



Universidade Federal do ABC

Bacharelado em Química

Roseli Hiromi Sato

Síntese eletroquímica de materiais mesoporosos por litografia coloidal.

Santo André, Novembro de 2010.

ROSELI HIROMI SATO

Síntese eletroquímica de materiais mesoporosos por litografia coloidal

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do ABC como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pablo Alejandro Fiorito

Santo André, Novembro de 2010.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que durante muitas caminhadas me auxiliaram e incentivaram a não desistir frente aos obstáculos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais pelo apoio incondicional durante muitas jornadas e que me auxiliaram frente as dificuldades impostas pela vida e que sempre me incentivaram a não desistir de meus objetivos.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Pablo Alejandro Fiorito por ter me adotado cientificamente, pela compreensão e paciência durante todo o período acadêmico, acreditando no meu potencial tonando possível o meu crescimento científico e pessoal; incentivando sempre a não desistir frente as dificuldades encontradas neste período, tonando-se hoje, um grande amigo.

A todos os professores que me auxiliaram durante este período, direta e indiretamente, no meu crescimento científico e que hoje os tenho como grandes colegas.

Aos meus queridos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados (LEMN) que me auxiliaram muito durante este período, seja pelos problemas no potenciostato, conselhos e sugestões de pesquisa, quanto as conversas hilárias no lab.

Aos amigos e colegas conquistados ao longo do curso, pelos momentos de alegrias e dificuldades que passamos juntos, muito obrigada!

Aos meus amigos de longa data que me proporcionaram momentos inesquecíveis e me apoiaram em todos os momentos.

Ao meu namorado pela paciência, compreensão e apoio durante este período de trabalhos e estudos.

*"Aqui, no entanto, nós não olhamos para
trás por muito tempo.*

*Nós continuamos seguindo em frente,
abrindo novas portas e fazendo coisas
novas,*

porque somos curiosos...

*e a curiosidade continua nos conduzindo
por novos caminhos.*

Siga em frente."

Walt Disney

SATO, Roseli Hiromi. **Síntese eletroquímica de materiais mesoporosos por litografia coloidal**. 2010. 18 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharel em Química) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.

RESUMO

Materiais nanoestruturados podem ser descritos de maneira geral como substratos em que pelo menos uma das dimensões está no intervalo entre 1-100 nm. Alguns efeitos nos materiais nanoestruturados como os de dispersão, confinamento quântico e aumento da área superficial são peças-chave para o desenho de materiais nanoestruturados com novas funções e comportamentos, sendo que, as características químicas e estruturais das interfaces são altamente significantes neste contexto¹⁻³.

O presente trabalho tem como finalidade produzir filmes mesoporosos utilizando materiais orgânicos, inorgânicos e metálicos. Para isso, foi utilizada a técnica de litografia coloidal com suspensão de esferas de poliestireno (PE) com 600 nm e 1,1 µm de diâmetro a 1% de dispersão em água e Triton X-100. No processo de formação e caracterização dos filmes propostos, foram utilizadas técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando um potenciostato µ-Autolab type-III. Durante os estudos eletroquímicos foram utilizados placas de carbono vítreo como eletrodos de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl e placas de Pt como eletrodos auxiliares. A caracterização morfológica dos filmes obtidos foi realizada por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando-se um microscópio modelo Mic Agilent 5500.

A partir da metodologia descrita acima, foram obtidos filmes mesoporosos de Azul da Prússia, polipirrol e filmes metálicos de Au e Pt, onde foram formadas estruturas moldadas com as esferas de PE utilizadas na técnica de litografia coloidal.

Dessa forma, pôde-se verificar que o método utilizado gera resultados satisfatórios na produção de filmes mesoporosos possibilitando sua aplicação em biossensores, células a combustível, catalisadores e supercapacitores.

Palavras chaves: filmes mesoporoso, eletrodeposição, AFM.

ABSTRACT

Nanostructured materials can be described generally as substrates at least one of the measures is in the range 1-100 nm. Some effects in nanostructured materials such as dispersion, quantum confinement and increase in surface area are key to the design of nanostructured materials with new functions and behaviors, and the chemical and structural characteristics of the interfaces are highly significant in this context ¹⁻³.

This work aims to produce organic, inorganic and metallic mesoporous films using. For this aim, we used the technique of lithography, colloidal, by using a suspension of polystyrene beads (PE) of 600 nm and 1.1 microns in diameter in a 10% dispersion in water and Triton X-100 for making the templates. And the films were characterized by electrochemical techniques, as cyclic voltammetry and chronoamperometry, in a μ -Autolab type-III. potentiostat During the electrochemical studies were used glassy carbon plates as working electrode, reference Ag / AgCl and a Pt plate as auxiliary electrode. The morphology of the films was obtained by Atomic Force Microscopy (AFM) using an Agilent Mic 5500 equipment.

From the methodology described above were obtained mesoporous films of Prussian blue, polypyrrole and metal films of Au and Pt, which were formed structures molded by PE spheres used in the colloidal lithography technique.

Thus, it can be seen that the method generates satisfactory results in the production of mesoporous films allowing its application in biosensors, fuel cells, catalysts, and supercapacitors.

