

# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

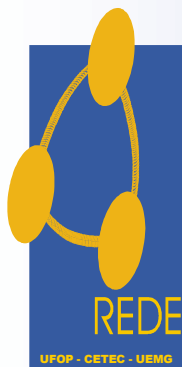
UFOP – UEMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO



RENATA DUARTE MENEZES ROCHA

Preparação e caracterização de filmes híbridos de hexaniobato de Potássio/Polianilina preparados pela técnica de montagem layer by layer



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

RENATA DUARTE MENEZES ROCHA

Preparação e caracterização de filmes híbridos de hexaniobato de Potássio/Polianilina preparados pela técnica de montagem layer by layer

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais Lato Sensu da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Co orientador: Professora Dra. Elidia Maria Guerra

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

R672p Rocha, Renata Duarte Menezes.  
Preparação e Caracterização de Filmes Híbridos de Hexaniobato de Potássio/Polianilina Preparados Pela Técnica Montagem Layer by Layer. [manuscrito] / Renata Duarte Menezes Rocha. - 2022.  
27 f.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianch.  
Coorientadora: Profa. Dra. Elidia Maria Guerra.  
Produção Científica (Especialização). Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

1. Compostos orgânicos - Hexaniobato de Potássio. 2. Polímeros condutores. 3. Layer by Layer (LBL). I. Bianch, Rodrigo Fernando. II. Guerra, Elidia Maria. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 620.1

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Renata Duarte Menezes Rocha**

### **Preparação e caracterização de filmes híbridos de hexaniobato de potássio/polianilina preparados pela técnica montagem layer by layer**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Materiais

Aprovada em 24 de fevereiro de 2022.

#### Membros da banca

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto  
Profª Drª Elídia Maria Guerra - Universidade Federal de São João del Rei  
Engª Drª Luanna Silveira Parreira - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração  
Eng. Dr. Robson de Souza Monteiro - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

O Prof. Gilberto Henrique Tavares Álvares da Silva, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 17/03/2022



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto Henrique Tavares Alvares da Silva, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/03/2022, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0294683** e o código CRC **24185206**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pela oportunidade e suporte oferecido para a realização deste trabalho.

Agradeço também aos colegas Alexandre Alberto da Silva e Mariana Beatriz dos Reis Silva, pela colaboração e grande companheirismo, na execução dos testes em bancada e nas análises dos materiais obtidos.

À Katrium pela amostra de Carbonato de Potássio cedida para elaboração dos testes laboratoriais.

Ao meu orientador, Rodrigo Bianchi, e à Co-orientadora Elidia Guerra pelo ensinamento, incentivo e dedicação de seus escassos tempos ao meu projeto de pesquisa e pelas preciosas colaborações técnicas.

Aos meus pais Jose Wilson e Wilma, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido, condições para me tornar o profissional que sou;

Aos meus irmãos Claudia, Glaucia, Andreia e Guilherme por nunca me deixarem desistir, mesmo quando tudo se tornou tão pesado;

E por fim, ao meu marido Leonardo, pela compreensão e apoio nos momentos em que este trabalho me exigiu grande esforço e dedicação.

## RESUMO

*O interesse em novos materiais de filmes finos semicondutores vem aumentando consideravelmente em vista a atender as necessidades de sistemas híbridos integrados atuais. Como exemplo, tem -se os filmes poliméricos com camadas de hexaniobato de potássio/polianilina que são compósitos reconhecidos por suas propriedades eletrônicas/eletrocrômicas, de vasta aplicação e por serem ambientalmente corretos.*

*A produção de filmes híbridos de hexaniobato de potássio na forma de Nanotubos e polianilina preparados por uma técnica simples, layer by layer, viabilizam a possibilidade de fabricação de dispositivos eletrônicos ultrafinos de baixo custo e alta qualidade. Os filmes são constituídos pelas nanoestruturas de hexaniobato contendo a polianilina adsorvida sobre suas superfícies. Os filmes híbridos Hexaniobato/PANI apresentam caráter multicolorido (variação de cor em 440 e 800 nm) e alta capacidade de armazenamento de carga tornando este material muito interessante para desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos para aplicações nos mais variados sistemas eletrônicos, como exemplo – sensores de detecção de gases químicos e/ou também em baterias recarregáveis.*

**Palavras-chave:** dispositivo eletrônico polimérico, hexaniobato de potássio, polianilina, nióbio, nanocompósito, filmes finos, *layer by layer*

## ABSTRACT

*Interest in new semiconductor thin-film materials has increased considerably in order to meet the needs of today's integrated hybrid systems. As an example, there are polymeric films with layers of potassium hexaniobate/polyaniline, which are composites recognized for their electronic/electrochromic properties, wide application and for being environmentally friendly.*

*The production of hybrid films of potassium hexaniobate in the form of Nanotubes and polyaniline prepared by a simple technique, layer by layer, enables the possibility of manufacturing low-cost, high-quality ultrathin electronic devices. The films are constituted by hexaniobate nanostructures containing the polyaniline adsorbed on their surfaces. hexaniobate/PANI hybrid films have a multicolored character (color variation at 440 and 800 nm) and high charge storage capacity, making this material very interesting for the development of electrochromic devices for applications in the most varied electronic systems, for example – chemical gas detection and/or recharge batteries.*

Key words: polymeric electronic device, potassium hexaniobate, polyaniline,, niobium, ,nanocomposites, layer by layer

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVO.....	10
3	MATÉRIAS E MÉTODOS.....	11
	3.1 PREPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE HEXANIÓBATO.....	11
	3.2 PREPARAÇÃO DO HEXANIÓBATO NA CBMM.....	12
4	MONTAGEM DOS FILMES FINOS.....	15
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
	5.1 NANOTUBOS DE HEXANIÓBATO ESFOLIADO.....	17
	5.2 FILME HÍBRIDO HEXANIÓBATO/PANI .....	18
6	CONCLUSÃO .....	25
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	26



