



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE HEXACIANOFERRATO DE ZINCO E
NANOESTRUTURAS DE CARBONO APLICADOS COMO MATERIAIS
CATÓDICOS EM BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS ZINCO**

MURILLO NÉIA THOMAZ DA SILVA

Dissertação de Mestrado

UBERLÂNDIA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE HEXACIANOFERRATO DE ZINCO E
NANOESTRUTURAS DE CARBONO APLICADOS COMO MATERIAIS
CATÓDICOS EM BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS ZINCO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do Instituto de
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como pré-requisito para
obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Murillo Néia Thomaz da Silva

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Área de Concentração: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada

UBERLÂNDIA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586f Silva, Murillo Néia Thomaz da, 1994-
2019 Filmes nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e
nanoestruturas de carbono aplicados como materiais catódicos em
baterias recarregáveis de íons zinco [recurso eletrônico] / Murillo Néia
Thomaz da Silva. - 2019.

Orientador: Edson Nossol.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.322>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Nanocompósitos (Materials). 3. Nanotubos de
carbono. 4. Grafeno. I. Nossol, Edson, 1981- (Orient.) II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 290/PPQUI.

DATA: 08/02/2019

DISCENTE: Murillo Néia Thomaz da Silva

MATRÍCULA: 11712QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Filmes nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanoestruturas de carbono aplicados como materiais catódicos em baterias recarregáveis de íons zinco.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Filmes nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos visando à aplicação em sensores e dispositivos para armazenamento de energia

Às quatorze horas do dia oito de fevereiro de dois mil e dezenove, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva, Universidade de Blumenau e Prof. Dr. Edson Nossol, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

O MESMO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 20 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 51 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva

Prof. Dr. Edson Nossol

Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?

Fernando Pessoa

**À meus pais, Iva e Romildo, obrigado por todo
seu amor, dedicação, e por me incentivar a fazer
o que eu queria na minha vida.**

A GRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as oportunidades que me foram dadas ao longo da minha vida. Obrigado meu Deus!

Agradeço aos meus pais, Iva e Romildo e aos meus irmãos Nicolas, Leonardo e Vinicius por serem uma família excepcional. Certamente a união e harmonia dessa família constituíram toda a base para as minhas conquistas, dentre as quais essa dissertação.

Agradeço também ao meu orientador, professor Dr. Edson Nossol, pela amizade, confiança e por todo apoio na realização dos experimentos e também pela excelente convivência.

Aos professores Christina Vargas, Miquéias Gomes e Leandro Máximo por todo incentivo e auxilio desde a graduação e ao meu tio Pe. Ivan Néia por todo apoio durante o período do mestrado.

Aos amigos do GQMIN (e ex-GQMINs), Mônica, Laiz, Samuel, Juliane, Fernanda, Pedro H. Trindade, Pedro H. Borges, Samantha, Déborah, Arlene, Thiago, Hellen, Rodrigo, Bruna, Diego e Karine, pelas discussões científicas e não científicas, e por tornarem o trabalho muito mais divertido.

Aos meus amigos Lauryenne, Edivan (Graffit), Daniel, Warley, Diego, Jean H., Jean C., Sílvia, José Henrique (Zezão), Alice, Guilherme (Tchoza), Denys e Crélion, por toda amizade, companheirismo e por estarem sempre presentes.

A todos os professores e alunos do Instituto de Química que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e para o meu crescimento profissional.

Aos professores membros da banca do exame de qualificação, Prof.^a Dra. Sheila Cristina Canobre e Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari, agradeço pela atenção e pelas valiosas contribuições. Aos professores da banca de defesa de mestrado, Prof. Dr. Eduardo

Guilherme Cividini Neiva e novamente ao Prof. Jefferson Luís Ferrari, agradeço por terem aceito fazer parte desse momento final, podendo então, compartilhar seus conhecimentos.

A todos os funcionários e técnicos administrativos da UFU (secretárias, técnicos de laboratório, zeladoria, biblioteca, etc.).

Às agências financeiras, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudo concedida e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio ao projeto.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de filmes nanocompósitos formados entre hexacianoferrato de zinco e nanotubos de carbono (HCFZn/NTC) e hexacianoferrato de zinco e óxido de grafeno reduzido (HCFZn/OGr), com posterior aplicação desses materiais como eletrodos em baterias de íons zinco. A síntese dos filmes nanocompósitos foi realizada de acordo com o método interfacial utilizando soluções dos reagentes precursores ($ZnCl_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$) que foram adicionadas em dispersões dos nanomateriais de carbono previamente preparadas, originando a autodeposição de filmes na interface do sistema. Os resultados revelaram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, com a presença de uma única fase de estrutura romboédrica para os filmes de HCFZn puro e HCFZn/OGr. Porém, para o filme HCFZn/NTC também foi observado a presença de uma fase secundária associada a estrutura ortorrômbica. Dados espectroscópicos mostraram tanto a presença do hexacianoferrato de zinco como dos nanomateriais de carbono no filme, e as imagens de microscopia eletrônica de varredura comprovaram a interação desses nanomateriais, sendo possível ainda observar mudanças no tamanho e morfologia das partículas de acordo com a estrutura de carbono utilizada. Os filmes HCFZn e HCFZn/NTC foram aplicados como materiais catódicos em baterias de íons zinco. Os resultados revelaram que o filme HCFZn/NTC exibiu uma capacidade específica de $25,81 \text{ mA h g}^{-1}$ e retenção de 55,77 % após 200 ciclos, valores muito superiores aos obtidos para o filme que continha apenas HCFZn. Desse modo, a boa reversibilidade a uma alta diferença de potencial apresentada pelo filme HCFZn/NTC, torna possível o aperfeiçoamento e desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia translúcidos, flexíveis e leves que possam ser utilizados como uma alternativa de baixo custo, segura e ambientalmente amigável às tecnologias tradicionais.

Palavras chave: análogo do azul da Prússia, grafeno, nanotubos de carbono, eletrodo.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of nanocomposite films prepared between zinc hexacyanoferrate and carbon nanotubes (ZnHCF/CNT) and zinc hexacyanoferrate and reduced graphene oxide (ZnHCF/rGO), with subsequent application of these materials as electrodes in zinc ions battery. The synthesis of the nanocomposite films was performed according to the interfacial method using solutions of the precursor reagents ($ZnCl_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$), that were added in previously prepared dispersions of the carbon nanomaterials, with consequent spontaneously formation of a film at interface of the system. The results showed that all the compounds have crystalline structure, with the presence of a single rhombohedral structure phase for the films of HCFZn and ZnHCF/rGO films, however, for the ZnHCF/CNT film the presence of a secondary phase associated with the orthorhombic structure was also observed. Spectroscopic data showed the presence of both zinc hexacyanoferrate and the carbon nanomaterials in the film, and the scanning electron microscopy images reveal the interaction of these nanomaterials, being possible to observe changes in the size and morphology of ZnHCF particles according to the carbon structure used. The ZnHCF and ZnHCF/CNT films were applied as cathodic materials in zinc ion batteries. The results showed that ZnHCF/CNT film exhibited a specific capacity of 25.81 mA h g^{-1} and retention of 55.77 % after 200 cycles, much higher values than those obtained for the film containing only ZnHCF. In this way, the good reversibility and high potential difference for ZnHCF/CNT film make it possible to improve and develop translucent, flexible and light energy storage devices that can be used as a low-cost, safe and environmentally friendly alternative material to traditional technologies.

Key words: Prussian blue analogue, graphene, carbon nanotubes, electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um nanotubo de camada única (a) e um de camadas múltiplas (b).....	17
Figura 2. Estrutura cristalina do grafeno: A) Duas redes de Bravais, indicadas pelas cores laranja e verde, onde a_1 e a_2 são vetores da rede recíproca. B) Rede recíproca real em A, onde a região hachurada é a primeira zona de Brillouin e b_1 e b_2 os vetores da rede	20
Figura 3. (a) Representação da dispersão de energia das bandas π e π^* . (b) Curvas de dispersão dos elétrons π para os pontos de alta simetria e as linhas das primeiras zonas de Brillouin do grafeno.	21
Figura 4. (a) Estrutura do óxido de grafeno evidenciando os grupos funcionais e (b) a respectiva estrutura tridimensional.....	23
Figura 5. Representação esquemática da difusão de cátions em meio a estrutura cristalina dos hexacianoferratos.	30
Figura 6. (a) Ambientes de coordenação do HCFZn para átomos de Zn e Fe em uma estrutura cúbica. Os círculos vermelhos tracejados representam as regiões onde os átomos de O das moléculas de água são ligados as unidades octaédricas, $[Fe(C)_6]$ e $[ZnN_4(O)_2]$. (b) Ambientes de coordenação do HCFZn para átomos de Zn e Fe na fase romboédrica. A unidade octaédrica, $[Fe(C)_6]$, comporta-se como um bloco praticamente rígido. O tetraedro ZnN_4 está ligeiramente distorcido.....	32
Figura 7. Espectro Raman dos nanomateriais de carbono (a) Nanotubos de Carbono (b) Oxido de grafeno reduzido.....	47
Figura 8. Deconvolução das bandas presentes na região de 1200 a 1700 cm^{-1} dos nanomateriais (a) OGr e (b) NTC	49
Figura 9. Imagens de MEV dos nanomateriais de carbono (a-b) NTCs; (c-d) OGr.	50
Figura 10. Filmes finos a) HCFZn; b) HCFZn/OGr; c) HCFZn/NTC depositados sobre substrato ITO.....	51
Figura 11. Difratogramas dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC. Padrões de difração romboédrico (azul), ortorrômbico (laranja).	52
Figura 12. Espectros de infravermelho dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC.....	54

Figura 13. Espectros Raman dos materiais sintetizados ($\lambda = 532$ nm). (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC.....	57
Figura 14. Deconvolução das bandas presentes na região de 1000 a 1800 cm^{-1} dos compósitos a) HCFZn/NTC e b) HCFZn/OGr.....	58
Figura 15. Espectros de absorção UV-Vis para os filmes: (a) HCFZn/NTC, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn.....	59
Figura 16. Imagens de MEV dos filmes sintetizados (a-b) HCFZn; (c-d) HCFZn/OGr; (e-f) HCFZn/NTC.	60
Figura 17. EDX dos filmes sintetizados (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC	62
Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) HCFZn; (b) HCFZn/OGr; (c) HCFZn/NTC em diferentes eletrólitos. ($v= 20\text{mV s}^{-1}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH}= 2$).....	63
Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) HCFZn; (b) HCFZn/OGr; (c) HCFZn/NTC em diferentes valores de pH: 7 (preto), 4 (azul) e 2 (vermelho). ($v= 20\text{mV s}^{-1}$; $\text{ZnCl}_2 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	67
Figura 20. Espectros de impedância eletroquímica dos filmes HCFZn (vermelho), HCFZn/OGr (verde) e HCFZn/NTC (preto).	68
Figura 21. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFZn (b) filme HCFZn/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFZn (d) filmes HCFZn/NTC.....	71
Figura 22. VC a velocidade de varredura 20 mV s^{-1} para ânodo de Zn (preto) e cátodo HCFZn/NTC (vermelho) HCFZn (azul)	72
Figura 23. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFZn e (b) filme HCFZn/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFZn e (d) filmes HCFZn/NTC	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Capacidades específicas de cátodos baseados em AAPs para baterias de íons Zn.....	36
Tabela 2. Frequência (em cm ⁻¹) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados. ¹⁴⁶	55

LISTA DE ABREVIASÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAP	análogo do azul da Prússia
AP	azul da Prússia
ATR	do inglês, <i>attenuated total reflectance</i> – refletância total atenuada
BIL	bateria de íons lítio
BIZ	bateria de íons zinco
DRX	difrataometria de raios X
EDS	do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i> - espectroscopia de energia dispersiva
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
E°	potencial formal
GMIT	Grupo de materiais inorgânicos do Triângulo
GQR	grafeno quimicamente reduzido
HCFZn	hexacianoferrato de zinco
HCFZn/NTC	hexacianoferrato de zinco/nanotubos de carbono
HCFZn/OGr	hexacianoferrato de zinco/óxido de grafeno reduzido
HCM	Hexacianometalato
ITO	do inglês, <i>indium tin oxide</i> – óxido de índio dopado com estanho
IV	infravermelho

JCPDS	do inglês, <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> – comitê misto de padrões de difração de pó.
LAFOT-CM	laboratório de fotoquímica aplicada e ciências dos materiais
LMIQ	laboratório multiusuário do instituto de química
LNMIS	laboratório de novos materiais isolantes e semicondutores
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	do inglês, <i>multi-walled carbon nanotubes</i> – nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Ni-MH	níquel/hidreto metálico
NTC	nanotubos de carbono
OG	óxido de grafeno
OGr	óxido de grafeno reduzido
PCA	potencial de circuito aberto
R _s	resistência de solução
R _{tc}	resistência a transferência de carga
SHE	do inglês, <i>standard hydrogen electrode</i> – eletrodo de hidrogênio padrão
STM	do inglês, <i>scanning tunneling microscopy</i> – microscopia de tunelamento