Keywords: mesoporous films, electrodeposition, AFM

Sumário

RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1 REAGENTES:	13
3.2 APARELHAGEM:.....	13
3.3.1 PREPARO DA SUSPENSÃO DE POLIESTIRENO.....	13
3.3.2 FORMAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS	13
3.3.3 FORMAÇÃO DO FILME DE PPy	14
3.3.4 FORMAÇÃO DO FILME DE AZUL DA PRÚSSIA E OS SPOTS DE AU.	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1 FORMAÇÃO DO FILME MESOPOROSO METÁLICO	15
4.2 FORMAÇÃO DO FILME MESOPOROSO DE PPy	17
4.3 FORMAÇÃO DO FILME DE AZUL DA PRÚSSIA E OS SPOTS DE AU.	19
5. CONCLUSÕES.....	22
6. REFERÊNCIAS	23

1. INTRODUÇÃO

A área da nanotecnologia vem trazendo grandes inovações no mundo científico devido à sua grande diversificação, e dessa forma, nos últimos anos ocorreu um aumento no desenvolvimento de novos produtos e materiais, resultados da manipulação de átomos e moléculas. Assim sendo, a nanotecnologia tem como característica a multidisciplinaridade, unindo os conhecimentos da física, química, biologia, computação e entre outras áreas com objetivo de promover a manipulação da matéria e do átomo pelo homem ¹⁻².

O aumento no interesse sobre esses novos materiais está relacionado ao grande efeito nas propriedades decorrentes da redução crítica do tamanho das partículas. Estas novas propriedades (catalíticas, eletrocatalíticas, magnéticas, ferroelétricas, mecânicas, ópticas, luminescentes e eletrônicas ou elétricas) ocorrem quando as dimensões são reduzidas para um sistema composto por pequenos números de átomos. Os efeitos manifestados nos materiais nanoestruturados ³ tais como dispersão, confinamento quântico e aumento da área superficial, são pontos importantes para o surgimento de novas funções e comportamentos, sendo que as características químicas e estruturais das interfaces são altamente significantes neste contexto.

Utilizando-se destas notáveis características, muitas aplicações vêm sendo efetuadas com o material mencionado anteriormente dos quais podemos citar: biossensores ⁴⁻⁵, biocelulas à combustível ⁶⁻⁷, catalisadores ⁸⁻⁹, supercapacitores ¹⁰ e outras utilizações.

O presente trabalho tem como finalidade a produção de eletrodos modificados por métodos eletroquímicos de deposição de matérias metálicas, poliméricas e inorgânicas aliados a técnica de litografia coloidal ¹¹⁻¹². No processo de litografia coloidal, utiliza-se uma suspensão de nanoesferas de poliestireno monodisperso, estas que por sua vez, adquirem um empacotamento hexagonal durante o experimento ¹³⁻¹⁴. A seguir, o material de interesse é eletrodepositado nos interstícios do molde e, após a remoção das esferas com o solvente adequado, o depósito finalmente adquire a estrutura desejada. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do processo de modificação e deposição.

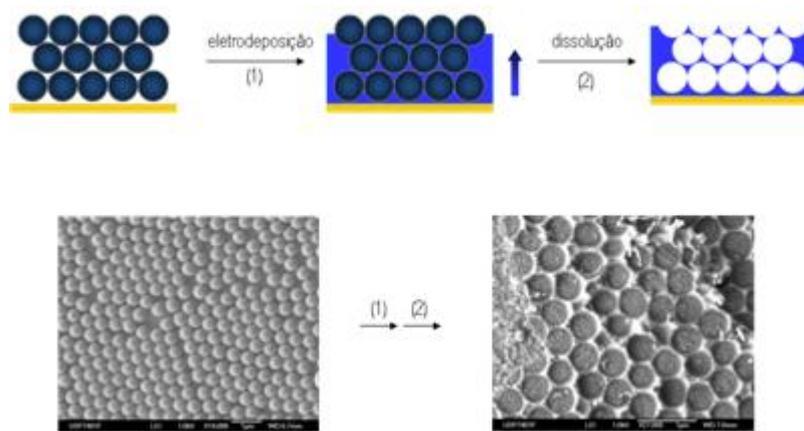


Figura 1: Esquema ilustrativo da formação das cavidades metálicas com a dissolução das esferas de PE. Após a dissolução das esferas é realizada a eletrodeposição nas cavidades formadas.

Após alguns estudos sobre as propriedades dos polímeros condutores, surgiu o interesse na pesquisa de polímeros dopados com metais para aplicação em supercapacitores.

Em 1977 o pesquisador Shirakawa juntamente com sua equipe de trabalho verificou que durante o tratamento do poliacetileno na presença de iodo aumentava drasticamente a condutividade elétrica do polímero de 10^{-8} para 10^3 S.cm^{-1} , dessa forma, os estudos de materiais poliméricos passaram a ser alvo de grandes pesquisas ¹⁵.