## LISTAS DE FIGURAS

Figura 01 - Amostra de Hexaniobato denominada produzida na CBMM .....	13
Figura 02 - Análise Semiquantitativa EDS da Amostra de Hexaniobato.....	14
Figura 03 - Difratoograma da Amostra de Hexaniobato <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Figura 04 - Análise de MEV na Mag (1.000x) da amostra de Hexaniobato .....	14
Figura 05 - Representação esquemática da preparação de bicamadas de PANI/hexaniobato preparados pela repetição por 15 vezes em sequência de etapas.....	15
Figura 6 - Espectro na região Uv_Vis da dispersão coloidal de hexaniobato esfoliado, hexaniobato esfoliado e diluído, e solução aquosa TBAOH .....	16
Figura 07 - Imagens de MEV das amostras hexaniobato de Potássio esfoliadas com Hidróxido de tetrabutilamônio (NbO_TBA) obtidas a partir de dispersões em pH 7.....	17
Figura 08 - Imagens de MEV, obtidas por elétrons secundários (SEI), sendo: A) Nanocrolls de hexaniobato, B) Filme PNB_LbL (HCl1M).....	19
Figura 09 - Espectro na região Uv-Vis do filme híbrido PNB=LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas depositadas.....	20
Figura 10 - Absorbância em 980 nm do filme PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas depositadas PANI/hexaniobato.....	20
Figura 11 - Espectro na região do Uv_Vis do filme híbrido PNB-LbL (HCl1M) e do filme nanocrolls de hexaniobato (NbONscast) em função da variação de absorbância.....	22
Figura 12 - Espectro na região do Uv_Vis do filme híbrido PNB-LbL (HCl1M) e C) do filme nanocrolls de hexaniobato (NbONsc-cast) em diferentes potenciais aplicados (Ag/Ag <sup>+</sup> ). Solução eletrônica de LiClO <sub>4</sub> 0,5mol L <sup>-1</sup> em PC.....	23
Figura 13 - Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos dos filmes PNB-LbL (HCl1M) e filme <i>nanocrolls</i> de hexaniobato (NbONsc-cast) em diferentes potenciais aplicados (Ag/Ag <sup>+</sup> ). Solução eletrônica de LiClO <sub>4</sub> 0,5mol L <sup>-1</sup> em PC na velocidade de varredura 50mVs <sup>-1</sup> .....	24

## LISTAS ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CV	Voltametria Cíclica
et al.	E outros (et alii)
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DMA	Dimetilacetamida
DRX	Difratograma de raios X
EDS	Análise de semiquantificação química
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
IR	Espectroscopia no infravermelho
LbL	<i>Layer by Layer</i>
NbONsc-cast.	Filme de hexaniobato de Potássio preparado pela técnica casting
NbOTBA	Hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutylamônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PANI	Polianilina
PC	Carbonato de propileno
PNb-LbL(HCl1M)	Material híbrido preparado pela montagem <i>layer by layer</i> utilizando solução de lavagem de ácido clorídrico $1\text{molL}^{-1}$
TBAOH	Hidróxido de tetrabutylamônio
TBA+	cátion tetrabutylamônio
UV-Vis-NIR	Espectrometria de absorção na região ultravioleta-visível-infravermelho próximo

## 1. INTRODUÇÃO

O Nióbio é um metal de transição, descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett. Mas foi em meados do século XX que esse elemento começou a ganhar maior relevância, por ser capaz de transformar as propriedades de outros materiais. <sup>[3]</sup> A tecnologia do nióbio tem hoje inúmeras aplicações, sendo de grande importância a sua aplicação na fabricação de aços microligados amplamente utilizados nos aços usados na indústria automobilística, nos aços estruturais, nas turbinas de avião, nos aparelhos de ressonância magnética, marcapassos, sondas espaciais, foguetes, tubulações de gás, e em componentes eletrônicos e baterias. <sup>[4]</sup>

As características do nióbio, como alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, ductilidade e alta resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste, conferem ao metal a capacidade de melhorar as propriedades de materiais, tornando-os mais leves e eficientes. <sup>[3]</sup>

Em função disso, hoje o nióbio é utilizado em diversos setores, com importantes aplicações tecnológicas. Segmentos como os de mobilidade urbana, infraestrutura, distribuição e geração de energia de fontes renováveis vêm utilizando a tecnologia do nióbio para transformar a maneira como lidamos com o planeta, promovendo cada vez mais inovação e sustentabilidade. <sup>[4]</sup>

A principal aplicação do Nb está na metalurgia dos metais ferrosos. Cerca de 75 % da produção mundial de Nióbio é utilizada pela indústria do aço para a fabricação de uma variedade de ligas de aço contendo pequenas quantidades de outros metais (Aços microligados e aços de baixa liga) para melhorar a resistência à corrosão, resistência à tração, tenacidade e outras propriedades. De forma geral, o nióbio atua como refinador de grãos e endurecedor em aços de alta resistência e baixa liga, simultaneamente melhorando a resistência mecânica, resistência à altas temperaturas, tenacidade e resistência à corrosão. Estes aços são utilizados em dutos, indústria de transportes e aplicações estruturais. <sup>[4]</sup>

As ligas contendo nióbio são também utilizadas na fabricação de ímãs supercondutores aplicados em imageamento por ressonância magnética e instrumentos de ressonância magnética nuclear, como os aceleradores de partículas. Como aplicações recentes, é possível ainda destacar o uso do ácido nióbico que atua como um catalisador na conversão de óleo de palma em biodiesel, na fabricação de óxidos de titânio e nióbio para baterias recarregáveis de lítio e ainda em filmes de óxidos de nióbio para células solares <sup>[3]</sup>, dentre os quais se destacam

a utilização de hexaniobatos lamelares para utilização em sensores de filmes finos em função de sua estabilidade química em meio ácido ou alcalino, caráter semicondutor e fotossensibilidade, [5].

O interesse em novos materiais de filmes finos semicondutores vem aumentando consideravelmente para atender as necessidades de sistemas integrados atuais. [6] Como exemplo, tem-se os filmes poliméricos com camadas de hexaniobato de potássio que são hoje reconhecidos como os materiais multifuncionais mais promissores devido às suas propriedades eletrônicas/eletrocromáticas, grande variedade de aplicações e por serem ambientalmente corretos [6]. Dispositivos eletrônicos poliméricos, fabricados a partir de técnicas de deposição por filmes finos, vêm sendo amplamente estudados. Materiais híbridos de polianilina e *nanocrolls* de hexaniobato são preparados pela técnica de montagem *layer by layer*, método simples e de baixo custo, que consiste na deposição alternada de polieletrólitos de cargas opostas sobre um substrato sólido. Com esta técnica é possível obter o controle das espessuras dos filmes preparados através do número de bicamadas depositadas com vantagens que permitem a interpenetração entre as camadas de policátion e poliânion, possibilitando fortes interações entre os componentes do material híbrido, resultando em mudanças estruturais com propriedades eletrocromáticas superiores quando comparadas a eletrodos contendo apenas polianilina ou hexaniobato-[1, 6]

Além das vantagens relacionadas à técnica de deposição, a utilização do hexaniobato em dispositivos eletrônicos poliméricos provoca coloração interessante e alta capacidade de armazenamento de carga quando reduzido eletroquimicamente. Essas características indicam que estes dispositivos poliméricos podem ser utilizados com vantagens aos dispositivos eletrocromáticos encontrados atualmente no mercado  $WO_3$ . [1]

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho traz como grande desafio a revisão de artigos e a produção em laboratório da matéria-prima à base de nióbio, como o hexaniobato de potássio, com perfil lamelar para servir como componente no compósito contendo polianilina e *nanocrolls* de hexaniobato, através da montagem *layer by layer* para filmes finos.