SWCNT	do inglês, <i>single-walled carbon nanotubes</i> – nanotubos de carbono de paredes simples
u. a.	unidade arbitrária
VC	voltametria cíclica
Z_w	processo de difusão de Warburg

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Nanomateriais de carbono	16
1.2	Nanotubos de carbono.....	16
1.3.1	Óxido de grafeno (OG)	22
1.3.2	Óxido de grafeno reduzido (OGr)	23
1.4	Eletrodos de materiais a base de carbono.....	25
1.5	Compostos de valência mista	27
1.6	Hexacianometalatos de metais.....	28
1.7	Hexacianoferrato de zinco	31
1.8	Hexacianoferratos aplicados como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia	34
1.9	Filmes finos aplicados em dispositivos de armazenamento de energia.....	37
2	OBJETIVOS	40
2.1	Objetivos gerais	40
2.2	Objetivos específicos.....	40
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1	Reagentes	41
3.2	Instrumentação.....	41
3.2.1	Difratometria de raios X	41
3.2.2	Espectroscopia Raman	42
3.2.3	Espectroscopia na região do Infravermelho	42
3.2.4	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	42
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia	43
3.2.6	Análises eletroquímicas	43
3.3	Síntese do Óxido de grafeno e redução química	44
3.4	Síntese dos filmes de hexacianoferrato de zinco	45
3.5	Síntese de filmes compósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanomateriais de carbono pelo método interfacial	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Caracterização dos nanomateriais de carbono.....	47

4.1.1	Espectroscopia Raman	47
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	49
4.2	Estudo da formação dos filmes de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC	50
4.2.1	Síntese	50
4.2.2	Caracterização por difração de raios X (DRX)	51
4.2.3	Caracterização por espectroscopia na região do IV (Espectroscopia IV)	53
4.2.4	Caracterização por espectroscopia Raman.....	56
4.2.5	Espectroscopia na região do UV-visível	58
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.2.7	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	61
4.3	Estudo eletroquímico dos filmes de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC.....	62
4.3.1	Voltametria Cíclica (VC)	62
4.3.1.1	Influência dos cátions no comportamento voltamétrico	62
4.3.1.2	Influência do valor de pH no comportamento dos filmes	66
4.3.2	Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica	68
4.4	Aplicação dos filmes como material catódico em baterias de Íon Zinco	69
5	CONCLUSÕES	76
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais de carbono

Nanomateriais são definidos pelas suas dimensões, onde pelo menos uma encontra-se em escala nanométrica. Segundo o documento da comissão européia de 18 de outubro de 2010, um nanomaterial consiste de “...um material natural, incidental ou fabricado, que contém partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou de um aglomerado, e em cuja distribuição, número, tamanho, 50% ou mais das partículas têm uma ou mais dimensões externas na gama de tamanhos compreendidos entre 1 e 100 nm”.¹

Entre os diferentes materiais, nas últimas décadas teve-se a descoberta de uma gama enorme de nanomateriais de carbono em suas diferentes formas, mudando apenas a geometria e o tipo de ligação entre os carbonos. Entre os diferentes materiais encontrados e sintetizados, estão os fulerenos, nanotubos de carbono e mais recentemente o grafeno, todos com propriedades bem distintas.²⁴ Estes nanomateriais de carbono têm atraído muita atenção da comunidade científica devido às suas propriedades eletrônicas, óticas, térmicas, mecânicas, e químicas. Neste trabalho daremos destaque às propriedades eletrônicas de dois destes nanomateriais: os nanotubos de carbono e o grafeno, cuja as características serão abordadas a seguir.

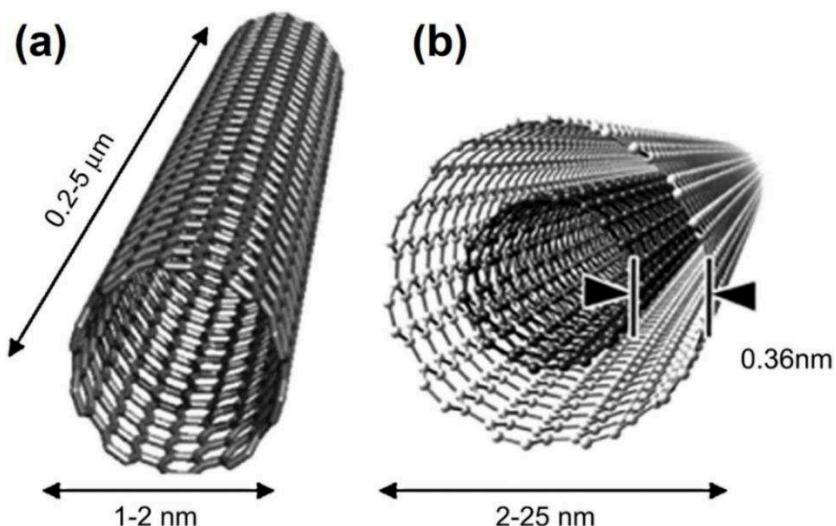
1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Iijima,⁵ como subproduto da síntese de fulerenos, reportando sua descoberta em um artigo científico no qual apresentava a descoberta de um novo tipo de estrutura finita de carbono constituída por tubos (variando de 2 até 50 nm de diâmetro) semelhante a agulhas. A estrutura dos

NTC é formada por arranjos hexagonais de átomos de carbono, com hibridização nominal sp^2 que se dispõem ao longo de superfícies cilíndricas, com diâmetros de dimensões nanométricas e comprimento podendo chegar até centímetros, conferindo-lhe alta razão de aspecto.

Podem ser observados dois tipos principais de NTCs, os de camada única (SWCNT – *single-walled carbon nanotubes*), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada, e os de camadas múltiplas (MWCNT - *multi-walled carbon nanotubes*), com várias camadas de grafeno enroladas concentricamente, como pode ser observado na Figura 1.⁶ No caso dos MWCNTs, suas propriedades são diretamente influenciadas pelo diâmetro interno do tubo e número de folhas concentricamente enroladas, enquanto que os SWCNTs têm propriedades dependentes do diâmetro, ângulo e direção de enrolamento da folha de grafeno, podendo apresentar comportamento metálico ou semicondutor.^{7,8}

Figura 1. Representação esquemática de um nanotubo de camada única (a) e um de camadas múltiplas (b).



Fonte: Adaptado de ⁹.

Apesar das propriedades dos nanotubos de carbono dependerem de algumas de suas características, provenientes principalmente do método de síntese utilizado, as

pesquisas envolvendo os nanotubos de carbono são atribuídas principalmente às suas excepcionais propriedades, como resistência mecânica 100 vezes superior ao aço;^{10,11} comportamento semicondutor ou metálico; condutividade 100 vezes superior ao cobre;^{12,13} condutividade térmica semelhante ao diamante;¹⁴ inércia química (mas com possibilidade de funcionalização para modificação da superfície);¹⁵ e estrutura praticamente unidimensional com propriedades anisotrópicas.¹⁶

Além disso, as paredes dos NTCs são facilmente funcionalizáveis, alterando suas propriedades e permitindo que diferentes materiais possam ser ancorados em sua estrutura, abrindo um amplo leque de novos materiais com propriedades distintas.¹⁷ Devido a essas características, os NTCs vêm sendo utilizados numa série de aplicações, desde catalisadores,^{18,19} filmes condutores,²⁰ sensores,²¹ eletrodos,²² armazenagem de gases²³ e dispositivos eletrônicos.²⁴ Contudo, seu principal emprego, não se dá de forma isolada, mas sim como nanocompósitos contendo os mais diferentes materiais, como nanopartículas metálicas,²⁵ polímeros condutores e não condutores,^{26,27} biomoléculas,²⁸ óxidos e compostos de coordenação,²⁹ dentre uma infinidade de outros materiais.

Existem diferentes métodos de síntese de nanotubos de carbono, onde os mais comumente utilizados são o de arco elétrico, que consiste na aplicação de uma alta corrente entre eletrodos de grafite posicionados próximos um do outro (~1 mm) em meio de um gás inerte. Quando o grafite puro é utilizado, se produz majoritariamente MWCNTs, enquanto que os SWCNTs são formados quando o ânodo de grafite é combinado com catalisadores metálicos (ferro ou cobalto).³⁰ Outro método de obtenção de NTCs é o de ablação a laser que se dá pela vaporização de um bastão de grafite através da incidência de um laser de alta potência, em um forno sob atmosfera de argônio. Assim como na técnica de arco elétrico, a produção de SWCNTs exige a presença de catalisadores metálicos junto ao grafite.³¹ Contudo o método mais utilizado na fabricação

em larga escala de NTCs é o método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos (CVD – *chemical vapour deposition*), principalmente por permitir um controle mais fino das características e propriedades dos NTCs formados, tais como diâmetro interno, espessura, pureza e tipo (SWCNTs e MWCNTs). O método de CVD ocorre através da pirólise de uma fonte de carbono, em atmosfera inerte, na presença de um catalisador metálico.^{32,33}

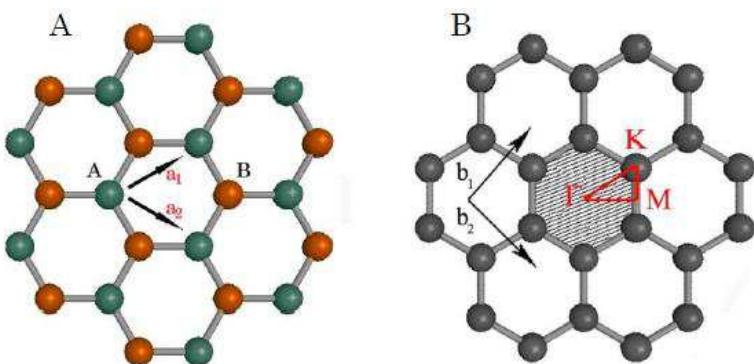
1.3 Grafeno

Desde os anos de 1935 e 1937, com os trabalhos de Peierls e Landau,^{34,35} sabia-se da impossibilidade de formação de materiais bidimensionais, uma vez que seriam termodinamicamente instáveis. Fradkin em 1986, ainda demonstrou estas instabilidades térmicas e determinou algumas de suas propriedades teoricamente, e declarou o “grafite” 2D como um material acadêmico, servindo somente para demonstrações teóricas.^{36,37} Mas em 2004 o grupo de Geim e Novoselov conseguiu isolar uma monocamada atômica de carbono. Utilizando apenas fita adesiva, depositaram flocos de grafite em um wafer de SiO₂/Si, e através de um microscópio ótico, conseguiram localizar camadas isoladas de grafeno.⁴ Assim ocorreu o primeiro isolamento e estudo das propriedades do grafeno, as quais já haviam sido determinadas antes mesmo do seu isolamento.

O grafeno pode ser descrito como um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp², análogo à face de uma colméia, apresentando anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações σ com outros três átomos de carbono vizinhos, proporcionando a esse material uma dureza nunca antes alcançada.³⁸ A ligação π deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno, é responsável pela alta condutividade elétrica.³⁹ A estrutura cristalina hexagonal pode ser entendida como uma superposição de duas sub-

redes triangulares, o que faz com que a rede hexagonal não seja uma verdadeira rede de Bravais, e que cada célula unitária no espaço real esteja formada por dois átomos de diferentes sub-redes, com uma separação interatômica C-C de aproximadamente 1,42 Å.⁴⁰ A Figura 2 mostra a estrutura do grafeno formada por uma célula unitária com dois átomos (A e B), onde cada tipo forma uma sub-rede triangular.⁴¹

Figura 2. Estrutura cristalina do grafeno: A) Duas redes de Bravais, indicadas pelas cores laranja e verde, onde a_1 e a_2 são vetores da rede recíproca. B) Rede recíproca real em A, onde a região hachurada é a primeira zona de Brillouin e b_1 e b_2 os vetores da rede



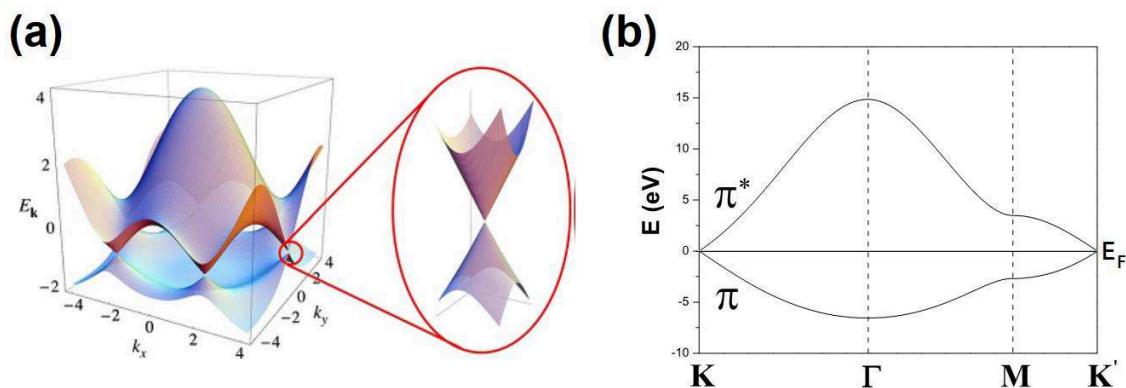
Fonte: adaptado de⁴¹.