Nos últimos anos, os polímeros condutores (polímeros orgânicos) vêm despertando grande interesse no setor científico devido às grandes propriedades que estes materiais possuem, dentre as quais podemos destacar: condutividade elétrica, eletrocromismo, eletroluminescência, fotocondução e dentre outras ¹⁶. Representantes desta nova classe de polímeros são denominados de metais sintéticos devido à grande condutividade elétrica, decorrente da presença de longos sistemas π conjugados que promovem a alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Dentre os polímeros mais estudados destacam-se o poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno; a Figura 2 mostra a estrutura dos polímeros condutores intrínsecos ¹⁷:

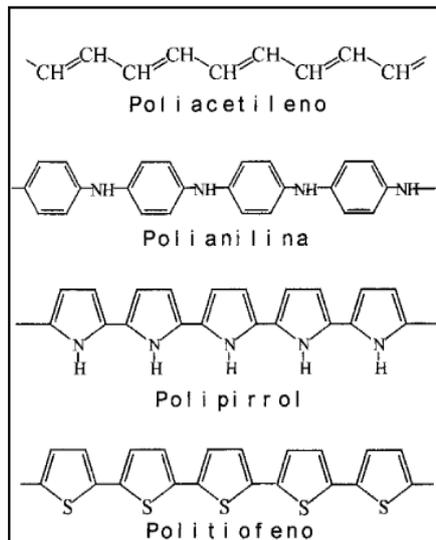


Figura 2: Alguns exemplos de estruturas de polímeros condutores intrínsecos (PIC's) utilizados em indústrias

As aplicações tecnológicas dos polímeros baseiam-se nas seguintes características ¹⁸:

I- Condutividade do polímero condutor puro ou blenda do polímero de interesse juntamente com o polímero convencional (diodos emissores de luz ¹⁹, filmes de dissipação de carga estática ²⁰, blindagem eletromagnética ²¹).

II- Propriedades eletroquímicas do polímero (janelas eletrocromáticas²², capacitores ²³, armazenamento de energia ²⁴).

III- Formação de estados excitados no material (dispositivo óptico não-linear²⁵).

IV- Morfologia e microestrutura do polímero (sensores químicos ²⁶⁻²⁷, catálise)

O mecanismo pelo o qual os polímeros conduzem eletricidade está relacionado ao grau de ordenamento molecular e supramolecular ²⁸⁻²⁹. Polímeros que possuem maior grau de ordenamento molecular favorecem a conjugação polimérica juntamente com o ordenamento de estiramento e/ ou cristalização.

Utilizando-se das notáveis características dos polímeros, nos últimos anos surgiram pesquisas na dopagem destes com metais sendo aplicados em diversas áreas dentre as quais podemos destacar a classe de supercapacitores ³⁰.

Os supercapacitores são alvos de grande interesse devido à possibilidade de armazenagem de energia para backup de computadores e de veículos elétricos ³¹⁻³².

Outro composto que pode ser aplicado na produção de eletrodos modificados eletroquimicamente é o Azul da Prússia (AP) que pode ser utilizado na fabricação de biossensores³³ devido à sua característica de mediador elétrons favorecendo assim a passagem de elétrons a partir do eletrodo até o substrato de interesse³⁴.

O AP é pertencente a classe dos hexacianoferratos (HCF) compostos com valência mista que possuem como característica a insolubilidade. Sua descoberta se deu em 1704, mas somente nos últimos anos, houve o aumento no conhecimento das características eletroquímicas dos HCF's, principalmente nos filmes insolúveis. Dessa forma, muitos trabalhos foram publicados na literatura relatando modificação de superfícies de eletrodos utilizando o AP, gerando estudos na preparação eletroquímica do mesmo, bem como em propriedades electrocrômicas, electrocatalíticas ou caracterização espectroscópica³⁵. Tanto o AP quanto seus análogos (substituídos por Cu, Ni, Co, Ru+In, Mo, V, dentre outros) possuem grande contribuição no incremento de pesquisas utilizando a modificação eletroquímica de superfícies de variados tipos de materiais. Tal aumento está relacionado a resultados positivos nos estudos eletroquímicos muito bem definidos nos processos de oxidação e redução juntamente com propriedades de troca-iônica, assim como a intercalação de componentes³⁶

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho visa à fabricação de filmes mesoporosos utilizando a técnica de litografia coloidal para formação de estruturas nanométricas e micrométricas em diferentes tipos de materiais. Os filmes obtidos podem ser aplicados nos estudos em células a combustível, super-capacitores, catalisadores e biossensores.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES:

Os reagentes e solventes comerciais utilizados para a elaboração dos filmes mesoporosos foram os seguintes: PE latóx (Sigma-Aldrich) de 600 nm a 1,1 μm de diâmetro, Triton X-100 (Sigma-Aldrich), ácido perclórico (HClO_4) (Synth), perclorato de sódio (NaClO_4) (Synth), cloreto de ouro (III) (AuCl_3) (Sigma-Aldrich), ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6) (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Synth), Pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) (Sigma-Aldrich), cloreto de potássio (KCl) (Synth), cloreto de ferro (III) (FeCl_3) (Sigma-Aldrich), hexacianoferrato (III) de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (Sigma-Aldrich), hidróxido de potássio (KOH) (Synth) e tetrahidrofurano (THF) (Synth).