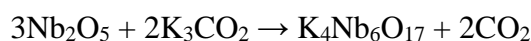
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO NANOCROLLS DE HEXANIOBATO DE POTÁSSIO

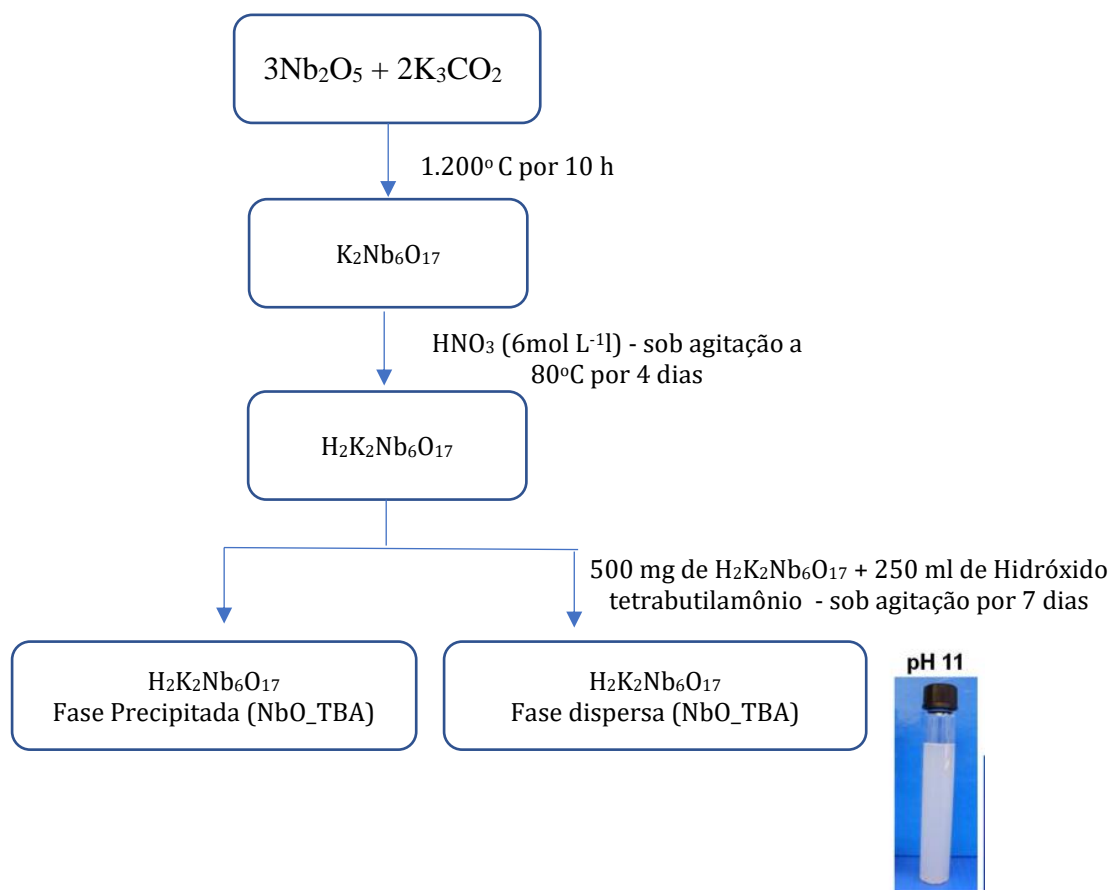
O hexaniobato de potássio ( $K_4Nb_6O_{17}$ ) foi sintetizado através da calcinação de uma mistura estequiométrica de  $Nb_2O_5$  (16,18g) e  $K_2CO_3$  (5,6g) a  $1100^\circ C$  em duas etapas de 5 horas cada em cadinho cerâmico. <sup>[1]</sup>

Os reagentes foram misturados com ajuda de um almofariz, não houve controle da etapa de resfriamento ocorrida entre as duas etapas de calcinação. <sup>[1]</sup>

A reação estequiométrica para produção do hexaniobato de potássio é descrita a seguir:



A protonação seguida da esfoliação do hexaniobato de potássio produzido está descrita através do fluxograma abaixo: <sup>[1]</sup>



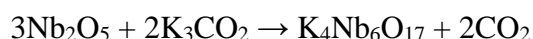
A esfoliação do hexaniobato ácido com solução de hidróxido de tetrabutílamônio (TBAOH) foi realizada seguindo procedimento descrito por Shiguihara *et al.* (2010), cerca e 500 mg de  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  foram suspensos em 250 ml de solução de TBAOH de concentração  $3,3 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$ . A suspensão foi mantida sob agitação por 7 dias e, posteriormente mantida em repouso por 1 dia, a dispersão coloidal contendo hexaniobato esfoliado formada foi cuidadosamente separada do sólido depositado utilizando-se uma pipeta. <sup>[1]</sup>

Seguindo Shiguihara *et all* (2010), o sólido depositado é composto por  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  precursor e o processo de intercalação do  $\text{TBA}^+$  não ocorre em extensão significativa. Portanto, a partir da massa do sólido depositado, após processo de lavagem e secagem, foi possível estimar a concentração de hexaniobato esfoliado na dispersão coloidal. Os valores obtidos foram de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ . Os pHs das dispersões obtidas variaram entre 11 e 12.

### **3.2 RESULTADOS PRELIMINARES – OBTENÇÃO DO HEXANIOBATO LAMELAR NA CBMM**

Testes preliminares para sintetização e caracterização do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  foram realizados no laboratório da CBMM, seguindo procedimento descrito por Hanoshiro (2013).

Uma mistura de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , em proporções estequiométricas, a  $1100^\circ \text{ C}$  em cadinho cerâmico em duas etapas de 5 horas cada. Os reagentes foram misturados em um almofariz, e a etapa de resfriamento não foi controlada e entre as duas etapas de calcinação foi realizada uma amostragem. Os sólidos obtidos foram divididos e uma porção foi lavada com água deionizada e seco em um dessecador sob vácuo. As caracterizações dos materiais foram feitas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura.



A amostra gerada neste processo mostrada na Figura 1 foi denominada de OG-T.01.2 Lav e analisada quanto a sua semiquantificação EDS, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.



Figura 1 - Amostra de Hexaniobato denominada produzida na CBMM

Para identificação de fase, semiquantificação química (EDS) e micrografias utilizou-se a técnica de difração de raios X, equipamento D8 Advance da marca Bruker.

A presença de Al e Si na análise por EDS, Figura 2, caracteriza-se pelo ataque ao cadinho refratário utilizado para calcinação da amostra.

Para caracterização do MEV, utilizou-se o equipamento Quanta-450 marca FEI. Amostras foram depositadas sobre uma porção de pasta de carbono.

Todos estes experimentos e ensaios foram realizados nas instalações da CBMM, em Araxá MG.