Conhecer a estrutura eletrônica do grafeno é de fundamental importância para se entender suas propriedades. O grafeno possui seus orbitais s, p_x e p_y em hibridização sp², os quais formam ligações σ extremamente fortes com o plano da folha de grafeno. Já os orbitais p_z formam as ligações do tipo π , sendo esse tipo de ligação que confere as propriedades eletrônicas excepcionais desse material.

Na Figura 3 são observadas as curvas e a relação de dispersão de elétrons π , onde a curva superior mostra a energia de dispersão dos elétrons na banda de condução (π^*), e a curva inferior refere-se à energia de dispersão dos elétrons da banda de valência (π). A Figura 3-b mostra que as curvas de dispersão apenas tocam nos pontos K e K', os chamados pontos de Dirac, são pontos inequivalentes da primeira zona de Brillouim, que

darão as propriedades interessantes do grafeno. Há dois elétrons π por célula unitária, estes dois elétrons preenchem a banda de valência. A densidade de estados é nula no nível de Fermi (em $T=0$ K), e a banda π^* está vazia. Esta configuração proporciona ao grafeno um caráter semicondutor de *band gap* zero.⁴²

Figura 3. (a) Representação da dispersão de energia das bandas π e π^* . (b) Curvas de dispersão dos elétrons π para os pontos de alta simetria e as linhas das primeiras zonas de Brillouin do grafeno.



Fonte: Adaptado de⁴³.

Como material bidimensional, o grafeno apresenta algumas propriedades de grande interesse científico e de aplicações nanotecnológicas. Algumas dessas propriedades ultrapassam as de qualquer outro material conhecido, como uma de suas mais notáveis, o transporte balístico de cargas, cuja mobilidade consegue chegar próximo dos $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$.⁴⁴ Também foi demonstrado que o grafeno pode atuar como um transistor, conseguindo operar em torno de 300 GHz. Alguns autores ainda afirmam a possibilidade de se elevar essa frequência de operação a casa dos THz, levando-o a um possível candidato a suceder o silício na eletrônica.⁴⁵

Após a descoberta do grafeno na sua forma livre, vários pesquisadores começaram a estudar esse novo material, aumentando de forma significativa as possibilidades de

obtenção do mesmo. Dentre os métodos que se destacam encontram-se o de *peeling*, o de deposição química a vapor (CVD), que consiste na deposição de carbono sobre a superfície de metais e/ou ligas metálicas, e o método de esfoliação do grafite *bulk*, que é constituído por sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução.^{46,47}

Devido ao rendimento elevado, fácil processabilidade do material final e relativo baixo custo, o método de esfoliação por oxidação química do grafite *bulk* é um dos mais utilizados para obtenção do grafeno. Diferente dos demais métodos,⁴⁶ esse procedimento possibilita a obtenção de diferentes materiais, como o óxido de grafite, o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGr). Apesar do óxido de grafeno reduzido possuir propriedades eletrônicas inferiores aos obtidos por outros métodos, isso não o exclui de ter aplicações em nanotecnologia, uma vez que algumas de suas propriedades são de interesse em determinadas áreas.⁴⁸

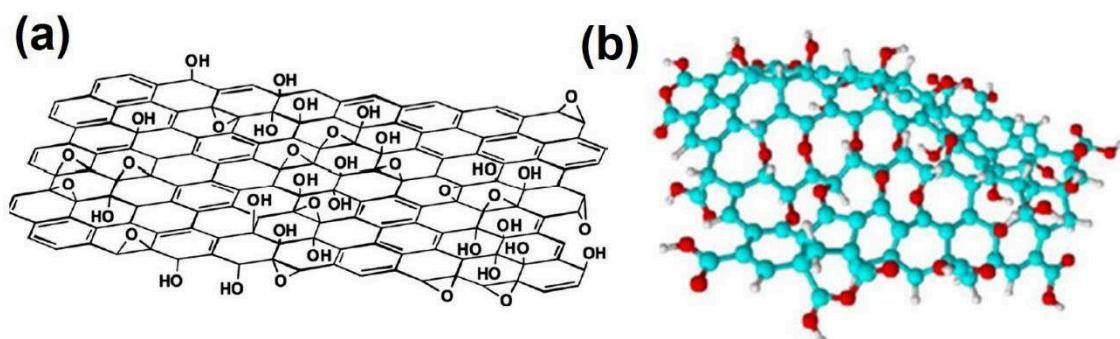
1.3.1 Óxido de grafeno (OG)

Como descrito anteriormente, o óxido de grafeno pode ser produzido por meio de da oxidação do grafite. Suas propriedades são diferentes daquelas apresentadas para o grafeno cristalino, o que o torna um novo material. A primeira e mais evidente diferença entre os dois materiais é a condutividade: o grafeno na sua forma cristalina é condutor, enquanto o oxidado é um isolante.⁴⁹ Essa característica se deve aos defeitos introduzidos na rede como resultado do processo de oxidação e também a presença de grupos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas, hidroxilas, epóxidos e água adsorvida na estrutura do material, diminuindo assim a mobilidade eletrônica. Esses defeitos introduzem ligações do tipo sp^3 , deixando a estrutura rugosa e com dobras.

Assim como o grafeno mecanicamente esfoliado, também é de vital importância entender e compreender a estrutura do óxido de grafeno. Lerf e col. utilizando ressonância

magnética nuclear determinaram a presença de grupos epóxidos em substituição às ligações C=C, e grupos hidroxilas ligados nos vértices dos anéis aromáticos formando quatro ligações sp³, e em suas bordas, a formação de grupos de ácidos carboxílicos (Figura 4).⁵⁰

Figura 4. (a) Estrutura do óxido de grafeno evidenciando os grupos funcionais e (b) a respectiva estrutura tridimensional.



Fonte: adaptado de ⁵⁰.

Esses resultados foram comprovados por microscopia de tunelamento (STM), que mostrou a presença de átomos de oxigênio ligados periodicamente no meio da estrutura do grafeno oxidado, formando uma rede periódica retangular.⁵¹

Essas propriedades do OG não o desqualificam como um material promissor em aplicações tecnológicas, pois diversos autores já relataram algumas aplicações, como em biossensores,⁵² supercapacitores,⁵³ nanomembranas⁵⁴ e emissão de elétrons por campo.⁵⁵

1.3.2 Óxido de grafeno reduzido (OGr)

Contudo o óxido de grafeno apesar dos benefícios advindos do grande número de grupos funcionais como o aumento da dispersibilidade aquosa do OG, a presença desses grupos funcionais oxigenados gera defeitos estruturais, tornando-o eletricamente isolante,

desse modo, a fim de restaurar a condutividade, parte dos grupos funcionais do OG podem ser removidos por meio de redução.⁵⁶⁻⁵⁸

A redução do óxido de grafeno é comumente realizada por três rotas distintas, sendo elas a redução química, a redução térmica e a redução eletroquímica. Na redução química uma dispersão estável de OG é produzido e em seguida são empregados agentes redutores, tais como hidrazina e boro-hidreto de sódio, que remove os grupos oxigenados das folhas. O OGr também pode ser obtido por decomposição térmica, neste método, o OG é aquecido rapidamente em atmosfera inerte. O rápido aquecimento libera moléculas de CO, CO₂ e água, aumentando a pressão interna, forçando a separação das folhas.^{59,60} Já a redução eletroquímica pode ser obtida pela aplicação de um determinado potencial no OG por meio das técnicas de voltametria cíclica ou cronoamperometria sob diferentes condições experimentais, sendo esses procedimentos realizados após a modificação da superfície de um eletrodo com uma certa quantidade de óxido de grafeno ou com este livre na solução do eletrólito.^{47,61-63}

Em contraste ao OG, OGr pode ter grande parte de sua estrutura de carbonos sp² conjugados restaurada, dependendo das condições experimentais aplicadas na redução, aumentando assim, a sua condutividade eletrônica. Vale ressaltar que apesar do OG puder ser reduzido por diferentes técnicas, até o momento não foi possível obter-se uma amostra de OGr que tivesse as propriedades idênticas ao do grafeno, uma vez que sempre restam grupos funcionais oxigenados residuais e defeitos nas folhas, devido principalmente à intensa oxidação durante a esfoliação química do grafite, acarretando assim em diferenças estruturais e eletrônicas.⁴⁷

São observadas experimentalmente algumas diferenças que permitem a identificação da formação do OGr após o processo de redução, entre elas estão a mudança de coloração do material, de marrom para preto, e o aumento da hidrofobicidade e

consequente agregação das folhas. Além disso, ocorre um aumento da razão C/O devido a eliminação dos grupos funcionais oxigenados da superfície das folhas do OGr, e uma diminuição da resistência elétrica do material.^{47,64}

1.4 Eletrodos de materiais a base de carbono

Eletrodos de materiais baseados em carbono estão sendo frequentemente usados na eletroquímica. As vantagens do uso desses eletrodos incluem acessibilidade, baixo custo, fácil processamento, e ainda o fato de poderem ser produzidos de formas distintas, como: pó, fibras, pastas, compósitos e filmes.⁶⁵ Os eletrodos de carbono são quimicamente estáveis em diferentes soluções (ácidas e básicas) e em grande intervalo de temperatura. Eles possuem também atividade catalítica para uma variedade de reações redox.⁶⁶⁻⁶⁸

Atualmente diferentes materiais de carbono estão sendo usados comercialmente como eletrodos para aplicação em produção de metais, baterias, supercapacitores e como suporte catalítico.^{69,70} Assim, já existe uma rica literatura sobre o carbono e suas interações com eletrólitos e sistemas redox.^{71,72} As inovações relativas ao estudo de novas formas de carbono, como fulerenos, nanotubos e grafeno, adicionaram ainda mais vantagens ao uso destes materiais para aplicações eletroquímicas.

Dentre os eletrodos mais utilizados estão os eletrodos a base de nanotubos de carbono, isto porque podem acrescentar diversos benefícios a dispositivos eletroquímicos. Seu diâmetro muito pequeno em relação ao seu comprimento permite a construção de um eletrodo com grande razão de aspecto e alta condutividade eletrônica. As amostras geralmente contêm uma mistura de vários tubos de diâmetros diferentes, e esta coleção de tubos permite o transporte eletrônico.

Diferentes materiais podem ser utilizados como substrato na confecção de eletrodos à base de NTCs, sendo exemplos os eletrodos de ouro, de platina, de grafite pirolítico, de carbono vítreo, de fibras de carbono, além dos materiais compósitos, utilizando diversos solventes orgânicos e polímeros como aglutinantes. Devido a estas várias combinações a literatura apresenta diversas aplicações de eletrodos à base de nanotubos de carbono como material eletródico, principalmente como compósitos poliméricos condutores ou de alta resistência mecânica,⁷³ dispositivos para armazenamento e conversão de energia,^{74,75} sensores,⁷⁶ dispositivos semicondutores em escala nanométrica,⁷⁷ entre outras.⁷⁸

Assim como os NTCs, o grafeno e seus derivados também vem sendo comumente utilizados para a construção de materiais eletródicos.⁷⁹⁻⁸² O grande interesse por esse material se deve principalmente à sua alta condutividade elétrica, advinda da alta mobilidade dos portadores de carga,⁸³ alta condutividade térmica (3000-5000 W/mK),⁸⁴ resistência mecânica (~ 1 TPa),³⁸ e área superficial específica da ordem de 2600 m² g⁻¹.⁸⁵ Vários trabalhos na literatura tem proposto o uso do grafeno para aplicação de eletrodos, sugerindo que esta classe de material pode, em pouco tempo, complementar os avanços tecnológicos atingidos pelos nanotubos de carbono.⁸⁶⁻⁸⁸

Uma variação interessante do grafeno é o óxido de grafeno reduzido, o qual tem sido preparado pelo método modificado de Hummers,⁸⁹ seguido da esfoliação e posterior redução química, sendo a maioria do grafeno utilizado em eletroquímica produzida por esse método. O OGr geralmente tem defeitos estruturais abundantes^{90,91} e grupos funcionais,⁹² que são vantagens para aplicação eletroquímicas.

1.5 Compostos de valência mista

De modo geral, os compostos de valência mista são aqueles que os íons são encontrados em mais de um estado de oxidação em uma mesma unidade molecular de um material.⁹³ Em compostos de coordenação, a valência mista é definida como a interação entre dois íons metálicos com estados de oxidação diferentes, e é intermediada por um ligante ponte. Esses compostos possuem alto potencial em aplicações envolvendo dispositivos eletrocrônicos, principalmente, materiais baseados em metais de transição.