3.2 APARELHAGEM:

Todas as medidas eletroquímicas executadas no trabalho foram realizadas no equipamento Potenciostato/ Galvanostato $\mu\text{Autolab}$ Fra 2, Type III. Para a realização dos experimentos foi utilizada célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de referência Ag/AgCl , placa de Pt como eletrodo auxiliar e placas de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Para promover o aumento do empacotamento das esferas de PE foi utilizada a estufa Orion 515. A caracterização morfológica dos filmes obtidos foi realizada por meio do equipamento 5500 Atomic Force Microscope Agilent.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 PREPARO DA SUSPENSÃO DE POLIESTIRENO

Para o preparo de 1 ml da suspensão de PE para 600 nm e 1,1 μm de diâmetro a 1% de dispersão em água utilizou-se 100 μL de PE, 300 μL de Triton X-100 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 600 μL de água ultra-pura (Mili-Q, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), sendo disposta em um tubo eppendorf.

3.3.2 FORMAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS

Após o polimento do eletrodo foi depositado em sua superfície um pequeno volume de suspensão de PE, aproximadamente 15 μL , com o auxílio de uma micropipeta. Aguardou-se a

total evaporação do solvente (em ambiente aberto) presente na suspensão restando somente as esferas de PE. Em seguida o eletrodo foi disposto na estufa a 90 °C durante 45 minutos para aumentar o empacotamento das esferas, atentando sempre para que a temperatura não ultrapassasse 100 °C.

Após o resfriamento do eletrodo, foi aplicado entorno da área depositada com PE, uma camada de esmalte comercial com o intuito de impedir a redução do metal em locais indesejados no eletrodo. A aplicação do esmalte ocorreu também na parte posterior do eletrodo ocupando uma área de aproximadamente de 1 cm² e também nas laterais do mesmo.

Montada a célula eletroquímica, utilizando soluções de Au (5×10^{-4} mol L⁻¹), NaClO₄ (0,5 mol L⁻¹), HClO₄ (1×10^{-2} mol L⁻¹) e Pt (5×10^{-3} mol L⁻¹), H₂SO₄ ($0,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) esta foi vedada com suporte de teflon a fim de promover a passagem de corrente branda de gás nitrogênio por aproximadamente 30 minutos, para promover a desoxigenação da solução e da superfície do eletrodo de trabalho imerso em solução.

Para formação do filme metálico, foi utilizado o equipamento potenciostato μ -Autolab no modo galvanostático durante 600 segundos com corrente de contínua de -30 μ A. Após a eletrodeposição do metal, o eletrodo foi mergulhado em tetrahidrofurano (THF) para dissolver as esferas de PE e o esmalte, restando somente a cobertura metálica moldada com as esferas.

3.3.3 FORMAÇÃO DO FILME DE PPY

Devido a grande facilidade de oxidação pelo pirrol em contato com o ar, inicialmente este foi destilado para que o grau de pureza fosse aumentado. Após o processo de destilação, a solução é preparada com adição de pirrol ($3,60 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e KCl (0,1 mol L⁻¹). Devido à baixa solubilidade do pirrol em água, todas as soluções preparadas foram dispostas no ultrassom por 5 minutos para garantir a máxima solubilização do mesmo.

Para a formação do filme mesoporoso de PPY, foi utilizado o método de cronoamperometria onde foi utilizada corrente de -20 μ A durante 120 segundos. Antes da formação do filme, o eletrodo passou pelo tratamento prévio mencionado anteriormente na formação dos filmes mesoporosos metálicos. Após a formação dos filmes, o eletrodo foi imerso em THF para promover a dissolução das esferas de PE.

3.3.4 FORMAÇÃO DO FILME DE AZUL DA PRÚSSIA E OS SPOTS DE AU.

Para a formação do filme mesoporoso de Azul da Prússia foram preparadas soluções de FeCl_3 e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ juntamente com KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o preparo das soluções mencionadas, estas foram misturadas obedecendo a proporção 1:1, para formação do Azul da Prússia. Em seguida os eletrodos modificados pela técnica de litografia coloidal foram imersos durante 20 minutos na solução formada a fim de promover a entrada da solução nos “interstícios” das esferas, melhorando a formação das estruturas.

Foi utilizada a técnica de cronoamperometria para a formação do filme, onde se utilizou o potencial de $-0,1 \text{ V}$ durante 180 segundos. Após este processo, as esferas de PE foram imersas em THF para que fossem dissolvidas gerando estruturas no filme.

Utilizando o filme mesoporoso de AP como molde secundário, foi realizada a eletrodeposição de metais, como Au e Pt, no interior das cavidades moldadas no filme a fim de gerar estruturas metálicas (“spots”). Para tal, o eletrodo modificado com o filme mesoporoso de AP foi imerso em solução de Pt ou Au durante 15 minutos para promover a entrada da solução nas estruturas existente no filme. Em seguida, utilizando o método de cronoamperometria, foi realizada a eletrodeposição dos metais utilizando corrente contínua de $-30 \mu\text{A}$ durante 180 segundos. Após o processo de redução metálica, o filme de AP foi imerso em solução de KOH 1 mol L^{-1} (solúvel em meio básico) para promover a sua retirada restando somente os “spots” de metal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram produzidos eletrodos modificados com suspensões coloidais de 600 nm e $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro. A partir destas amostras foram realizadas varias imagens de AFM do substrato formado sobre o eletrodo de trabalho (carbono vítreo) juntamente com alguns estudos eletroquímicos.