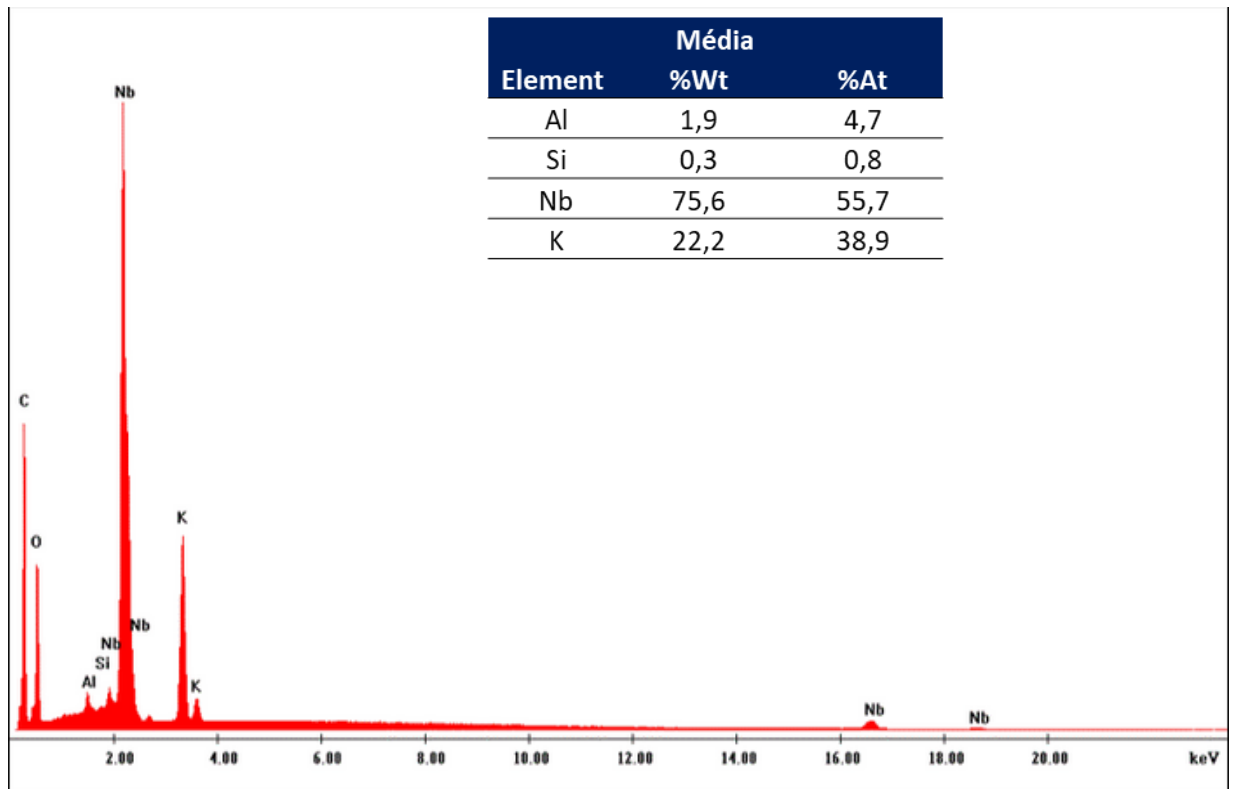


Figura 2 - Análise Semi-quantitativa EDS da Amostra de Hexaniobato.

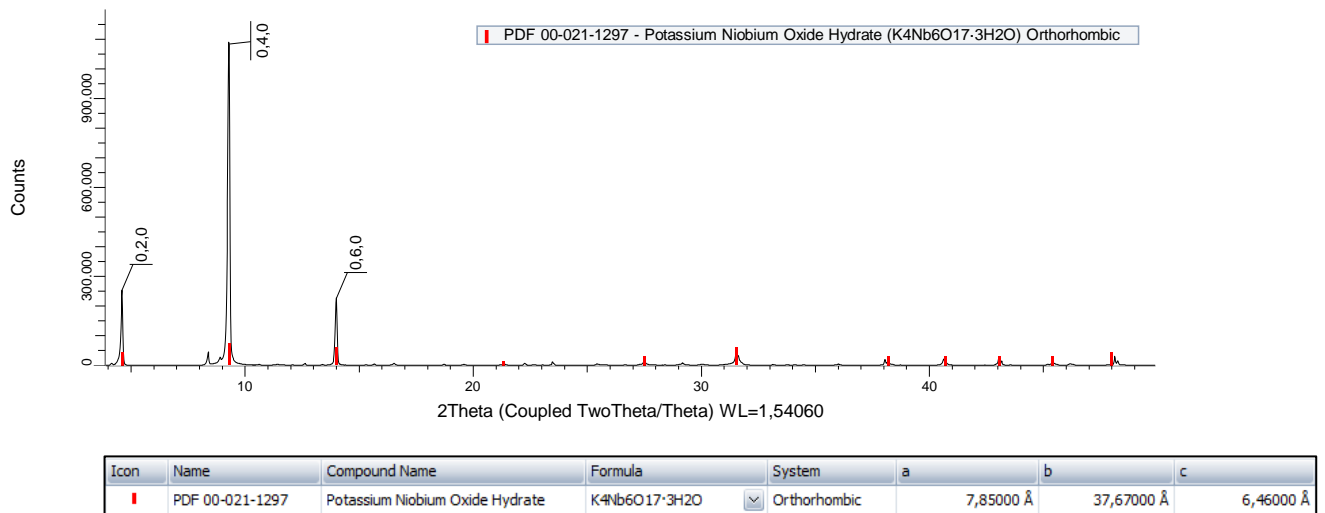


Figura 3 -Difratograma da Amostra de Hexaniobato.



O  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  foi obtido com pureza de fase. Todos os picos de difração que apareceram no difratograma mostrado na Figura 3, podem ser atribuídos como pertencentes à fase lamelar.

Os picos estreitos e intensos sugerem tratar-se de um material com alta cristalinidade. O valor de índice Miller (hkl)  $040$  de  $9,4\text{Å}$  é compatível com o valor reportado para a fase que contém três moléculas de água de hidratação. [8]

Também pela base de dados do difratômetro – figura 03, percebe-se que o material encontra-se na fase ortorrômbica com valores unitários  $a = 7,85\text{ Å}$ ,  $b = 37,67\text{ Å}$  e  $c = 6,46\text{ Å}$

