

Prussian Blue/Ruthenium Purple/Carbon Nanotubes thin films: synthesis and characterization.

Ariane Schmidt¹ (IC), Samantha Husmann¹ (PG)¹, Aldo J. G. Zarbin^{1*} (PQ).

*aldozarbin@ufpr.br

¹ Grupo de Química de Materiais (GQM), Dpto de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba, PR

Palavras Chave: Prussian blue, Ruthenium purple, carbon nanotubes

Abstract

Thin films of carbon nanotubes and Prussian blue/Ruthenium purple are synthesized with two different routes and characterized by SEM, UV-Vis, Raman Spectroscopy and cyclic voltammetry.

Introdução

O azul da Prússia (AP) é um composto amplamente estudado devido às suas propriedades eletroquímicas e sua estrutura porosa, que permite a acomodação de pequenas moléculas, sendo aplicado como sensor de peróxido de hidrogênio, baterias, dispositivos eletrocromáticos, entre outros. Este material possui duas restrições: (i) uso em pHs neutros; (ii) baixa estabilidade eletroquímica¹. Alguns análogos do azul da Prússia apresentam algumas vantagens, como o hexacianorutenato de ferro (III), conhecido como Púrpura de Rutênio (PR), que apresenta excelentes propriedades catalíticas e devido às suas propriedades eletroquímicas diferenciadas, pode ser utilizado em diferentes eletrólitos de suporte². Quanto à estabilidade, apresenta o mesmo comportamento que o AP, tornando assim interessante a formação de compósitos com os nanotubos de carbono (NTC), que devido às suas ótimas propriedades mecânicas e elétricas, são promissores para a melhora da estabilidade destes materiais³.

No nosso grupo de pesquisa foi desenvolvida uma nova rota de preparação de compósitos entre NTC e AP e análogos, que consiste em uma reação eletroquímica heterogênea entre espécies de Fe presentes nas cavidades dos NTC e íons ferricianeto presentes em solução. Esta rota já foi adaptada para a síntese do PR⁴. Neste trabalho, será utilizada a mesma rota, utilizando a mistura entre o AP e PR, por dois diferentes métodos.

Resultados e Discussão

Os filmes de NTC foram obtidos através da interface líquido-líquido desenvolvido em nosso grupo de pesquisa⁵. Para a formação do compósito, a síntese foi feita por voltametria cíclica e se deu por duas frentes: realizando a síntese do filme de NTC em uma solução contendo os precursores $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ e $K_4[Ru^{II}(CN)_6]$, sendo variada a proporção entre os reagentes (1ª metodologia), e fazendo a imersão do eletrodo nas soluções em celas separadas,

realizando 10 ciclos em cada solução até completar 100 ciclos (2ª metodologia). Foi realizada a caracterização de todas as amostras preparadas por ambas metodologias, por UV-Vis, espectroscopia Raman, MEV, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e voltametria cíclica. Nos filmes da 1ª metodologia foi verificada a influência da proporção dos precursores no material final, sendo observado um comportamento típico do azul da Prússia quando os íons ferricianeto estão em proporções de 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, enquanto o precursor do PR se manteve em 1,0 mmol L⁻¹. Já em proporções de 0,02 mmol L⁻¹ a 0,06 mmol L⁻¹ de $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$, o comportamento se assemelha ao PR, porém é verificado o par redox em 0,8 V na voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L⁻¹, que é característico do AP, comprovando a formação da mistura, que também foi comprovado por espectroscopia Raman e difração de raios X. Os eletrodos apresentam coloração roxa ou azul, dependendo da concentração dos precursores. Na 2ª metodologia, a proporção dos precursores foi mantida em 1:1 (mmol L⁻¹) e apresentou comportamento semelhante ao da 1ª metodologia nestas proporções.

Conclusões

Filmes finos de NTC foram sintetizados pelo método interfacial e modificados eletroquimicamente, formando o compósito NTC/AP-PR, por duas rotas diferentes.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCT-Nanocarbono, NENNAM (Pronex F. Araucária/CNPq).

¹ Karyakin, A.A., *Electroanalysis*. **2001**, 13, 813.

² Abe, T. Et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2001**, 510, 35.

³ Nossol, E.; Zarbin, A.J., *Adv. Chem. Mater.* **2009**, 19, 3980.

⁴ Husmann, S.; Zarbin, A.J.G., *Dalton Trans.* **2015**

⁵ Salvatierra, R.V.; Oliveira, M.M.; Zarbin, A.J.G., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 5222.