A química dos compostos de valência mista é muito ampla, abrangendo materiais orgânicos,⁹⁴ inorgânicos,⁹⁵ espécies em solução⁹⁶ e fase sólida,⁹⁷ incluindo sólidos moleculares⁹⁸, cristalinos⁹⁹ e macromoléculas.¹⁰⁰ Estes sistemas são de grande importância em estudos de condutividade, na investigação de processos de transferência eletrônica inter e/ou intramolecular e interações magnéticas.¹⁰¹ As aplicações dos compostos de valência mista são bastante diversificadas, citando-se desde a obtenção de pigmentos, compostos supercondutores, fotocondutores, fotografia e determinações analíticas em efeitos de cor, às propriedades ópticas de vidros e minerais.⁹⁵

Esse materiais possuem grande importância desde a antiguidade.¹⁰² No entanto, somente há pouco mais de três décadas é que os primeiros artigos de revisão acerca dos compostos de valência mista surgiram na literatura na tentativa de se tratar esses materiais como uma classe separada de compostos,¹⁰³⁻¹⁰⁵ podendo assim correlacionar suas propriedades com as estruturas moleculares e eletrônicas de seus componentes.^{106,107}

Uma classe de compostos de valência mista que tem sido bastante estudada nos últimos anos são os complexos contendo pontes do tipo ciano (CN), devido principalmente às suas propriedades estruturais particulares. Os compostos do tipo hexacianometalato de metais são uma importante classe de compostos de valência mista e possuem fórmula genérica $M_k^A[M^B(\text{CN})_6]$, onde M^A e M^B são metais de transição com

diferentes valores de oxidação. O composto mais conhecido e estudado desta classe é o hexacianoferrato de ferro (III), conhecido como azul da Prússia (AP).¹⁰⁸

Os hexacianometalatos de metais são modelos ideais para investigação de processos onde ocorrem transferências eletrônicas. Esses compostos possuem grande importância, devido a sua capacidade de formar filmes finos e condutores, apresentando variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação do material.¹⁰⁹

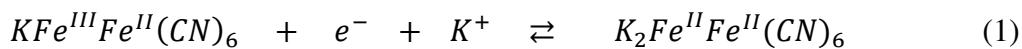
1.6 Hexacianometalatos de metais

Os hexacianometalatos, conhecidos como análogos do azul da Prússia (AAP) são materiais formados pela montagem de blocos octaédricos $[M(CN)_6]^{n-}$ por intermédio de um metal de transição (T^{m+}) o qual conecta unidades $[M(CN)_6]^{n-}$ vizinhas via átomo de nitrogênio. O balanço de carga e o número de coordenação do íon T^{m+} determina a estrutura cristalina do sólido resultante.¹¹⁰ Dentre os hexacianometalatos, os hexacianoferratos (III) (ferricianetos) de metais de transição divalentes (HCFM) $M_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ apresentam uma estrutura porosa estendida.¹¹¹ Tal característica estrutural confere aos hexacianoferratos aplicações potenciais nos peneiramentos moleculares,^{112,113} catálise,¹¹⁴ absorventes,^{115,116} e troca iônica.¹¹⁷ Sabe-se, também, que a presença de íons metálicos, como por exemplo, os íons Fe^{3+} ,¹¹⁸ alteram a estrutura cristalina bem como a organização geométrica e a mobilidade das moléculas de H_2O , além de alguns metais como K^+ , no interior da estrutura destes hexacianoferratos.

Os hexacianoferratos metálicos também atraíram considerável interesse devido ao seu potencial de aplicação em eletrocatalise,^{119,120} eletrocromismo,¹²¹ dispositivos de armazenamento de energia^{29,122,123} e aplicações eletroanalíticas.¹²⁴⁻¹²⁶ Esses compostos exibem tanto alta condutividade iônica quanto propriedades redox. A maioria dos hexacianoferratos de metais de transição não sofrem dissolução após oxidação ou

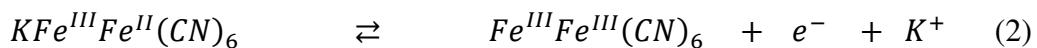
redução, pois os íons se difundem dentro e fora da estrutura zeolítica dos compostos para manter a neutralidade da carga, o que torna esses compostos muito úteis para muitas aplicações.¹²⁷

Os hexacianoferratos metálicos, como o AP, estão entre os modificadores de superfície química mais estudados. Apesar de ser um material conhecido desde o século XVII, os primeiros estudos sobre o comportamento eletroquímico do AP foram reportados apenas em 1978, por Neff.¹²⁸ Quando em potenciais positivos (1,0 V vs. SCE), o sítio de ferro (II) é oxidado totalmente ou parcialmente, transformando-se no composto verde de Berlim (ou amarelo da Prússia), assim os dois cátions de ferro possuem número de oxidação igual a 3+. Em valores de potenciais menores (0,0 V vs. SCE), tem-se a formação do branco da Prússia, no qual o estado de oxidação de ambos os cátions de ferro é 2+. Este processo redox na presença de um eletrólito de potássio,¹²⁹ pode ser apresentado pelas equações:



Azul da Prússia

Branco da Prússia

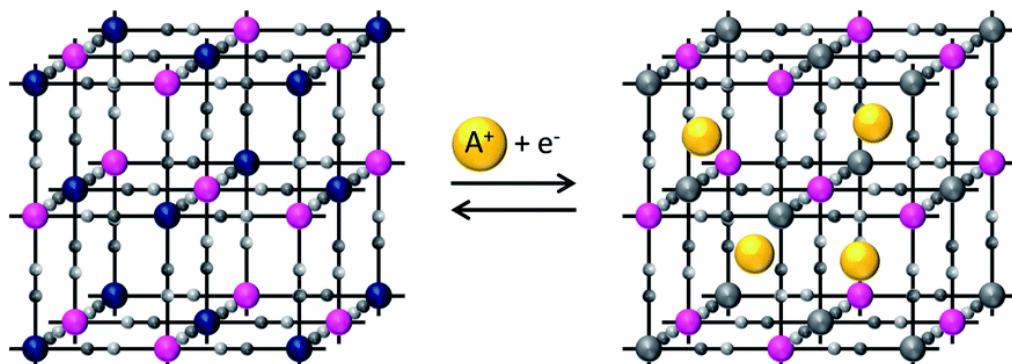


Azul da Prússia

Verde de Berlim

A transferência de carga do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a sua dependência pela concentração dos cátions (K^+ , NH_4^+), contidos no eletrólito de suporte, os tornam seletivos para diferentes íons, além de apresentarem em sua estrutura cavidades do tipo zeolíticas,¹²⁷ permitindo assim que esses cátions se difundam entre os interstícios para manter a neutralidade do sistema, realizando o balanço de cargas durante as reações eletroquímicas, conforme ilustra a Figura 5.¹³⁰

Figura 5. Representação esquemática da difusão de cátions em meio a estrutura cristalina dos hexacianoferratos.



Fonte: adaptado de ¹³¹.

A sua insolubilidade em água e a rápida velocidade de transferência de carga dos dois pares redox, tornam os HCF bons candidatos para a confecção de eletrodos quimicamente modificados para o uso como mediadores de elétrons em reações de electrocatálise.^{132,133}

Seu comportamento eletroquímico, unido à estrutura porosa com sítios intersticiais capazes de acomodar pequenas moléculas, tornou o AP um material de larga utilização em modificação de eletrodos para as mais diversas aplicações, como baterias,¹³⁴ armazenagem de hidrogênio,¹³⁵ dispositivos fotovoltaicos e eletrocrônicos²⁹ e sensores, com destaque na determinação de peróxido de hidrogênio.^{136,137}

Muitos estudos sobre o fluxo de cátions durante o processo eletroquímico envolvendo o AP foram reportados na literatura. Contudo, este material possui grandes restrições na presença de íons ou moléculas de raio hidrodinâmico muito elevado, como Na^+ , Li^+ e todos os cátions do grupo II. Isto ocorre pelo fato de tais íons possuírem raio iônico hidratado maior que o tamanho da cavidade da estrutura cúbica de face centrada (fcf) do AP, cerca de 0,32 nm, ocorrendo a perda da atividade eletroquímica dos sítios.

Esse efeito de saturação dos sítios torna a aplicação real do AP bastante limitada na presença de íons ou moléculas de raios hidrodinâmicos muito elevados como Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} .^{129,138,139}

Nesse sentido, os demais hexacianoferratos, análogos do AP, são candidatos interessantes para substituição do AP. Através da troca das espécies férricas e ferrosas do AP por outros metais, é possível modular o tamanho da célula unitária, com o raio do metal substituinte. Esse aumento do tamanho dos sítios intersticiais na estrutura permite a permeação de um maior número de íons e moléculas, aumentando não só a gama de aplicações, mas também a durabilidade desses materiais, uma vez que não ocorre a saturação de seus sítios.¹⁴⁰⁻¹⁴²

1.7 Hexacianoferrato de zinco

Metais de transição tais como Co, Ni, Cu e Zn, que geralmente formam análogos do azul da Prússia, apresentam várias propriedades magnéticas características que podem ser associadas a diferentes potenciais redox dependendo do íon metálico,¹⁴³ gerando assim grande interesse de estudo.¹⁴⁴

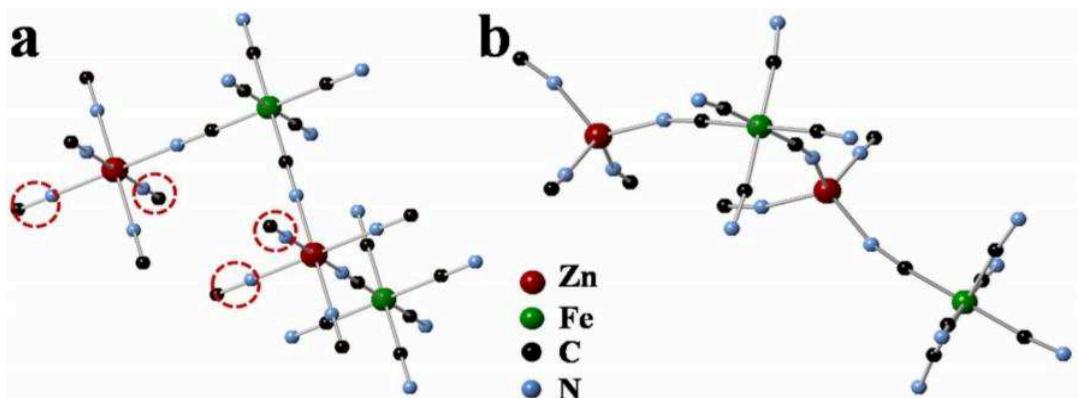
Nos hexacianometalatos, os metais de transição envolvidos são geralmente encontrados em uma coordenação octaédrica, com algumas exceções, dentro da célula unitária cúbica (Fm-3m), típico dos análogos azuis prussianos.¹⁴⁵ Alguns hexacianoferratos de zinco (II, III) foram relatados como hexagonais, onde o Zn^{2+} é encontrado coordenado tetraedricamente a quatro átomos de N dos ligantes CN. Essa coordenação fornece uma estabilidade térmica relativamente alta para estes materiais e também uma interessante estrutura porosa, pois ambos os centros metálicos saturam sua esfera de coordenação com átomos do grupo ponte (-C≡N-).¹⁴⁶

Dessa forma alguns hexacianoferratos de zinco (HCFZn) exibem estrutura romboédrica em que os tetraedros de ZnN_4 estão ligados a octaedros de FeC_6 através de ligantes CN para formar uma estrutura porosa tridimensional com grandes interstícios abertos onde encontram-se íons metálicos como Na^+ , K^+ , e Cs^+ e moléculas de água.¹⁴⁷

Para se entender o processo de transformação estrutural de cúbico a romboédrico que ocorre para alguns HCFZn é importante reconhecer a diversidade da estrutura cúbica dos HCFM. De acordo com Zhang et al.¹⁴⁷ a fórmula geral dos HCFM é $\text{A}_x\text{M}[\text{P}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual A é um metal alcalino e M e P são metais de transição. Quando a proporção M/P é 1, não há vacâncias na estrutura cúbica. Se a proporção de M/P não for igual a 1, como $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ou $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, vacâncias $[\text{P}(\text{CN})_6]^{z-}$ aparecerão na estrutura cúbica. Na fase cúbica do HCFZn ($\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), a razão M/P é 3/2, semelhante à do $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.¹⁴⁷ De acordo com Graveau et al., apenas 2/3 dos sítios atômicos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ são ocupados para alcançar a eletroneutralidade com a estrutura cúbica de face centrada de átomos de Zn. 1/3 de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dos sítios atômicos são deixados como vacâncias na estrutura do cristal, que são nominalmente ocupadas por moléculas de água para emparelhar com os átomos de Zn descoordenados. As outras moléculas de água não coordenadas são localizadas nos interstícios da estrutura cúbica. No entanto, a remoção de todas estas moléculas de água da fase cúbica do ZnHCF levará à instabilidade da estrutura cristalina, dando origem a uma transformação estrutural.¹¹⁰ Este processo de transformação estrutural é ilustrado na Figura 6, onde apenas uma parte da célula unitária é apresentada para maior clareza.