4.1 FORMAÇÃO DO FILME MESOPOROSO METÁLICO

Para a formação dos filmes mesoporosos metálico, foi utilizada a suspensão coloidal de PE com $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro. A utilização de esferas de diâmetro relativamente grande está relacionada à possibilidade de aplicação em estudos no comportamento eletroquímico do

material obtido através do Microscópio eletroquímico de varredura (SECM). A Figura 3 mostra a imagem de AFM do filme metálico de Au produzido.

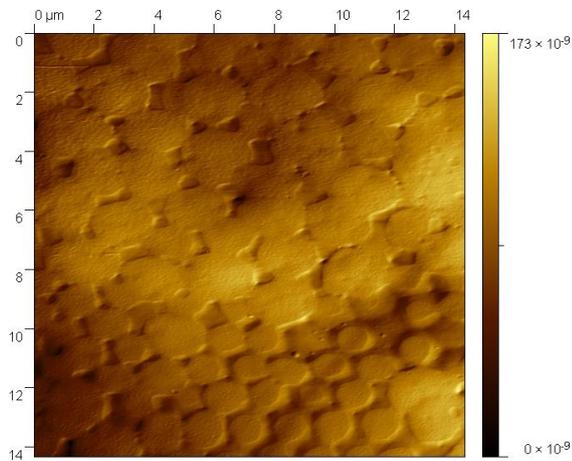


Figura 3: Imagem de AFM onde foi verificado a não formação das cavidades com aproximadamente $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro no filme de Au.

A partir da Figura 3 pode-se verificar que não ocorreu a formação dos moldes das esferas conforme se desejava obter, pois estas não foram dissolvidas corretamente (tempo de dissolução insuficiente, possivelmente). Provavelmente, a redução do Au possa ter ocorrido de forma atenuada devido ao curto período do procedimento experimental. Contudo, através da Figura 3, foi possível verificar o empacotamento das esferas de $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro.

Durante o processo de modificação, foram produzidos filmes mesoporosos de Pt utilizando PE de $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro para a mesma finalidade mencionada anteriormente. A Figura 4 mostra a micrografia em 3-D de AFM onde é possível verificar a formação de algumas estruturas moldadas com o PE.



Figura 4: Imagem em 3-D de AFM onde são verificadas a formação de algumas cavidades moldadas com PE de 1,1 μm em filme de Pt.

Com a ajuda do programa de tratamento de imagens do próprio equipamento, foi possível medir o diâmetro das cavidades formadas constatando que estas possuíam aproximadamente 1,1 μm de diâmetro. Outro ponto a ser destacado nesta análise é de que em algumas regiões do eletrodo não havia deposição de Pt conforme o esperado para a formação das estruturas mesoporosas, tal fato pode estar relacionado a não uniformidade da condutividade ao longo do eletrodo utilizado comprometendo assim a estruturação do filme.

4.2 FORMAÇÃO DO FILME MESOPOROSO DE PPy

No processo de formação do filme mesoporoso de PPy foi utilizada a técnica de cronoamperometria onde aplicou-se corrente de -20 μA durante 120 segundo. As esferas utilizadas na técnica de litografia coloidal para moldar o filme possuíam 600 nm de diâmetro. A Figura 5 mostra o perfil obtido no processo de formação do filme de PPy.

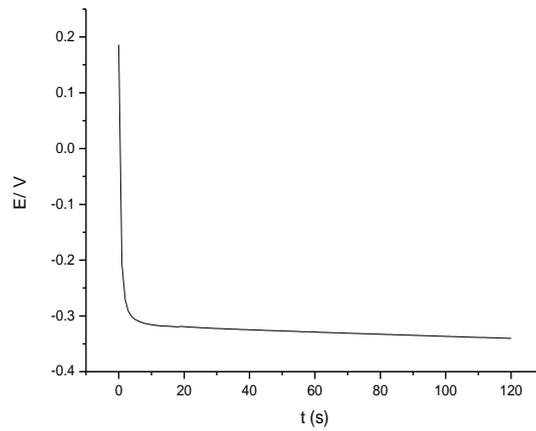


Figura 5: Cronoamperometria obtida no processo de formação do filme mesoporoso de PPy onde foi utilizada corrente de $-20\mu\text{A}$ durante 120 segundos.

Após a formação do filme mesoporoso pelo método eletroquímico, estudos morfológicos foram caracterizados por AFM. As Figuras 6 e 7 mostram a morfologia do filme de PPy, onde pode-se verificar a formação das cavidades moldadas com PE de 600 nm.