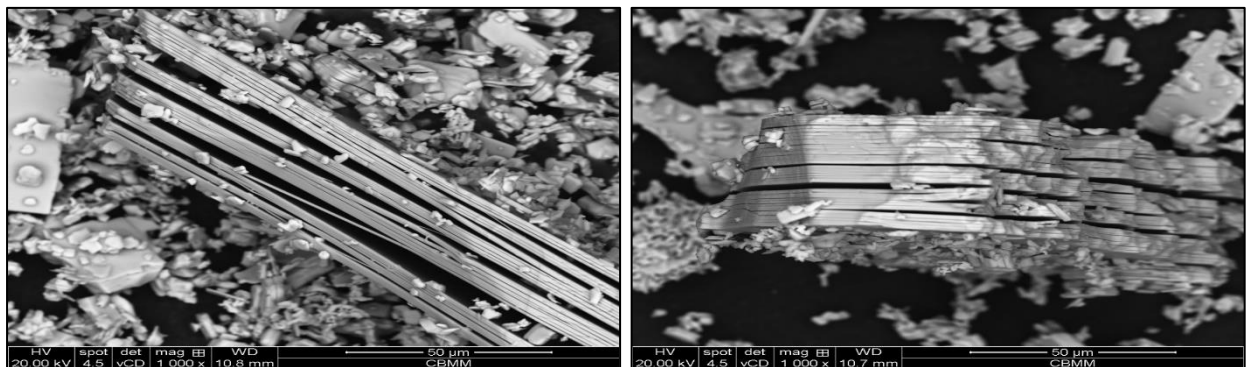


Figura 4 - Análise de MEV na Mag (1.000x) da amostra de Hexaniobato

A Figura 4 apresenta imagem de MEV com aumento de 1000x, e é apresentada lateralmente para mostrar em perfeito ângulo a formação de camadas. Nesta imagem, é possível verificar que o hexaniobato formado apresenta cristais bem definidos com um formato de placas e plano de fraturas bem definido, característico de materiais lamelares.

#### 4. MONTAGEM DOS FILMES FINOS

A montagem dos filmes pela técnica LbL utilizadispersão de polieletrólitos de cargas opostas, e foram utilizadas as dispersões de *Nanocrolls* de hexaniobato (poliânions), obtida pela esfoliação com TBAOH (tetrabutylamônio), e de PANI em água/ DMA (Dimetilacetamida) em pH 2,5 (polications) [1]

A deposição de cada bicamada de PANI/hexaniobato foi realizada seguindo o esquema da Figura 5:

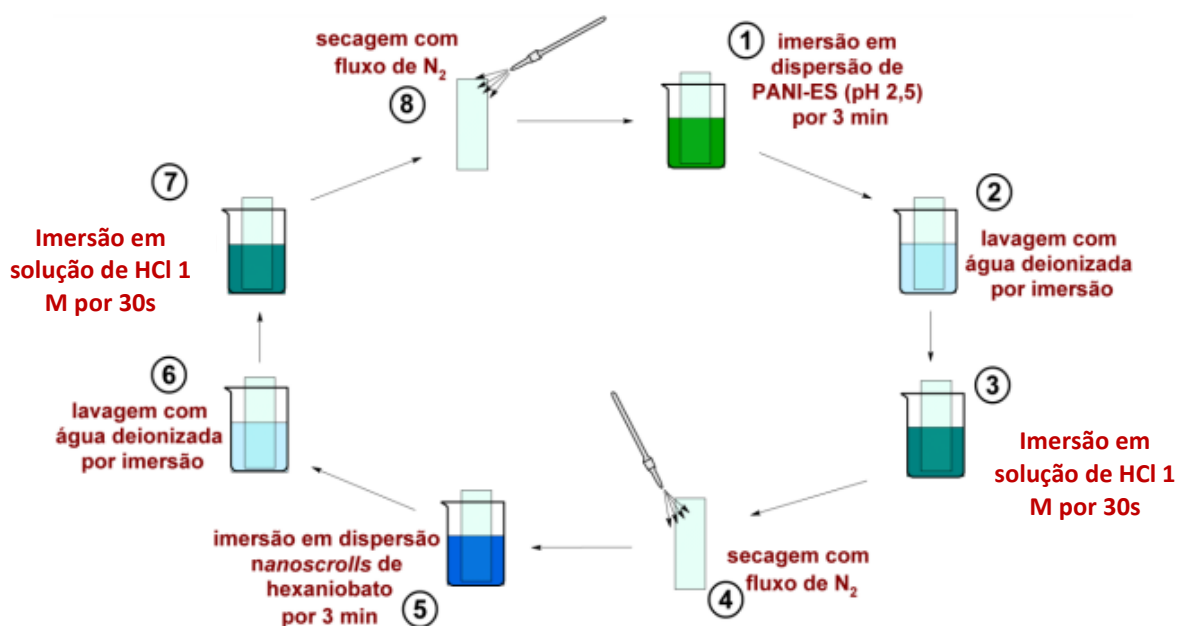


Figura 5 - Representação esquemática da preparação de bicamadas de PANI/hexaniobato preparados pela repetição por 15 vezes em sequência de etapas.

O substrato de vidro (2,5cm x 1cm) foi preparado conforme descrito por Izumi *et. all*, 2007. Os substratos foram imersos em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7/3v/v) durante 1 hora e lavados extensivamente com água deionizada. Em seguida, foram imersos em solução NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (5/1/1) e lavados novamente em água.

Substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), também foram empregados para montagem dos filmes híbridos (2,5 cm x 1 cm) e foram utilizados sem tratamento prévio. [1].

Os Filmes híbridos preparados foram chamados de PNb\_LbL (HCl1M).<sup>[1]</sup>

Os Filmes de *Nanocrolls* de Hexaniobato foram preparados pela técnica de *casting* e foram utilizados para comparação, os quais foram chamados de NbONsc-cast. <sup>[1]</sup>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 NANOCROLLS DE HEXANIOBATO ESFOLIADO

As análises de DRX e MEV nas Figuras 3 e 4, indicam que o processo de obtenção de Hexaniobato lamelar é possível e consistente, e foi reproduzido conforme apresentado.

A Figura 6 apresenta o espectro Uv-Vis da dispersão coloidal aquosa de NbO (TBA). Para comparação, são apresentados também os espectros de soluções aquosas de TBAOH em concentrações próximas às estimadas para este esfoliante na concentração de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Pode-se observar na Figura 6 que os espectros das dispersões apresentam absorção altíssima em comprimento de onda 350 nm, enquanto que a solução do esfoliante TBAOH apresenta fraca absorção abaixo de 300nm. O espectro da dispersão de NbO(TBA) pode ser melhor observado após diluição 1/10 com água deionizada e apresentam bandas finas com máximo de 224 nm e ombros em 258 nm. Considerando que o esfoliante não apresenta absorção nesta região, as bandas intensas podem ser associadas as partículas de hexaniobato esfoliado. <sup>[1]</sup>