Figura 6. (a) Ambientes de coordenação do HCFZn para átomos de Zn e Fe em uma estrutura cúbica. Os círculos vermelhos tracejados representam as regiões onde os átomos de O das moléculas de água são ligados às unidades octaédricas, $[\text{Fe}(\text{C})_6]$ e

[ZnN₄(O₂)]. (b) Ambientes de coordenação do HCFZn para átomos de Zn e Fe na fase romboédrica. A unidade octaédrica, [Fe(C)₆], comporta-se como um bloco praticamente rígido. O tetraedro ZnN₄ está ligeiramente distorcido.



Fonte: Adaptado de ¹⁴⁷.

A remoção da água coordenada no cristal resulta na transformação do ZnN₄(O₂) coordenado octaédricamente (Figura 6-a) para o ZnN₄ coordenado tetraedralmente (Figura 6-b). Assim, a ligação N-Zn-N no ZnHCF desidratado não pode mais sustentar o seu estado de linearidade original no HCFZn de fase cúbica, mas forma um ângulo de ligação de ~108°, típico da coordenação tetraédrica. As unidades [Fe(CN)₆], no entanto, ainda preservam sua geometria original. Consequentemente, a mudança da condição de coordenação do Zn leva à transformação da fase cúbica para a fase romboédrica. Esta configuração de coordenação no HCFZn resulta na formação de grandes cavidades elipsoidais, nas quais os íons de zinco podem ser inseridos. Essa estrutura de transformação pode ser considerada como uma distorção em vez de reconstrução dos átomos internos.¹⁴⁷

Devido as suas características estruturais peculiares e que o diferem dos demais HCFM, o HCFZn vêm sendo alvo de estudos constantes, especialmente materiais com morfologia de microcristais cúbicos e nanoparticulas de Zn₃[Fe(CN)₆]₂•xH₂O têm

demonstrado grande potencial na aplicação em baterias, catalisadores e adsorventes de materiais radiativos.^{123,148,149}

1.8 Hexacianoferratos aplicados como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia

Em conjunto com a expansão em larga escala de dispositivos eletrônicos de consumo,¹⁵⁰ esforços globais são gastos no desenvolvimento de vários dispositivos de armazenamento recarregáveis, tais como baterias de íons lítio, níquel/hidreto metálico (Ni-MH) e chumbo-ácido.¹⁵¹⁻¹⁵⁵

Baterias de íons lítio operando com eletrólitos orgânicos, são atualmente os dispositivos de armazenagem de energia mais utilizados em equipamentos portáteis, e os mais promissores para uso em veículos elétricos e sistemas de geração alternativa de energia. As baterias de íon lítio (BIL) se destacam pela elevada densidade de energia com um alto potencial de célula. Estes potenciais, da ordem de 3,5 a 4 V, só podem ser conseguidos com eletrólitos orgânicos, os quais apresentam uma janela de estabilidade ampla o suficiente para evitar reações de decomposição. Após a comercialização bem-sucedida de BIL compostas por um eletrodo de LiCoO₂ de alto custo como material catódico, e grafite como material anódico em dispositivos portáteis no início dos anos 90, a pesquisa concentrou-se na tecnologia de baterias recarregáveis para comercializá-las em armazenamento estacionário de energia e aplicações de alta densidade de potência.

No entanto, uma redução significativa no custo de baterias de Li⁺ ainda é necessária mesmo para aplicações de tamanho médio, como veículos elétricos híbridos.¹⁵⁶ Desse modo, é altamente desejável desenvolver hospedeiros avançados de lítio com estruturas tridimensionais para melhorar a difusão/armazenamento de Li⁺. Por outro lado, as baterias de íons sódio e potássio são formas emergentes de baterias recarregáveis que

atraíram uma atenção considerável devido aos baixos custos e fácil acessibilidade de sódio e potássio.^{157,158} Considerando seu tamanho iônico maior comparado com o Li (por exemplo, Na (1,02 Å) vs. Li (0,76 Å)),¹⁵⁹ é ainda mais crucial procurar um hospedeiro com estrutura aberta, alto armazenamento de carga e custo acessível.

O azul da Prússia e seus análogos são materiais de eletrodos altamente promissores na aplicação em materiais de armazenamento de energia. Os AAP com estrutura tridimensional possuem grandes espaços para acomodar cátions, especialmente íons alcalinos maiores como K⁺ e Na⁺. Quando aplicado em baterias recarregáveis, os grandes canais e interstícios em sua estrutura aberta, tornam os AAP uma classe de excelentes materiais catódicos com longa vida útil e rápida cinética de transferência de carga. Os cátions hóspedes (Li⁺, Na⁺, K⁺) podem se acomodar nos interstícios nanométricos da estrutura e difundir através das seções transversais formadas pelo metal de transição e os ligantes CN. Devido ao seu baixo custo, estrutura aberta intrínseca e composição sintonizável, os AAPs e seus derivados têm grande potencial para serem aplicados em campos de armazenamento de energia eletroquímica.¹⁶⁰

Os AAPs também foram introduzidos em baterias secundárias empregando outros cátions além de sódio e potássio, incluindo metais como Mg, Ca, Zn e Al.¹⁶¹

O armazenamento de energia em AAPs é associado a inserção de íons juntamente com a reação redox correspondente dos metais de transição na estrutura. Alguns AAPs como o hexacianoferrato de níquel (HCFNi), hexacianoferrato de cobre (HCFCu) e HCFZn possuem apenas um sítio redox ativo, uma vez que o Ni e Cu são eletroquimicamente inertes na janela de operação de eletrólitos comuns. Em AAPs, como o hexacianoferrato de manganês (HCFMn), HCFFe e HCFCo, ambos os sítios M_A e M_B são centros redox-ativos. M_A e M_B geralmente tem diferentes potenciais redox, de modo que os dois pares redox geralmente são vistos em seus perfis de carga e descarga.¹⁶¹

Como forma de substituir as baterias de íons lítio afim de se obter dispositivos com uma alta capacidade, carga/descarga rápida, bem como seguros e ambientalmente amigáveis, as baterias multivalentes de íons zinco (BIZ) são amplamente estudadas. O zinco com baixo potencial (0,78 V vs. potencial de eletrodo de hidrogênio padrão), alta capacidade teórica (820 mAh g^{-1}), segurança inata e baixo custo, tem sido usado como um ânodo altamente promissor para fabricar baterias aquosas recarregáveis.^{162,163} No entanto, materiais catódicos que permitem a inserção reversível de Zn^{2+} divalente em eletrólitos aquosos são muito limitados, o que dificulta bastante o desenvolvimento de baterias recarregáveis à base de Zn.¹²² Apesar disso, devido a estrutura aberta dos AAPs, estes vêm sendo comumente utilizados como materiais catódico em baterias de íons Zn, mostrando resultados promissores, como é mostrado na tabela 1. Apesar de existir um longo caminho antes da aplicação prática, a relação custo-benefício, a escalabilidade de desempenho e segurança de células pode tornar estes dispositivos uma alternativa viável aos atuais sistemas baseados em Li.¹²²

Tabela 1. Capacidades específicas de cátodos baseados em AAPs para baterias de íons Zn.

Cátodo/Ânodo	Eletrólito	Capacidade	Estabilidade/ciclos	Ref.
HCFNi//Zn	Aquoso	$76,2 \text{ mAh g}^{-1}$	81%/1000 (500 mA g ⁻¹)	¹²²
HCFCu//Zn	Aquosa	56 mAh g^{-1}	96,3%/100 (60 mA g ⁻¹)	¹⁶⁴
HCFZn//Zn	Aquosa	$65,4 \text{ mAh g}^{-1}$	81%/100 (300 mA g ⁻¹)	¹⁶⁵
HCFFe//Zn	Aquosa	120 mAh g^{-1}	30%/50 (10 mA g ⁻¹)	¹⁶⁶
HCFNi//Zn	Não-aquoso	55,6 mAh	90%/35 (0,2 C)	¹⁶⁷

1.9 Filmes finos aplicados em dispositivos de armazenamento de energia

Atualmente, o progresso contínuo em dispositivos eletrônicos, em particular dispositivos eletrônicos portáteis, está criando novos serviços e produtos para revolucionar nosso cotidiano. Esses dispositivos portáteis com funções diferentes exigem fontes de energia altamente eficientes para sustentar seu uso. A inovação na tecnologia de baterias e a forte demanda do mercado de consumo por dispositivos portáteis, ultrafinos/leves e flexíveis, como displays roll-up, telas sensíveis ao toque, tags de identificação por radiofrequência (RFID), eletrônica inteligente, sensores vestíveis e equipamentos médicos implantáveis, estão impulsionando o rápido desenvolvimento da eletrônica baseada em filmes finos.¹⁶⁸

O progresso recente no estudo destes novos equipamentos eletrônicos e dispositivos de armazenamento de energia finos, leves e ecológicos vêm sendo largamente estudada a fim de explorar seu desempenho.^{169,171} Embora alguns tipos de substratos como filmes finos nos eletrodos compósitos tenham sido relatados,^{172,173} ainda é um grande desafio fabricar dispositivos de armazenamento de energia na forma de filme com alta resistência mecânica e excelente estabilidade elétrica.

O principal desafio para a realização de baterias flexíveis é projetar e fabricar materiais confiáveis com alta capacidade, estabilidade, boa condutividade e flexibilidade robusta, acoplados a eletrólitos e separadores de alto desempenho em uma montagem racional.¹⁶⁸

Algumas abordagens para superar este desafio são o uso de nanocompósitos baseados em materiais condutores (como os NTCs e o grafeno) com nanopartículas do material eletroativo. Além disso, o método empregado para processar o material para aplicação é um passo fundamental, visto que filmes espessos podem danificar o desempenho do dispositivo, bloqueando o acesso dos locais eletroativos internos e evitando o uso de altas correntes de carga e descarga.

Recentemente, vem sendo crescente os relatos da fabricação de filmes finos empregados na construção de dispositivos de armazenamento de energia. Devido às excelentes propriedades mecânicas e elétricas, amostras nanoestruturadas como nanotubos, nanofios, nanofolhas e nanopartículas têm grande potencial para serem fabricadas como eletrodos flexíveis e transparentes.^{174,175} Por exemplo, redes de nanofios de prata com configurações onduladas foram demonstradas. Essas redes mostram um grande potencial na estabilidade eletromecânica baseados na transferência de redes dos nanofios para uma variedade de substratos. Além disso, a transmitância do eletrodo das redes de nanofios de Ag chega a 80,1%, o que significa que as redes de nanofios de Ag são adequadas para dispositivos flexíveis e transparentes.¹⁷⁶ O nanopapel, um filme condutor autônomo semelhante a um papel, também é usado com frequência devido a características exclusivas de flexibilidade e transparência integradas superiores. Bin Yao et al. demonstram o nanopapel de trióxido de molibdênio como um eletrodo de papel transparente ultrafino.¹⁷⁷ E este eletrodo apresenta excelente desempenho tanto em baterias de íons de lítio quanto em supercapacitores, indicando o grande potencial deste eletrodo de nanopartículas em dispositivos de armazenamento de energia flexíveis e transparentes.