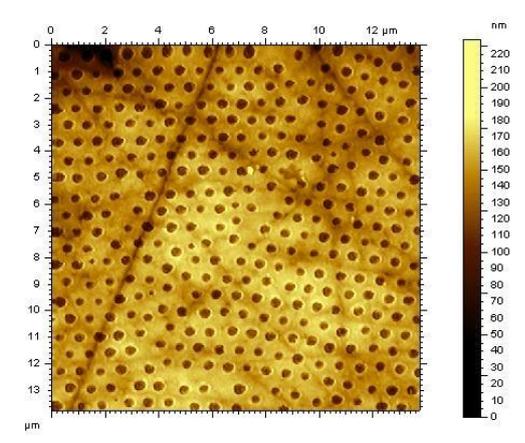


Figura 6: Imagem de AFM onde são verificadas as formações das estruturas moldadas com PE de 600 nm.

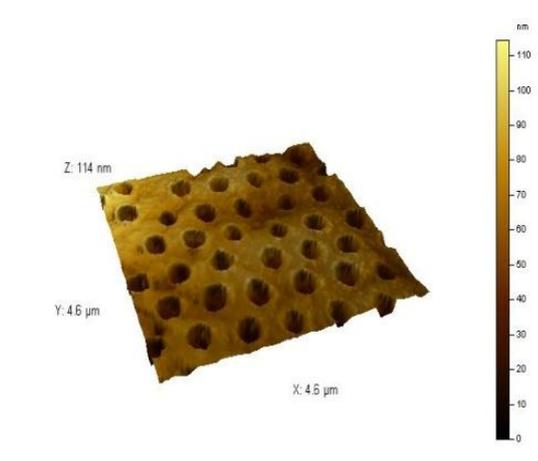


Figura 7: Imagem de AFM em 3-D onde são verificadas as estruturas moldadas com PE de 600 nm.

A partir dos resultados obtidos, foi cogitada a possibilidade de inserção de algum tipo de metal no polímero, como por exemplo, o Ru que possui propriedades capacitivas. Durante os estudos houveram tentativas de fabricar um filme de PPy com Ru, mas não foram obtidos resultados positivos.

Ao verificar a formação das cavidades de PE, foi levantada a possibilidade de produzir nanodepósitos de metais utilizando esse filme como molde secundário. Assim sendo, foram realizados experimentos utilizando Au e Pt para que estes fossem reduzidos no interior das cavidades. Infelizmente após o processo de redução não foi possível promover a retirada do PPy, pois este é um polímero de difícil remoção com solventes orgânicos. Outro método utilizado na tentativa de remoção do polímero para que restassem somente os nanodepósitos metálicos foi a queima do material em mufla. A temperatura utilizada para a retirada do polímero foi de 300° C, mas infelizmente, o PPy ainda se encontrava sobre a superfície do eletrodo, conforme verificado por microscopia de AFM.

4.3 FORMAÇÕES DO FILME DE AZUL DA PRÚSSIA E OS SPOTS DE AU.

Através dos resultados obtidos com o filme de PPy foram produzidos filmes mesoporosos de Azul da Prússia (AP). Para tal, o filme foi sintetizado utilizando o método galvanostático utilizando ddp de -0,1 V durante 120 segundos. As esferas utilizadas no preparo

da suspensão coloidal foram de 600 nm de diâmetro. A figura 8 mostra o perfil obtido no processo de formação do filme de AP.

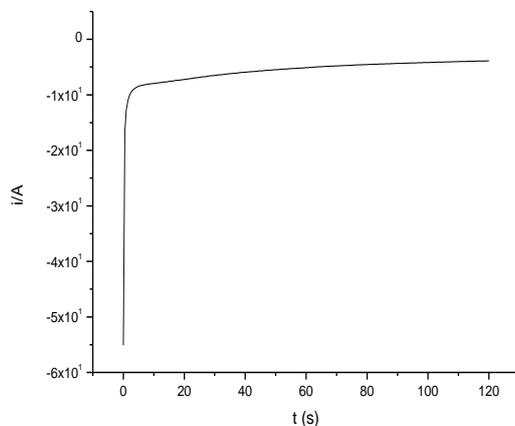


Figura 8: Cronoamperometria obtida no processo de formação do filme mesoporoso de AP onde foi utilizada ddp de $-0,1$ V durante 120 segundos sobre a máscara coloidal de esferas de PE de 600 nm.

Após o processo de formação do filme por galvanostática, o material foi submetido a análise por AFM, conforme foi verificado na Figura 9.

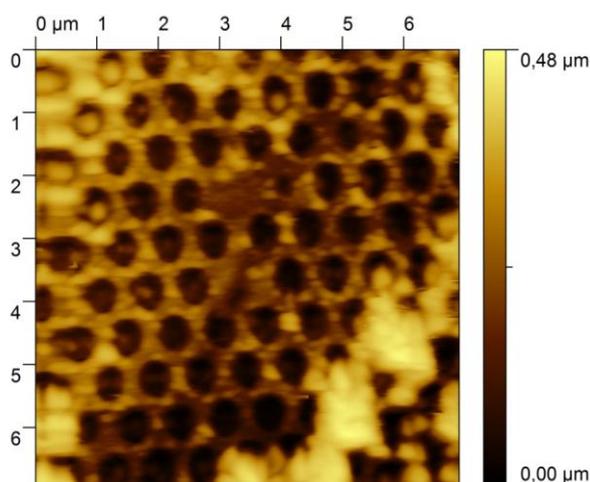


Figura 9: Imagem de AFM onde é verificada a formação de cavidades moldadas com PE de 600 nm de diâmetro em AP.