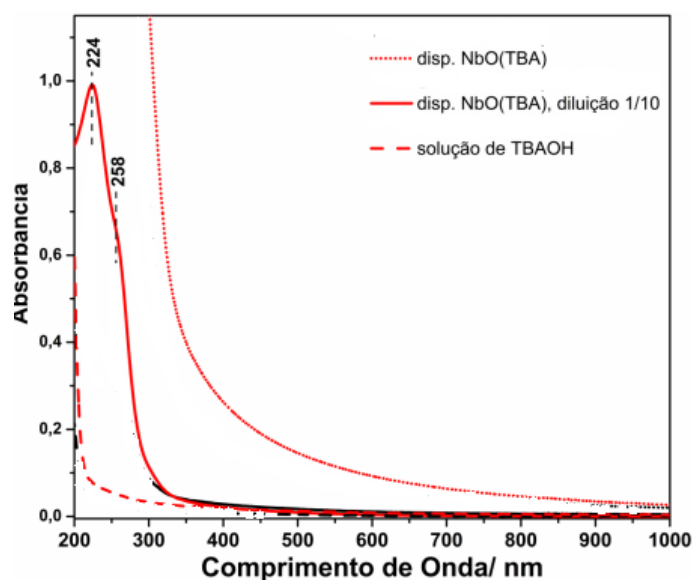


Figura 6: Espectro na região Uv\_Vis da dispersão coloidal de hexaniobato esfoliado, hexaniobato esfoliado e diluído, e solução aquosa TBAOH

Resultados de microscopia de varredura mostram que a esfoliação com hidróxido de tetrabutilamônio resulta em nanopartículas com formato tubular, denominadas *nanocrolls* resultantes de enrolamento das lamelas do hexaniobato.

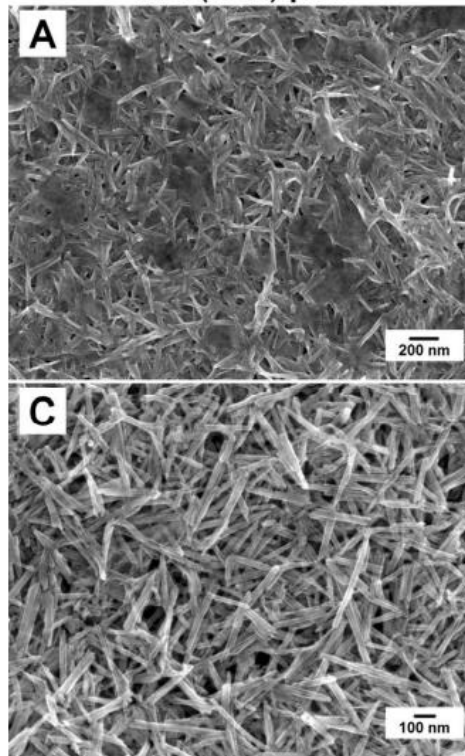


Figura 7 - Imagens de MEV das amostras hexaniobato de Potássio esfoliadas com Hidróxido de tetrabutilamônio (NbO\_TBA) obtidas a partir de dispersões em pH 7.

Para confirmar a presença das nanoestruturas de hexaniobato nos filmes híbridos, na literatura foi reportado por Hanoshiro 2013, a utilização de imagens dos filmes PNb-Lbl (HCl1M) e foi comparado com imagens de *nanocrolls* de hexaniobato. Além disso, a caracterização morfológica do filme foi detalhada por imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados (BEI), conforme apresentado na Figura 7.

## 5.2 FILME HIBRIDO HEXANIOBATO/PANI

A imagem convencional de MEV dos *Nanocrolls* e hexaniobato apresentada na Figura 8, obtida por elétrons secundários mostram partículas de formato tubular com alta razão de aspecto. A comparação das imagens convencionais de MEV de *nanocrolls* de hexaniobato e do

filme fino PNB-Lbl (HCl1M), mostram que o filme fino híbrido apresenta nanopartículas de com maior rugosidade. Esta maior rugosidade no filme híbrido, pode ser associada à presença de polianilina adsorvida sobre as nanopartículas do componente inorgânico, compondo assim o material híbrido nanoestruturado.

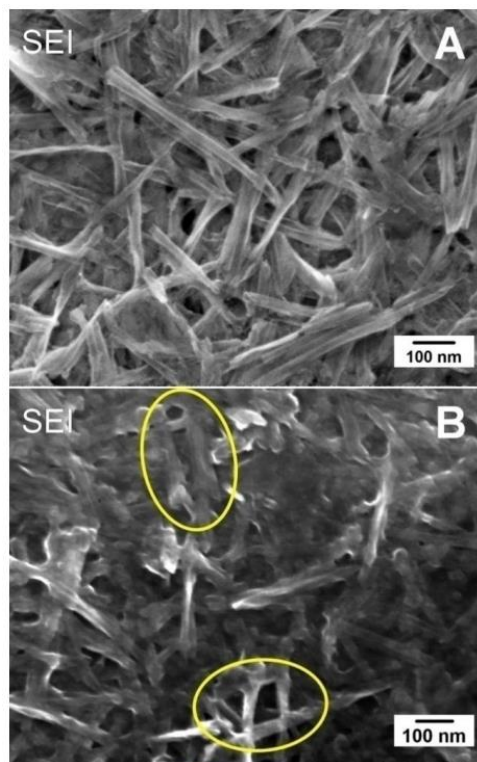


Figura 8 - Imagens MEV, obtidas por elétrons secundários (SEI) sendo: A) *Nanocrolls* de hexaniobato, B) Filme PNB\_LbL (HCl1M)

A Figura 09 apresenta os espectros na região Uv-vis dos filmes híbridos preparados PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas depositadas. Observa-se bandas largas com máximos na região do NIR, que sofrem aumento gradual de intensidade em função do número de bicamadas depositadas. Estas bandas podem ser atribuídas aos seguimentos polarônicos da PANI e indicam a presença de polímero tomado nos filmes híbridos.<sup>[2;9]</sup>

Observa-se que o espectro do PNB-LbL(HCl1M) uma banda de absorção bem larga chegando a região do NIR, que pode ser atribuída a seguimentos polarônicos com alta deslocalização eletrônica (carregadores de cargas livres), resultantes da dopagem secundária da PANI.<sup>[2;9]</sup>, além disso, observa-se que o máximo de absorção do filme é deslocado para maior comprimento de onda (980 nm)

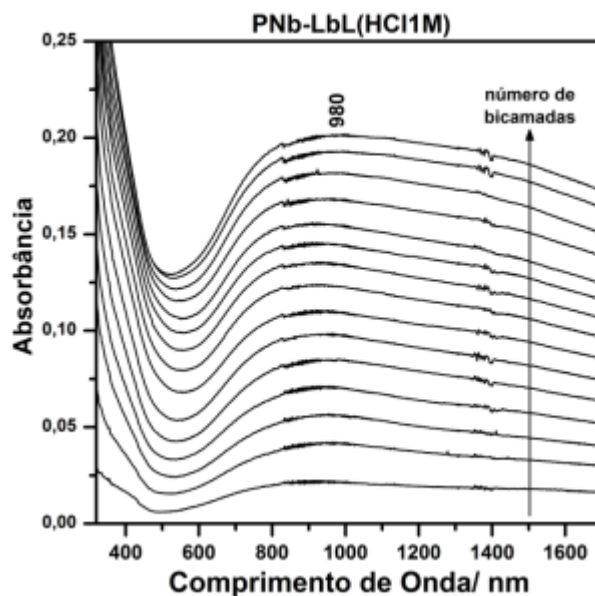


Figura 9 - Espectro na região Uv-Vis do filme híbrido PNb=LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas depositadas

Para verificar a qualidade dos filmes híbridos e confirmar o processo de montagem *layer by layer*, a intensidade da banda 980 nm, foi analisada em função do número de bicamadas depositadas, Figura 10. É possível observar que há um aumento linear da absorbância, indicando que a deposição de PANI ocorre de forma reprodutível até a 15ª camada. Estes resultados confirmam a preparação de filmes multicamada pela técnica de montagem LbL<sup>[1]</sup>.