Outra classe de materiais promissores na confecção de dispositivos de armazenamento de energia na forma de filmes são os análogos do azul da Prússia, isso devido principalmente à sua capacidade na intercalação de diferentes íons e na sua facilidade de síntese e deposição em eletrodos na forma de filmes finos. Yutakata et al. investigaram a taxa de descarga em eletrodos baseados em filmes finos de análogos do azul da Prússia $M_x[Fe(CN)_6]zH_2O$ ($M = Fe, Ni, Co, Mn$ e Cd), utilizados como cátodos em baterias de íons Li^+ , onde foi visto que com exceção do composto de Co , as capacidades em 100 C excedem 60% daquelas em 1 C.¹⁷⁸ Tung e colaboradores

sintetizaram um filme compósito entre óxido de tungstênio e hexacianoferrato de índio combinado a um polímero como eletrólito, este foi utilizado na construção de uma bateria eletrocrômica de íons K^+ e H^+ , que pode ser carregado/descarregado de forma reversível entre 0,5 e 1,5 V a uma taxa de $0,025 \text{ mA cm}^{-2}$.¹⁷⁹ Um filme nanocompósito entre hexacianoferrato de ferro e nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes multiplas (SWCNT/HCFFe e MWCNT/HCFFe) foi sintetizado por Nossol et al. afim de verificar o desempenho como material catódico em baterias de íons potássio, apresentando um comportamento reversível e uma capacidade específica de $8,3 \text{ mAh cm}^{-3}$ e $2,7 \text{ mAh cm}^{-3}$ para SWCNT/HCFFe e MWCNT/HCFFe respectivamente.¹⁸⁰ Recentemente, Bors et al. sintetizaram um filme fino de hexacianoferrato de cromo (II), aplicado como material catódico exibindo potenciais de meia carga ($E_{1/2}$) de 0,69 e 0,72 vs Ag/AgCl para intercalação de Na^+ e K^+ , respectivamente, alta capacidade específica de $\sim 88 \text{ mAh g}^{-1}$ (10 C) e uma capacidade de retenção de 60% após 1000 ciclos.¹⁸¹ Um filme fino de hexacianoferrato de vanádio ($\text{Na}_2\text{VO}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), também foram utilizado como material catódico promissor para baterias de íon Na^+ com potencial de inserção/extracão muito positivos ($E_{1/2}$ de $\sim 0,91 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) em meio ácido com uma capacidade específica de $\sim 80 \text{ mAh g}^{-1}$ registrado em altas taxas de C (30 C).¹⁸²

Sendo assim, devido ao comportamento dos análogos do azul da Prússia, a sua aplicação como material catódico na forma de filmes finos para baterias de diferentes íons tem despertado cada vez mais o interesse de vários sistemas e pesquisadores, principalmente pelo fato de abrir a possibilidade de construir uma bateria clara, e como consequência, tornar transparente os dispositivos (telefones celulares, tablets, câmeras e relógios). Além disso, a flexibilidade nas rotas de preparo de filmes destes materiais e a possibilidade de associação com outras estruturas na forma de nanocompósitos tornam os AAP materiais ainda mais versáteis na aplicação em diferentes tipos de baterias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo geral a síntese e caracterização de filmes compósitos formados entre hexacianoferrato de zinco e nanotubos de carbono (NTC) ou óxido de grafeno reduzido (OGr), tendo como base o método de síntese interfacial, visando sua aplicação como material catódico em baterias recarregáveis de íon zinco.

2.2 Objetivos específicos

Especificamente, pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

- Síntese de filmes finos de hexacianoferrato de zinco pelo método interfacial;
- Síntese de filmes finos nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono e hexacianoferrato de zinco e entre óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato de zinco;
- Caracterização de todos os materiais obtidos pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional (IV e Raman), espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Estudo do comportamento voltamétrico em diferentes condições;
- Estudo do desempenho dos compostos como material catódico em baterias recarregáveis de íon zinco.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Serão apresentados a seguir os reagentes e procedimentos experimentais utilizados na preparação dos materiais estudados, bem como as metodologias e técnicas utilizadas na sua caracterização química, estrutural, morfológica e eletroquímica.

3.1 Reagentes

Todos os reagentes a seguir foram utilizados sem tratamento prévio: cloreto de zinco (Isofar, 98,0%), ácido clorídrico (Synth, 38,0%), ferricianeto de potássio (Applichen Panreac, 99,0%), ciclohexano (Panreac, 99,0%). Todas as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q da Milipore®.

Os matérias carbonáceos utilizados foram nanotubos de carbono múltiplas camadas (Nanocyl), com um diâmetro de 9,5 nm e comprimento de 1,5 µm. Óxido de grafeno obtido através do método Hummers⁸⁹ seguido de esfoliação mecânica no banho de ultrassom e reduzido quimicamente utilizando como agente redutor borohidreto de sódio.^{183,184}

3.2 Instrumentação

3.2.1 Difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram executadas em um equipamento Shimadzu XRD 6000 (Japão) equipado com radiação CuKa ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 60° no modo 2θ com passo $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ e com acumulação de 1 s. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ-UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento LabRAM HR Evolution (HORIBA, Kyoto, Japão) usando um laser de argônio ($\lambda = 532$ nm) com uma incidência de 25% em relação à faixa de 4000-200 cm⁻¹. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada através de fitting multi-peaks Lorentziano.

3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm⁻¹. As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo absorbância, com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Para obtenção das imagens de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para aquisição dos espectros foi utilizado uma voltagem de 10 kV. Este equipamento está locado no LMIQ-UFU.

3.2.6 Análises eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em um potenciostato µAUTOLAB PGSTAT 12 Metrohm conectado a um microcomputador controlado pelo programa NOVA 1.11. O sistema de três eletrodos foi constituído por um eletrodo de trabalho (ITO modificado com filmes de HCFZn, HCFZn/OGr ou HCFZn/NTC), um contra-eletrodo (platina) e um eletrodo de referência $[Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl^{-}_{(aq)}]$ ($KCl\ 3,0\ mol\ L^{-1}$). O sistema curto-circuito foi constituído por um cátodo (ITO modificado com filmes HCFZn, HCFZn/NTC) e um ânodo (chapa de aço galvanizado) junto a um eletrólito de $ZnCl_2\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ montando assim uma célula eletroquímica de dois eletrodos.

As medidas de cronopotenciometria foram feitas utilizando o mesmo aparato experimental que o utilizado para as medidas voltamétricas. Os potenciais de corte utilizados foram -0,2 e 1,3 V, para o sistema de três eletrodos e 0,8 e 2,2 V para o sistema de dois eletrodos. Em ambas as células foi utilizado como eletrólito de suporte uma solução de $ZnCl_2\ 1,0\ mol\ L^{-1}$. O estudo de carga-descarga utilizou as densidades de corrente de 100, 250, 500, 1000, 2500 e 5000 $mA\ g^{-1}$, onde foram realizados 5 ciclos para cada corrente. No estudo de estabilidade a densidade de corrente de $250\ mA\ g^{-1}$ foi adotada, sendo realizados 200 ciclos.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas utilizando o módulo FRA 2 acoplado em um potenciómetro μ AUTOLAB PGSTAT 128N Metrohm controlado pelo software NOVA 1.11. Os eletrodos foram submetidos a um circuito de potencial aberto por 5 minutos e posteriormente foram realizadas análises de impedância na faixa de frequências de 20kHz a 0,1 Hz, usando uma amplitude de perturbação de 10 mV. Como eletrólito foi utilizado uma solução de $ZnCl_2$ 1,0 mol L⁻¹ (pH= 2). O circuito equivalente foi gerado utilizando o software NOVA 1.11.

3.3 Síntese do Óxido de grafeno e redução química

O óxido de grafeno reduzido foi preparado no grupo de pesquisa do professor Dr. Sérgio Humberto Domingues (MackGraph – Universidade Presbiteriana Mackenzie). O processo de síntese foi realizado em duas etapas. O primeiro passo foi a oxidação de flocos de grafite natural utilizando o agente oxidante Mn_2O_7 , obtido pela reação do ácido sulfúrico e do permanganato de potássio. Após o período da reação de oxidação (75 min), adicionou-se 700 mL de água destilada com peróxido de hidrogênio a 3%. Posteriormente, o sólido formado foi filtrado, lavado com solução de HCl (5%) e água até pH aproximado de 7, e depois seco em estufa a 60 °C. O material seco preparado foi denominado como óxido de grafite. Esta abordagem é comumente chamada de método Hummers.⁸⁹ Depois de obter o óxido de grafite, este material foi exfoliado em água (em proporções conhecidas) usando um banho ultrassônico que resultou em dispersões de óxido de grafeno (OG).

Para a síntese química do OGr a partir do OG, a redução com $NaBH_4$ foi utilizada na proporção de 1,0 mL de dispersão aquosa de óxido de grafeno para 6,0 mg de $NaBH_4$. O material obtido (OGr) foi então filtrado, lavado várias vezes com água destilada e seco a 100 °C durante 24 h.^{183,184}

3.4 Síntese dos filmes de hexacianoferrato de zinco

A síntese dos filmes de HCFZn foi realizada de acordo com o método interfacial,²⁷ da seguinte forma: 20 mL de ciclohexano forma adicionados em um balão de fundo redondo de 50 mL para composição da fase orgânica. No mesmo frasco são adicionados 10 mL de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de ZnCl₂ e logo em seguida 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] referentes aos reagentes precursores do HCFZn, compondo dessa forma a fase aquosa do sistema de duas fases. Então o sistema é mantido em agitação constante (1500 rpm). Após 24 h, a agitação magnética é interrompida e uma película de cor amarela transparente é formada espontaneamente na interface. A fase aquosa foi removida e substituída por água destilada até atingir um valor de pH igual a 7.

O sistema de duas fases contendo o filme HCFZn foi transferido para um bêquer contendo o substrato de interesse (ITO, silício, quartzo) fixado em uma haste de cobre. O filme foi depositado sobre o substrato usando o levantamento da haste de cobre na direção do filme. Em seguida, o filme foi seco ao ar por um período de 12 h e posteriormente seco em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 2 h.

3.5 Síntese de filmes compósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanomateriais de carbono pelo método interfacial

A síntese do filme compósito HCFZn/OGr foi realizada de acordo com o método interfacial descrito no tópico anterior. Contudo, a fase orgânica foi constituída por 2,0 mg de OGr dispersos em 20 mL de ciclohexano num banho de ultrassom durante 30 min. Em seguida, a dispersão é transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL. No mesmo frasco são adicionados 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de ZnCl₂ e logo em seguida 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] referentes aos reagentes precursores do HCFZn,

compondo dessa forma a fase aquosa do sistema de duas fases. O procedimento então segue as mesmas especificações descritas anteriormente.

Para a preparação do filme compósito HCFZn/NTC 0,15 mg de NTC são dispersos em 20 mL de ciclohexano utilizando uma sonda de ultrassom (Cole-Parmer, modelo CV18) durante 10 minutos (pulsos de 50 s ligado e 10 s desligado) com uma amplitude de 35%. Em sequência, a dispersão é transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL, sendo em seguida adicionados os componentes da fase aquosa constituída dos reagentes precursores do HCFZn nas mesmas proporções descritas para a preparação do compósito HCFZn/OGr. O procedimento então segue as mesmas especificações descritas anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

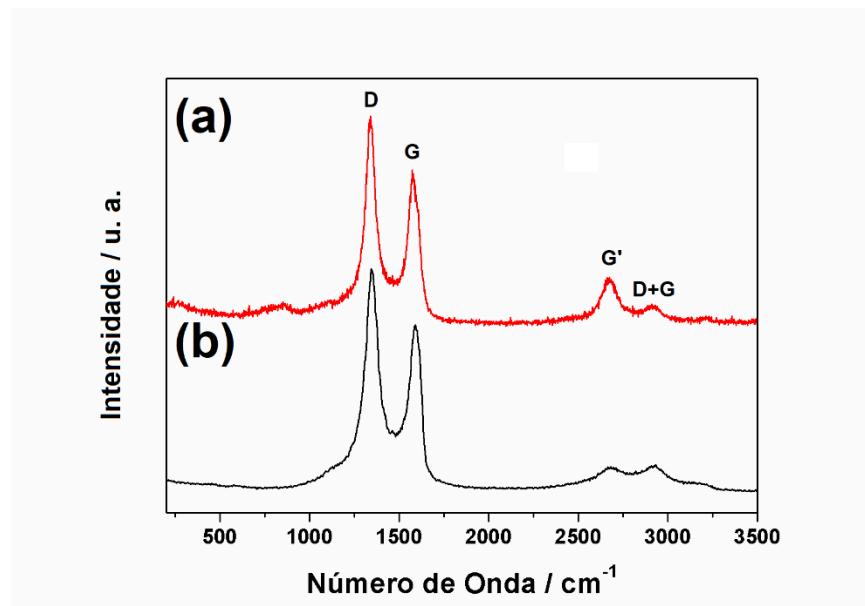
4.1 Caracterização dos nanomateriais de carbono

4.1.1 Espectroscopia Raman

As características estruturais dos nanomateriais de carbono utilizados são de fundamental importância para definição das propriedades eletroquímicas das amostras, desse modo, nessa etapa, são discutidas as caracterizações por espectroscopia Raman do óxido de grafeno reduzido e dos nanotubos de carbono utilizados para a fabricação dos filmes compósitos entre estes e o hexacianoferrato zinco.

A técnica de espectroscopia Raman proporciona informações precisas a respeito da estrutura de materiais carbonáceos como o NTC e o OGr, onde as propriedades eletrônicas e vibracionais podem ser investigadas juntas. Os espectros obtidos a partir do laser de excitação de 532 nm estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7. Espectro Raman dos nanomateriais de carbono (a) Nanotubos de Carbono (b) Oxido de grafeno reduzido.



