. R.; FERREIRA, F. F.; GIMÈNEZ-ROMERO, D.; SETTI, G. O.; FARIA, R. C.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; GARCIA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. Structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates (Prussian blue) containing K^+ by means X-ray powder diffraction: a revisited analysis of the redox electrochemical processes. **Journal of the Physics Chemistry C**, v. 112, n. 34, p. 13264-13271, 2008.

16 SINHA, S.; HUMPHREY, B. D.; BOCARSLY, A. B. Reaction of nickel electrode surfaces with anionic metal cyanide complexes - Formation of precipitated surfaces. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 203-212, 1984.

17 SIPERKO, L. M.; KUWANA, T. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films .1. cupric hexacyanoferrate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 2, p. 396-402, 1983.

18 BHARATHI, S.; NOGAMI, M.; IKEDA, S. Layer by layer self-assembly of thin films of metal hexacyanoferrate multilayers. **Langmuir**, v. 17, n. 24, p. 7468-7471, 2001.

19 CATALDI, T. R. I.; DE BENEDETTO, G. E.; BIANCHINI, A. X-ray photoelectron spectroscopic investigation and electrochemistry of polynuclear indium(III) hexacyanoferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 1, p. 111-117, 1998.

20 KULESZA, P. J. Switching between solid-state electroactivity, coupled with ionic-conductivity, and semiconducting or dielectric-properties in dry mixed-metal hexacyanoferrate powders. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2395-2397, 1990.

21 CARPENTER, M. K.; CONELL, R. S.; SIMKO, S. J. Electrochemistry and electrochromism of vanadium hexacyanoferrate. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 845-850, 1990.

22 JAYALAKSHMI, M.; SCHOLZ, F. Charge-discharge characteristics of a solid-state Prussian blue secondary cell. **Journal of Power Sources**, v. 87, n. 1-2, p. 212-217, 2000.

23 KULESZA, P. J.; MALIK, M. A.; SCHMIDT, R.; SMOLINSKA, A.; MIECZNIKOWSKI, K.; ZAMPONI, S.; CZERWINSKI, A.; BERRETTONI, M.; MARASSI, R. Electrochemical preparation and characterization of electrodes modified with mixed hexacyanoferrates of nickel and palladium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, n. 1, p. 57-65, 2000.

24 SATO, O.; EINAGA, Y.; IYODA, T.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Reversible photoinduced magnetization. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 1, p. L11-L13, 1997.

25 KULESZA, P. J.; MALIK, M. A.; ZAMPONI, S.; BERRETTONI, M.; MARASSI, R. Electrolyte-cation-dependent coloring, electrochromism and thermochromism of cobalt(II) hexacyanoferrate(III,II) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, n. 1-2, p. 287-292, 1995.

26 JIANG, M.; ZHOU, X. Y.; ZHAO, Z. F. Cobalt(II) - cyanometallates as new inorganic polymeric materials for surface-modification of some conducting substrates. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 95, n. 6, p. 720-727, 1991.

27 CHEN, S. M.; PENG, K. T. The electrochemical properties of dopamine, epinephrine, norepinephrine, and their electrocatalytic reactions on cobalt(II) hexacyanoferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 2, p. 179-189, 2003.

28 ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition-metal cyanides - Prussian blue and its analogs. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986.

29 SATO, O. Optically switchable molecular solids: photoinduced spin-crossover, photochromism, and photoinduced magnetization. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, p. 692-700, 2003.

30 VERDAGUER, M. Molecular electronics emerges from molecular magnetism. **Science**, v. 272, n. 5262, p. 698-699, 1996.

31 SHIMAMOTO, N.; OHKOSHI, S.; SATO, O.; HASHIMOTO, K. Photochromic behavior based on spin transition on a cobalt-iron polycyanide. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 344, p. 95-100, 2000.

32 TOKORO, H.; OHKOSHI, S.; MATSUDA, T.; HASHIMOTO, K. A large thermal hysteresis loop produced by a charge-transfer phase transition in a rubidium manganese hexacyanoferrate. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 5231-5236, 2004.

33 MORITOMO, Y.; KATO, K.; KURIKI, A.; TAKATA, M.; SAKATA, M.; TOKORO, H.; OHKOSHI, S.; HASHIMOTO, K. Structural transition induced by charge-transfer in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - Investigation by synchrotron-radiation X-ray powder analysis. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 71, n. 9, p. 2078-2081, 2002.

34 TOKORO, H.; OHKOSHI, S.; HASHIMOTO, K. One-shot-laser-pulse-induced demagnetization in rubidium manganese hexacyanoferrate. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 8, p. 1245-1247, 2003.

35 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica**: princípios, métodos e aplicações. New York: Oxford University Press, 1996.

- 36 VIG, J. R. Quartz crystal resonators and oscillators for frequency control and timing applications. **A Tutorial**: nota técnica U.S. Army communications. Monmouth, 2000. 288 p.
- 37 BUTTRY, D. A.; WARD, M. D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 6, p. 1355-1379, 1992.
- 38 CADY, W. G. **Piezoelectricity, an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals**: piezoelectricity, an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. New York: Dover Publications, 1964.
- 39 WATANABE, A. M. **Admitância/impedância eletroacústica aplicada ao estudo da formação de monocamadas automontadas e da afinidade proteínas/carboidratos**. 2006. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física Médica) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- 40 BORGES, F. S. **Catálogo descritivo do Museu de Mineralogia prof. Montenegro de Andrade**. Lisboa: Porto, 1994. v. 1. 45 p.
- 41 FARIA, R. C. **Desenvolvimento de instrumentação em microbalança de cristal de quartzo**. 2000. 174 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- 42 HEWLETT PACKARD. **Fundamentals of quartz oscillators**: application note 200-2. New York, 1997. 28 p.
- 43 PEDROSO, M. M. **Estudo de interação lectina-carboidrato por meio da técnica de microbalança de cristal de quartzo**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 44 ABAD, J. M.; PARIENTE, F.; HERNANDEZ, L.; ABRUNA, H. D.; LORENZO, E. Determination of organophosphorus and carbamate pesticides using a piezoelectric biosensor. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 14, p. 2848-2855, 1998.

45 VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 664-679, 2000.

46 BRUCKENSTEIN, S.; SHAY, M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. **Electrochimica Acta**, v. 30, n. 10, p. 1295-1300, 1985.

47 OYAMA, N.; YAMAMOTO, N.; HATOZAKI, O.; OHSAKA, T. Probing absorption of deuterium into palladium cathodes during D₂O electrolysis with an in situ electrochemical microbalance technique. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 29, n. 5, p. L818-L821, 1990.

48 SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. **Zeitschrift für Physik**, n. 155, p. 206, 1959.

49 KANAZAWA, K. K.; GORDON, J. G. The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid. **Analytical Chimica Acta**, n. 175, p. 99-105, 1985.

50 CASTRO, S. S. L. **Estudo do desenvolvimento de sensores amperométricos utilizando eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos de metais**. 2000. 124 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

51 DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Electrochemical impedance spectroscopy and UV-vis reflectance spectroelectrochemistry of cobalt hexacyanoferrate films. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p. 42-55, 2006.

52 AGRISUELAS, J.; GABRIELLI, C.; GARCIA-JARENO, J. J.; GIMENEZ-ROMERO, D.; GREGORI, J.; PERROT, H.; VICENTE, F. Usefulness of F(dm/dQ) function for elucidating the ions role in PB films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n 6, p. F134-F140, 2007.