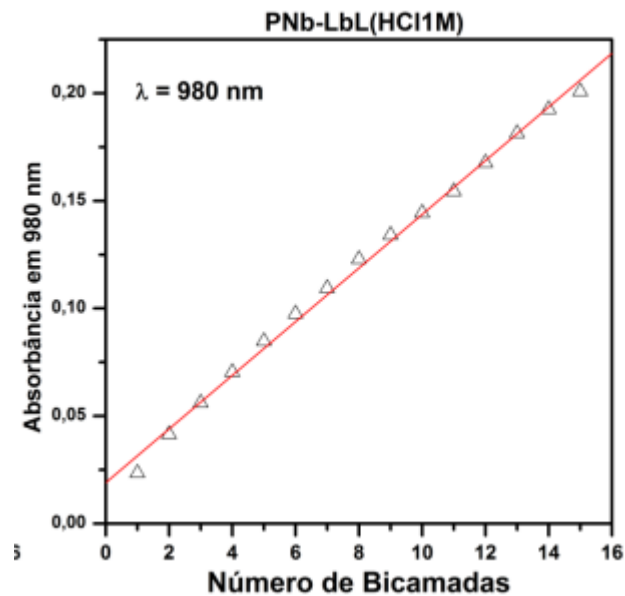


Figura 10 - Absorbância em 980 nm do filme PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas depositadas PANI/hexaniobato

Hanoshiro,2013, realizou estudos das propriedades de armazenamento de carga e de propriedades eletrocromicas, considerando principalmente a interessante coloração que o hexaniobato apresenta quando reduzido eletroquimicamente.

A Figura 11 apresenta os espectros UV-vis do filme híbrido PNB-LbL (HCl1M) e do filme contendo apenas *nanocrolls* de hexaniobato (NbONsc-cast), preparados sobre substrato de vidro. O espectro do filme NbONsc-cast apresenta absorção abaixo de 500 nm atribuída a transição de transferência de carga devido ao hexaniobato, enquanto que a absorção nesta região de comprimento de onda para o filme PNB-LbL (HCl1M) possui contribuição tanto do hexaniobato quanto da PANI. Além disso, o polímero contribui para a cauda de absorção em comprimentos de onda na região do NIR, que não é observada para o filme NbONsc-cast <sup>[1]</sup>.

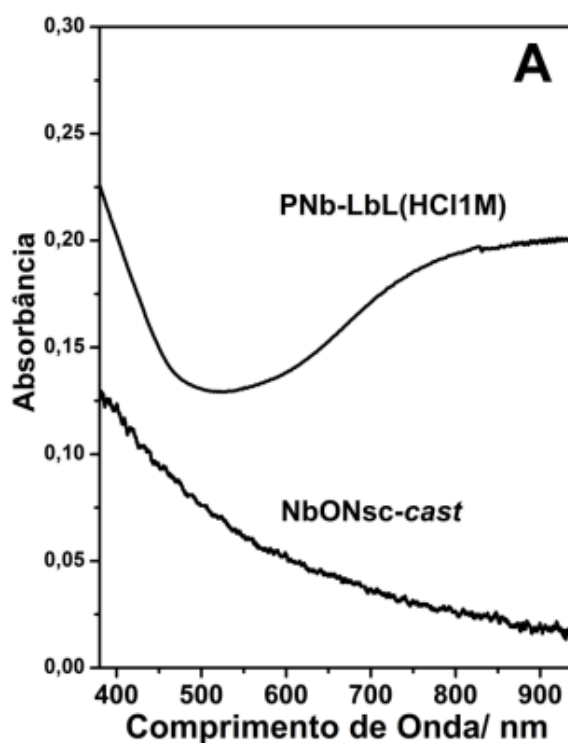


Figura 11 - Espectro na região do UV-Vis do filme híbrido PNb-LbL (HCl1M) e do filme *nanorolls* de hexaniobato (NbONscast) em função da variação de absorbância.

Para a investigação das variações de absorbância nos filmes PNb-LbL (HCl1M) e do filme contendo apenas *nanorolls* de hexaniobato (NbONsc-cast), em diferentes estados de oxidação, os materiais foram preparados sobre substrato de FTO. As Figuras 12 B e C apresentam as variações de absorbância para os filmes acima citados em diferentes potenciais aplicados (vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). A Figura 12 mostra que os valores de absorbância diminuem entre os potenciais +0,8 e -0,8 V. Estes resultados indicam a diminuição da população dos pólarons da PANI durante a redução eletroquímica. Para potenciais mais negativos, as variações de absorbância aumentam devido a redução dos sítios do Nb(V) para Nb(IV), com máximos entre as regiões 400 e 500 nm. Para o filme NbONsc-cast, observa-se na Figura 12C o aumento dos valores de absorbância em -1,8V, porém estas variações são inferiores às apresentadas no filme híbrido.



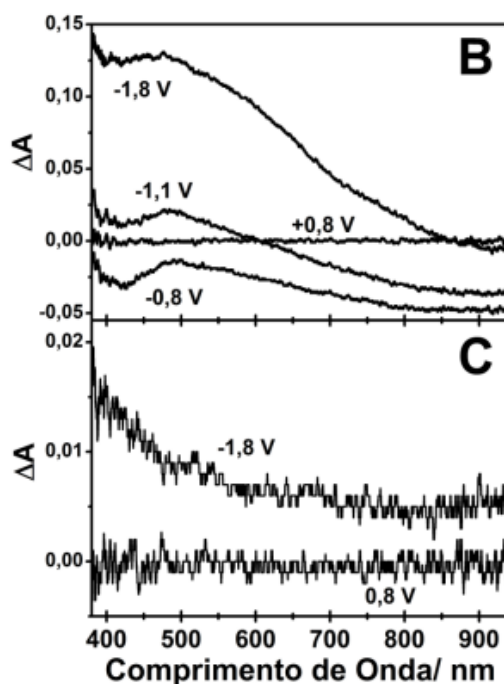


Figura 12: B) Espectro na região do Uv\_Vis do filme híbrido PNB-LbL (HC11M) e C) do filme *nanocrolls* de hexaniobato (NbONscast) em diferentes potenciais aplicados ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Solução eletrônica de  $\text{LiClO}_4$   $0,5\text{mol L}^{-1}$  em PC.