A partir dos espectros são observadas bandas características de materiais grafíticos, tais como D, G, e 2D e D+G. A banda centrada em aproximadamente 1330 cm^{-1} , é denominada banda D, e esta corresponde ao modo de respiração dos átomos de carbono nos anéis aromáticos. Essa banda é proibida e sua existência indica a presença de defeitos. Esses defeitos estão principalmente relacionados a alta contribuição de vacâncias, *stone-wales* e grupos funcionais remanescentes. Para os dois materiais utilizados observa-se a alta intensidade da banda D, correspondente a presença de defeitos (NTC) e/ou e grupos funcionais (OG).¹⁸⁵⁻¹⁸⁷

A segunda banda centrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , conhecida como banda G, corresponde aos fônons E_{2g} ópticos no centro da zona de Brillouin e representa o estiramento da ligação de pares de carbono sp^2 das estruturas das folhas de OGr e dos NTC.^{185,187}

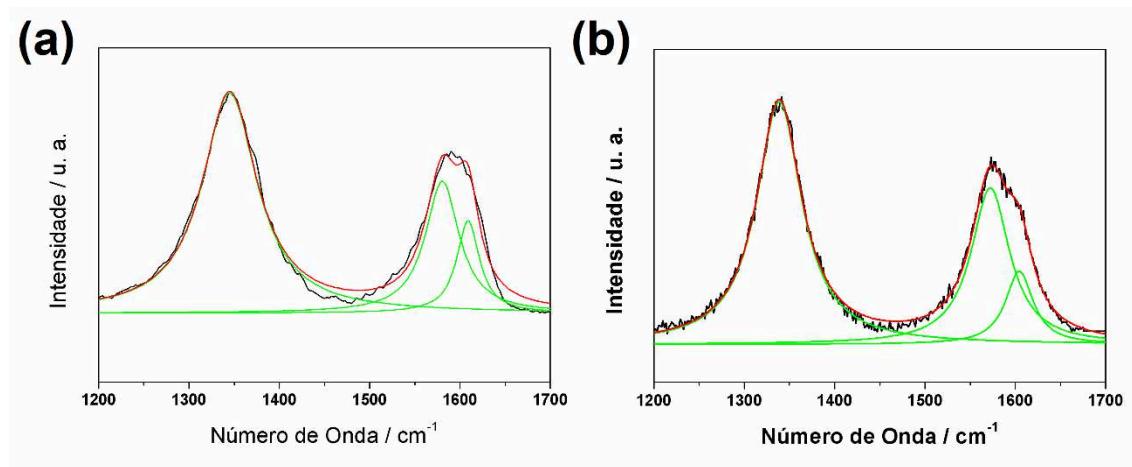
Em ambos os materiais foi observado a presença de uma terceira banda centrada em aproximadamente 2700 cm^{-1} . Essa banda, chamada G' ou 2D, é gerada por um espalhamento Raman de segunda ordem associada a um sobretono da banda D, sendo relacionada a organização no plano bidimensional do grafeno.^{188,189}

Como relatado anteriormente, ambas as amostras apresentam alta quantidade de defeitos estruturais na rede de carbonos sp^2 , evidenciado pela ocorrência da banda D em alta intensidade. Tal fato é justificado pela presença de ligações incompletas além de grupos funcionais oxigenados remanescentes ligados à estrutura do OGr.^{92,187} Já em relação aos nanotubos de carbono é possível associar a intensidade da banda D à grande área superficial dessa estrutura, uma vez que a superfície, de um modo geral possui muitos defeitos e desordens, o que indica a presença de um material defeituoso.^{190,191}.

Considerando a atribuição dos sinais do espectro, a razão da área das bandas D/G podem ser utilizadas como parâmetro de organização estrutural. De acordo com a

deconvolução das respectivas bandas (Figura 8), foram encontrados valores de 1,88 e 2,32 para os NTC e OGr, respectivamente, indicando uma presença mais pronunciada de defeitos de borda e estruturais nas folhas de OGr em relação aos NTCs.

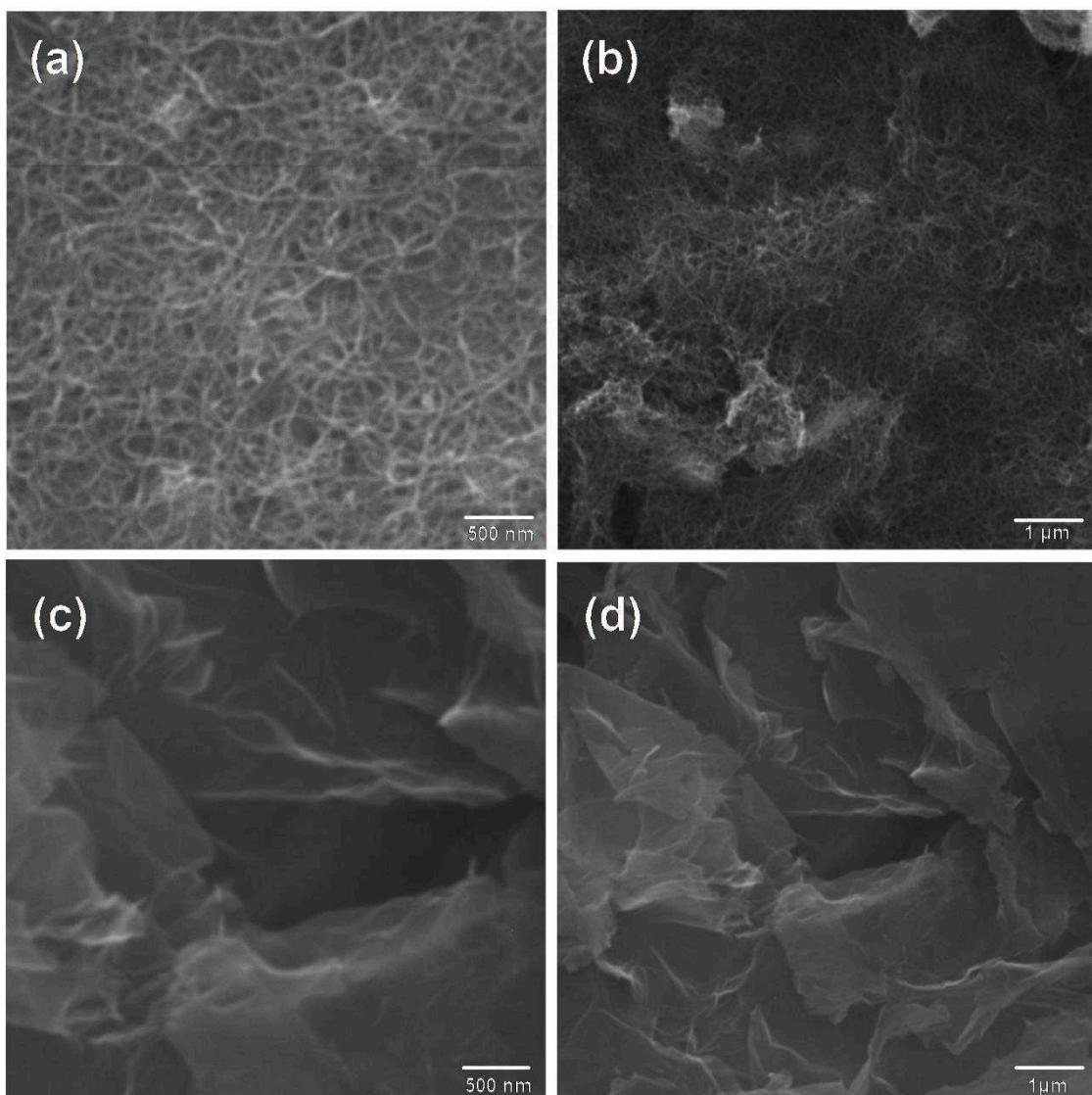
Figura 8. Deconvolução das bandas presentes na região de 1200 a 1700 cm⁻¹ dos nanomateriais (a) OGr e (b) NTC



4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias e tamanhos dos nanomateriais de carbono foram analisados por MEV em diferentes ampliações. A Figura 9 (a-b) exibe a presença de grande número de NTCs dispersos sobre o substrato em um arranjo *spaghetti-like*. Já a Figura 9 (b-c) mostra a disposição das folhas de OGr na superfície do substrato, onde nota-se a presença de folhas sobrepostas, dobradas ou torcidas formando uma especie de emaranhado de camadas do material carbonáceo.

Figura 9. Imagens de MEV dos nanomateriais de carbono (a-b) NTCs; (c-d) OGr.



4.2 Estudo da formação dos filmes de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC

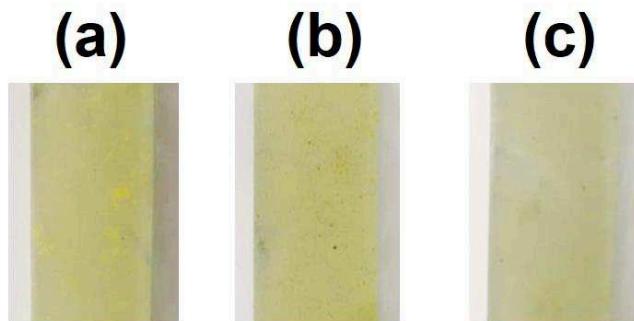
4.2.1 Síntese

Todos os filmes foram obtidos de acordo com a metodologia descrita anteriormente. A síntese dos filmes teve uma duração de 24 horas, sendo em seguida secos à estufa durante 2 horas.

No procedimento de síntese dos filmes foi observada a ocorrência da reação logo após a inserção dos reagentes precursores no frasco reacional, onde após a síntese dos materiais foi possível observar colorações distintas entre os compostos preparados, tendo

os filmes de HCFZn, HCFZn/OGR e HCFZn/NTC colorações amarela, amarelo-esverdeado e amarelo escuro respectivamente (Figura 10). Posteriormente os materiais foram submetidos a técnicas de caracterizações e estudo do comportamento eletroquímico.

Figura 10. Filmes finos a) HCFZn; b) HCFZn/OGr; c) HCFZn/NTC depositados sobre substrato ITO.



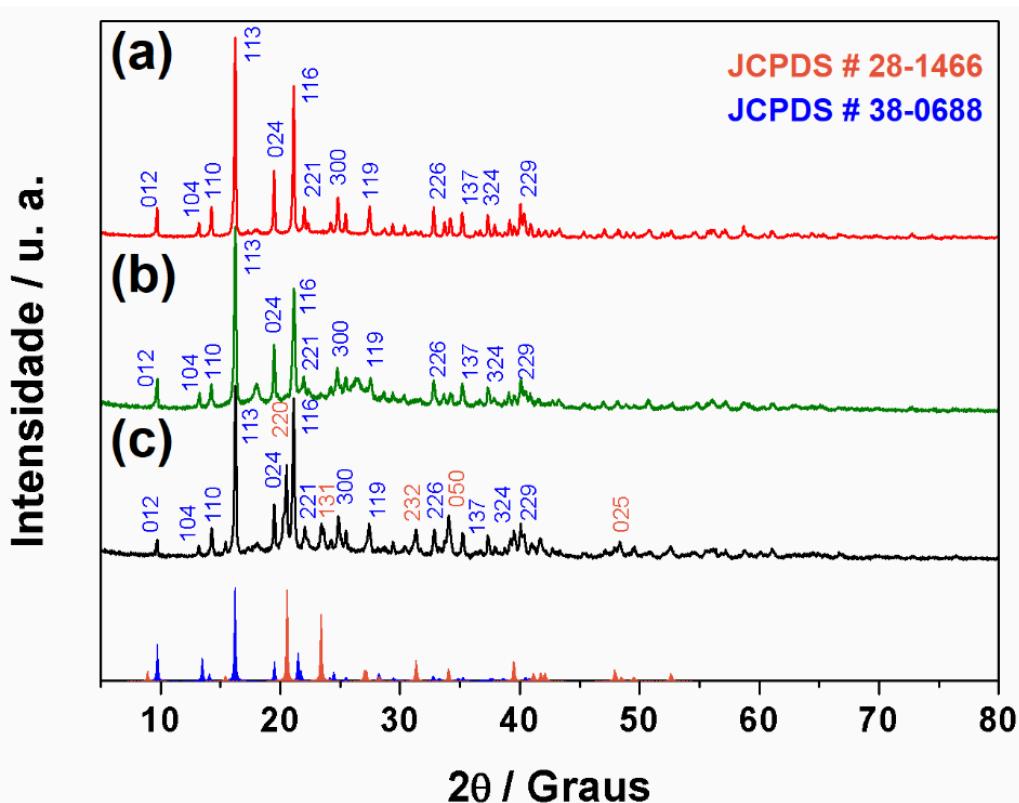
4.2.2 Caracterização por difração de raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidas em todas as sínteses. Em todos os difratogramas é possível observar que todos os materiais sintetizados apresentaram estrutura cristalina.

Os picos de DRX para as amostras de HCFZn e HCFZn/OGr estão bem indexados a estrutura $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ (JCPDS # 38-0688), correspondente a fase romboédrica do hexacianoferrato de zinco pertencente ao grupo espacial R-3c. Diferentemente, o filme compósito HCFZn/NTC apresenta uma mistura de fases, sendo elas a fase romboédrica e uma segunda fase associada a estrutura ortorrômbica do $Zn^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2,5H_2O$ (JCPDS # 28-1466).^{192,193} A estrutura ortorrômbica possui baixa estabilidade térmica, associada com a presença de moléculas de água em meio a estrutura do ZnHCF, e que quando aplicado um tratamento térmico essas moléculas de água são removidas facilmente, convertendo-se então na fase romboédrica. Porém, quando o hexacianoferrato

está na presença dos NTCs essa conversão não ocorre, indicando que os nanotubos atuam na preservação de parte da estrutura ortorrômbica, mesmo após o processo de secagem dos filmes.