Constatada a formação das cavidades no filme de AP, o próximo passo realizado no trabalho foi o processo de deposição eletroquímica de metais no interior das mesmas, seguido da dissolução do AP onde foi utilizado solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme pode-se verificar na Figura 10.

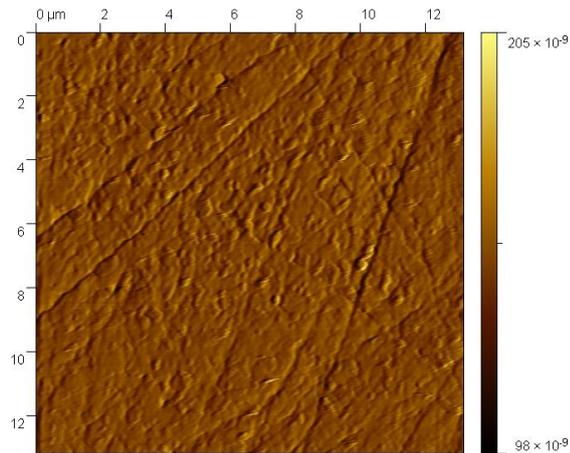


Figura 10: Imagem de AFM da formação dos spots de Au com 600 nm de diâmetro.

A partir da Figura 10 verificou-se que ocorreram formações de “spots” aleatórias ao longo do eletrodo de carbono vítreo. Tal fato pode estar relacionado ao curto período de eletrodeposição do metal, gerado um pequeno número de nanodépósitos. Outro fator que pode ser considerado neste resultado é a possibilidade das estruturas, próximas a superfície do eletrodo, ter sido comprometida durante o processo de formação do filme de AP e conseqüentemente, comprometendo a formação dos “spots” de Au. Além disso, podemos levantar a possibilidade de diferenças de condutividade em algumas regiões do eletrodo promovendo assim a formação de estruturas de Au em regiões esparsas no mesmo.

Após a verificação morfológica por AFM, o material foi submetido à análise de MEV conforme se verifica nas Figuras 11 e 12.

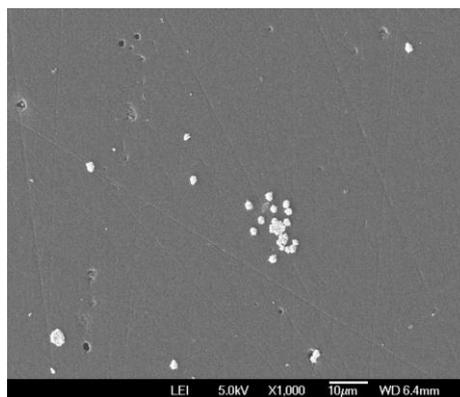


Figura 11: Micrografia de MEV onde são verificadas as formações de spots de Au com aproximadamente 600 nm de diâmetro.

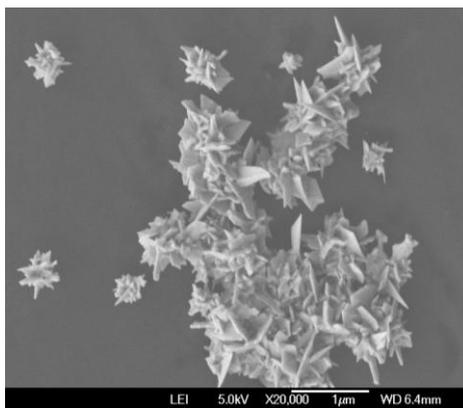


Figura 12: Imagem de MEV dos spots de Au em maior ampliação.

A partir das micrografias de MEV, foi verificada a formação de spots de Au de forma aleatória sobre o eletrodo. O resultado obtido pode estar relacionado o curto período de eletrodeposição aliado a formações de cavidades estruturadas espaçadas ao longo do eletrodo, gerando estruturas dispersas sobre o mesmo.

Ao realizar a ampliação da imagem sobre as estruturas de Au existentes sobre o eletrodo, pôde-se medir o tamanho das estruturas formadas; verificou-se que os spots presentes possuem aproximadamente 600 nm. Foi verificado a formação de aglomerados de estruturas de Au, tal fato pode estar relacionado a maior passagem de corrente em determinadas regiões do eletrodo gerando acúmulo de spots em algumas regiões e em outras estruturas esparsas e inexistentes.

Dessa forma, os resultados obtidos ao longo dos experimentos foram positivos, pois tal método possibilita a aplicação destes eletrodos contendo os spots metálicos para estudos em efeito SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) e SECM (Scanning Electrochemical Microscope).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pôde-se verificar que os métodos utilizados para a fabricação de eletrodos modificados com litografia coloidal geram resultados satisfatórios, na formação de filmes mesoporosos podendo ser aplicados na produção de supercapacitores, células a combustível, biossensores e catalisadores.

Durante o processo de secagem da suspensão das esferas, foi possível verificar que o método de secagem em ambiente saturado de água melhora o empacotamento das mesmas, pois estas adquirem melhor conformação estrutural. Juntamente com esse processo, foi possível verificar que o processo de tratamento térmico em estufa a 90°C por 45 minutos promove o aumento do empacotamento das esferas de PE, evitando assim o fenômeno de lixiviação das mesmas por meio da formação da rede hexagonal de esferas.