Para estudo do potencial eletroquímico do material, uma cela eletroquímica foi montada onde os filmes LbL sobre FTO (área  $1\text{ cm}^2$ ) foram utilizados como eletrodo de trabalho, uma placa de platina de  $10\text{ cm}^2$  como eletrodo auxiliar, e  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  em solução  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno (PC) como eletrodo de referência. <sup>[1]</sup>

Desta forma os filmes finos de filmes PNB-LbL (HC11M) e do filme contendo apenas *nanocrolls* de hexaniobato (NbONsc-cast) foram submetidos aos experimentos de voltametria cíclica, Figura 13. Nestas curvas de VC, a redução eletroquímica é acompanhada pelo eletro inserção de íons de Lítio que ocorre durante a varredura para potenciais negativos, enquanto que o processo de eletro desinserção ocorre durante a varredura para potenciais positivos. Durante a varredura para potencial negativo, os picos 0,22 e 0,77 são associados a PANI (transição esmeraldina/leucoesmeraldina), enquanto que o pico intenso em  $-1,45\text{V}$  corresponde a redução dos sítios Nb (V) a Nb(IV). Os picos correspondentes a este processo redox também são observados na varredura para potencial positivo. Os picos  $-0,82$  e  $+0,33\text{V}$  são atribuídos principalmente à oxidação do hexaniobato – transição do Nb(IV) para Nb(V) e da PANI - transição leucoesmeraldina/esmeraldina respectivamente. <sup>[1]</sup>

Comparando-se as curvas de VC do filme híbrido e do filme NbONsc-cast, observa-se que o filme contendo apenas *nanocrolls* de hexaniobato possui eletroatividade muito baixa, sendo que os baixos valores de corrente em potenciais mais negativos que -1,5V são atribuídos a eletro inserção de íons de lítio e à decomposição redutiva da solução eletrolítica na superfície do eletrodo contendo os *nanocrolls* de hexaniobato.<sup>[1]</sup>

Portanto, os resultados indicam que o efeito sinérgico nas propriedades de armazenamento de carga do material é atribuído principalmente ao aumento da eletroatividade do hexaniobato no filme híbrido. Estes resultados sugerem que os sítios de Nb(V) estão mais acessíveis aos íons lítio na matriz do material híbrido em comparação com o filme contendo apenas *nanocrolls* de hexaniobato.<sup>[1]</sup>

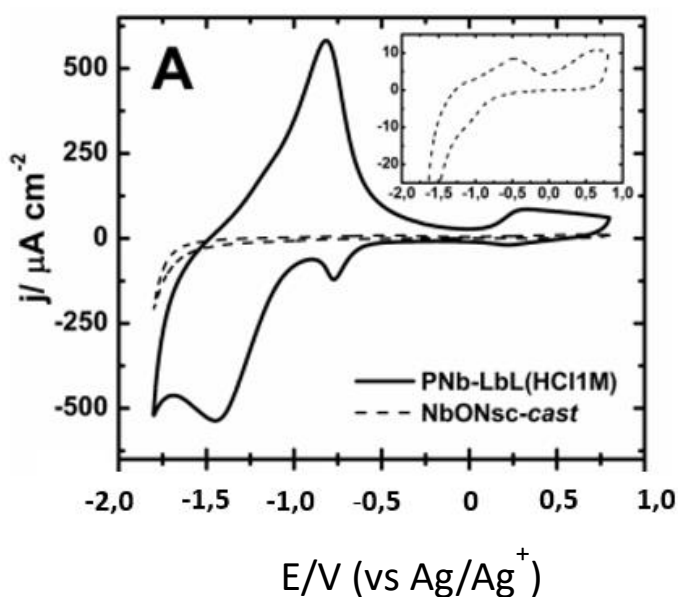


Figura 13 - B) Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos dos filmes PNb-LbL (HCl1M) e filme *nanocrolls* de hexaniobato (NbONscast) em diferentes potenciais aplicados ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Solução eletrônica de  $\text{LiClO}_4$   $0,5\text{mol L}^{-1}$  em PC na velocidade de varredura  $50\text{mVs}^{-1}$ .

## 5. CONCLUSÃO

As análises de DRX e MEV mostradas nas Figura 3 e 4, confirmam que o processo de obtenção de Hexaniobato lamelar é possível, consistente e foi reproduzido de forma satisfatória nas dependências da CBMM.

Filme híbridos de polianilina e *nanocrolls* de hexaniobato foram preparados pela técnica de montagem *layer by layer*, e de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os filmes são constituídos de nanoestruturas de hexaniobato contendo a polianilina adsorvida sobre suas superfícies, indicando a combinação dos componentes na escala nanométrica. <sup>[1]</sup>

O Filme híbrido apresentou características interessantes em comparação com o filme de *nanocrolls* de hexaniobato, os filmes híbridos apresentaram eficiências eletrocromáticas superiores comparadas a eletrodos contendo apenas o hexaniobato. Além disso, os filmes apresentaram interessante caráter multicolorido (variação de cor em 440 e 800 nm) e de armazenamento de carga. <sup>[1]</sup>

## 6. REFERÊNCIAS

1. Hanashiro Barbosa Silva, Claudio. Caracterização Espectroscópica de Materiais Híbridos de Polianilina e Hexaniobato Preparados por diferentes Rotas. São Paulo, 2013. 326 p Tese (Instituto de Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
2. Izumi, C. M.S; Contantio, V.R.L.; Temperini, M.L.A, J Namoschi Namotechmol, 2007,08 (4), 1782
3. CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e MIneração. Disponível em: [www.cbmm.com](http://www.cbmm.com). Acesso em: 20 jun. 2021.
4. Roskill Information Service. Niobium: Outlook to 2030, 16th Edition. [roskill.com](http://roskill.com). United Kingdon, 2021. 4 p. Disponível em: [roskill.com](http://roskill.com). Acesso em: 21 jun. 2021
5. Bizeto, Marcos. Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca ionica no niobato lamelar K4Nb6O17. SciELO Brasil. 2011. Disponível em: . Acesso em: 29 ago. 2021
6. Boosted adsorption–photocatalytic activities and potential lithium intercalation applications of layered potassium hexaniobate nano-family† Qinglin Deng, Mengjiao Li, Junyong Wang, Peng Zhang, Kai Jiang, Jinzhong Zhang, Zhigao Hu \* and Junhao Chu).
- 7 MacDiarmid, A.G.Chiang.J.C.; Richter.A.F., Conducting Polymers. Riedel Publications: Dordrecht, 1987: P105.
8. Shiguihara, A.L; Bizeto,M.A.; Constantino, V.R.L.; J.Braz. Chem.Soc. 2010,21 (7), 1366-1376
9. MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J., Synth. Met 1994,65 (2-3),103-116