Outro fator verificado ao longo do trabalho foi que ao utilizar esferas de PE de diâmetro relativamente pequeno (100 nm) o empacotamento é prejudicado. Dessa forma, ao se trabalhar com esferas de 100 nm ou com menor diâmetro deve-se utilizar outro método de empacotamento, como o spin coating por exemplo.

6. REFERÊNCIAS

-
- ¹ S. Borschiver, M. J. O. C. Guimarães, T. N. dos Santos, F. C. da Silva, P. R. C. Brum. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, **2005**, 245.
 - ² H. E. Toma. *Quim. Nova, Suplemento*, 28, **2005**, 48.
 - ³ S.P. Ringer, K.R. Ratinac, *Microsc. Microanal.*, 10, **2004**, 324.
 - ⁴ J. Tey, I P.Wijaya, Z. Wang, W.Goh, A. Palaniappan, S. Mhaisalkar, I. Rodriguez, S. Dunham, J. Rogers. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94, **2009**, 013107
 - ⁵ P. Fiorito, S. Torresi. *Talanta* 62, **2004**, 649.
 - ⁶ C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. Tang, R. Haddon, Y. Yan. *Nano Letters* Vol 4, **2004**, 345.
 - ⁷ E. Steigerwalt, G. Deluga, D. Cliffl, C. Lukehart. *J. Phys. Chem. B*. 105, **2001**, 8097.
 - ⁸ H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, Q. Xin. *Electrochimica Acta* 52, **2007**, 6622.
 - ⁹ J. Lee, J. Lee, J. Han, T. Lim, Y. Sung, Y. Tak. *Electrochimica Acta* 53, **2008**, 3474.
 - ¹⁰ Y. Zheng, H. Ding, M. Zhang. *Thin Solid Films* 516, **2008**, 7381.
 - ¹¹ P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin. *Chem. Mater*, 11, **1999**, 2132.
 - ¹² D. L. J. Vossen, J. J. Penninkhof, A. van Blaaderen. *Langmuir*, 24, **2008**, 5967.
 - ¹³ A. Shipway, E. Katz, Willner, I. *ChemPhysChem*. 1, **2000**, 18.
 - ¹⁴ C. Haynes, P. Van Duyne. *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 5599.
 - ¹⁵ R. A. Zoppi, M. A. De Paoli. *Química Nova*, 16, **1993**, 560.
 - ¹⁶ T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers*, Second Edition, Ed. Marcel Dekker, **1998**, New York.

-
- ¹⁷ D. J. Maia, M.-A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, S. das Neves. *QUÍMICA NOVA*, 23, **2000**, 204.
- ¹⁸ A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Anais do 2o. Congresso Brasileiro de Polímeros*; São Paulo – SP, **1989**, 544.
- ¹⁹ G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao, A. J. Heeger. *Adv. Mater.*, 10, **1998**, 385.
- ²⁰ G. Heywang, F. Jonas. *Adv. Mater.*, 4, **1992**, 116.
- ²¹ T. Tamamura, O. Niwa. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60, 228, 544, *Apud Chem. Abstr.*, 104, **1985**, 187766k.
- ²² W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, M. -A. De Paoli. *Adv. Mater*, 10, **1998**, 60.
- ²³ H. S. Nalwa. Ed. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons, Chichester, **1997**.
- ²⁴ B. E. Conway. *J. Electrochem. Soc.*, 138, **1991**, 1539.
- ²⁵ C. J. Wung, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasad. *Polymer*, 34, **1993**, 1174.
- ²⁶ C. Hsueh, A. Brajter-Toth. *Anal. Chem*, 66, **1994**, 15.
- ²⁷ C. T. Hable, M. S. Wrighton,. *Langmuir*, 9, **1993**, 3284.
- ²⁸ S. Kivelson, A. J. Heeger. *Synth. Met*, 22, **1988**, 371.
- ²⁹ W. Fosong, T. Jinsong, W. Lixiang, Z. Hongfang, M. Zhishen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 160, **1988**, 175.
- ³⁰ B.-L. He, Y.-K. Zhou, W.-J. Zhou, B. Dong, H.-L. Li. *Materials Science and Engineering*, A 374, **2004**, 322.
- ³¹ X. Liu, T. Osaka, *Electronics* 4, **1998**, 54.
- ³² J.P Zheng, J. Huang, T.R. Jow. *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 2026.
- ³³ M. Ferreira, P. A. Fiorito, O. N. Oliveira Junior, S. I. C. Torresi. *Biosensors & Bioelectronics*, 19, **2004**, 1611.
- ³⁴ I. Yi, J. Kim, Y. J. Choi, C. J. Kang, Y. Kim. *Microelectronic Engeneering* , 83, **2006**, 1594.
- ³⁵ D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff, *J. Phys. Chem.* 85, **1981**, 1225.
- ³⁶ I. L. de Mattos, L. Gorton, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 2, **2001**, 200.

Santo André, 08 de Novembro de 2010

Roseli Hiromi Sato

Pablo Alejandro Fiorito