Figura 11. Difratogramas dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC. Padrões de difração romboédrico (azul), ortorrômbico (laranja).



Para se obter informações sobre o tamanho de cristalito das amostras, foi utilizada a Equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Em que D é o tamanho médio do cristalito, k é uma constante relacionada à morfologia da amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg e β = largura a meia altura do pico de intensidade 100% da amostra, referente

ao plano (113). Os valores de tamanho de cristalito obtidos pela equação de Dey-Scherrer foram de 72,8 nm, 53,6 nm e 57,8 nm para as partículas de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC, respectivamente. Os valores obtidos, indicam que a presença dos nanomateriais de carbono induz a diminuição no tamanho do cristalito e consequentemente uma maior desorganização da estrutura a longo alcance.

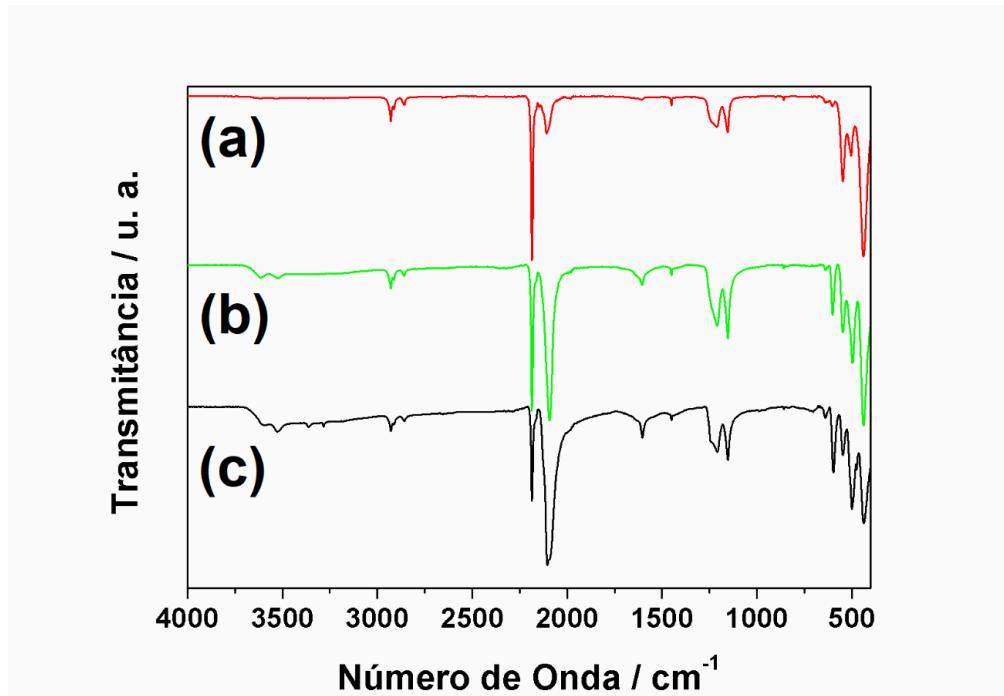
4.2.3 Caracterização por espectroscopia na região do IV (Espectroscopia IV)

Os materiais contidos na interface de todos os sistemas preparados foram submetidos à caracterização por espectroscopia na região do IV (Figura-12). Por meio dessa técnica foi possível obter informações a respeito da estrutura organizacional a curto alcance dos filmes sintetizados.

Os espectros de IV dos hexacianoferratos são compostos por três vibrações dentro da unidade octaédrica $[M(CN)_6]$, cujos sinais são observados por espectroscopia IV, estes modos são: $\nu(CN)$, $\delta(MCN)$ e $\nu(MC)$; e vibrações relacionadas à presença de água, $\nu(OH)$ e $\delta(HOH)$, dependendo da estrutura do material.

Quando comparamos os sinais dos nanocompósitos sintetizados notamos que não houve distinção entre a posição das bandas nos espectros de IV. Porém, quando os filmes de HCFZn/OGr e HCF/NTC são analisados frente ao filme HCFZn puro observou-se bandas associadas a presença de moléculas de água para os filmes nanocompósitos, indicando que os nanomateriais de carbono possuem influencia na retenção de moléculas de água na estrutura do HCFZn sintetizado, impedindo a retirada das mesmas durante o processo de secagem dos filmes. No caso do OGr as bandas discutidas anteriormente também podem estar relacionadas a presença de moléculas de água adsorvidas no material carbonáceo.

Figura 12. Espectros de infravermelho dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC



No entanto, apesar das diferentes características apresentadas dos filmes preparados, evidenciando a influência dos materiais carbonáceos na estrutura do HCFZn, não foi possível observar nos espectros a presença de nenhuma banda relacionada aos nanomateriais de carbono. Esse fato está atribuído a baixa intensidade das bandas correspondentes aos nanotubos de carbono e ao óxido de grafeno reduzido em espectros de infravermelho.¹⁹⁴

Em todos os espectros observa-se a presença de duas bandas características do estiramento $\nu(\text{CN})$. A posição dessas bandas é sensível à diferença de valência, configuração eletrônica e número de coordenação dos metais ligados aos átomos de C e N dos ligantes CN. Quanto maior o estado de oxidação, mais forte é a ligação σ , e maior é a frequência da vibração $\nu(\text{CN})$.¹⁹⁵ Desta forma, sugere-se que a presença das duas bandas está associada à duas espécies de hexacianoferratos de zinco com diferentes

estados de oxidação, com a banda em 2188 cm^{-1} relacionada com a presença de íons férricos, e a banda em 2017 cm^{-1} indicando a presença de Fe^{2+} . Nota-se uma contribuição bastante acentuada da banda em menor número de onda para os nanocompósitos, quando em comparação com o HCFZn puro, mostrando novamente uma contribuição da fase ortorrômbica quando da presença dos materiais de carbono. Esse fato fica mais evidente no espectro do filme HCFZn/NTC, onde a intensidade relativa das bandas sofre uma inversão quando comparado com o HCFZn. Na Tabela 2 são apresentadas as frequências das bandas de absorção no IV para os filmes preparados.¹⁴⁶

Tabela 2. Frequência (em cm^{-1}) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.¹⁴⁶

Amostra	v(CN)	$\delta(\text{MCN})$	v(MC)	v(ZnN)	v(OH)	$\delta(\text{HOH})$
HCFZn	2188, 2117	549	444	491	---	---
HCFZn/OGr	2188, 2107	549	444	491	3614	1604
HCFZn/NTC	2188, 2107	549	444	491	3614	1604

Além das bandas associadas a estrutura do HCFZn, também estão presentes bandas características do solvente utilizado durante o processo de síntese interfacial, estas bandas são observadas em baixa intensidade nos seguintes números de onda: $2933\text{-}2862\text{ cm}^{-1}$ (v(CH₃)) e 1459 cm^{-1} ($\delta(\text{CH})$) e estão diretamente relacionado a estrutura do ciclohexano, entretanto devido a baixa intensidade das bandas características referentes a presença do solvente na amostra analisada, sugere-se que devido ao fato do material produzido se tratar de um filme fino, este solvente é em grande parte evaporado durante o processo de secagem e portanto não tem influência nas aplicações do material.

É possível notar a presença de bandas na região de 1211 e 1149 cm⁻¹ para todos os materiais sintetizados. Estas bandas, porém, não eram esperadas para estrutura química do HCFZn e não são observadas em nenhuma literatura predecessora a este trabalho e relacionada ao hexacianoferrato de zinco. Uma possível explicação para a ocorrência destas bandas está relacionada ao processo de síntese adotado promover a formação de ligações simples entre os átomos de carbono e nitrogênio em meio a estrutura do hexacianoferrato de Zn.¹⁹⁶

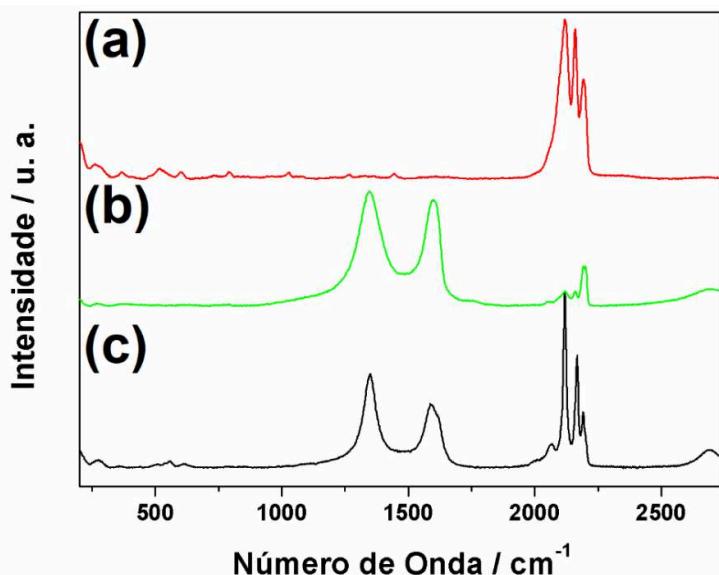
4.2.4 Caracterização por espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com laser de excitação de 532 nm, e estão apresentados na Figura 13. A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada com intuito de observar as interações presentes entre as nanoestruturas de carbono e a partículas de HCFZn. Para ambos os compósitos são observadas bandas associadas aos materiais carbonáceos, indicando dessa maneira o sucesso na preparação dos filmes compósitos de HCFZn/OGr e HCFZn/NTC pelo método interfacial. Para os dois compósitos são observadas quatro bandas distintas relacionadas as nanoestruturas de carbono em 1345, 1594, 2680 e 2930 cm⁻¹, correspondente as bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente, as quais foram discutidas anteriormente.

As bandas associadas a estrutura do HCFZn podem ser observadas em 517 e 602 cm⁻¹ (atribuídas ao estiramento de Fe-C) e em 2119, 2161 e 2191 cm⁻¹, atribuídas a uma espécie A_{1g}, de vibração totalmente simétrica vCN. As duas bandas em baixo número de onda (~2119 e ~2161 cm⁻¹) são características do estiramento C≡N relacionado ao ferro 2+ octaédricamente coordenado, enquanto a banda única em ~2191 cm⁻¹ é característica de estiramento próximo a ferros oxidados. Nesse sentido nota-se para o filme HCFZn/NTC uma intensidade bastante elevada da banda em 2119 cm⁻¹, atribuída ao

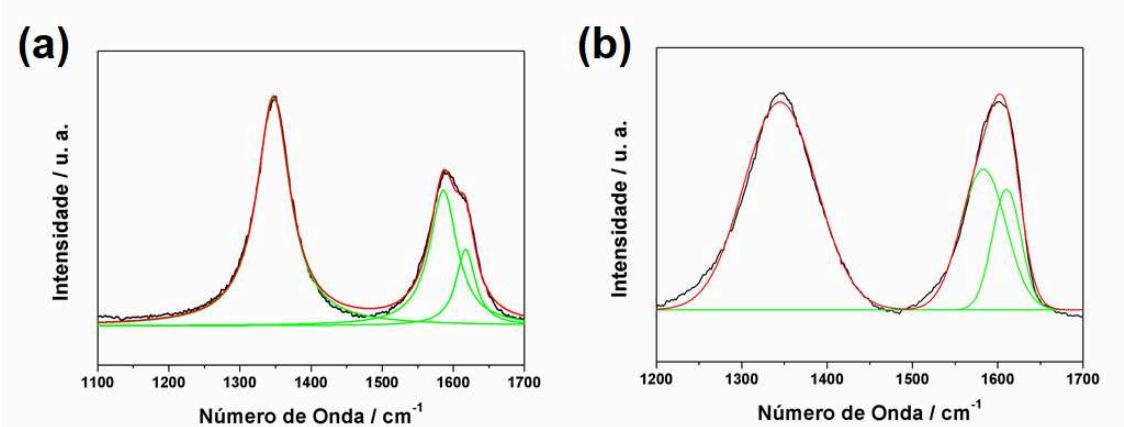
estiramento C≡N associado ao Fe²⁺, comparada com a banda em 2191 cm⁻¹, indexada ao estiramento C≡N associado ao Fe³⁺, o que não ocorre de maneira tão evidente nos filmes de HCFZn e HCFZn/OG. Esse resultado corrobora os dados de DRX e IV, que mostram uma contribuição mais significativa de íons ferrosos na estrutura do hexacianoferrato de zinco quando na presença dos nanotubos de carbono.

Figura 13. Espectros Raman dos materiais sintetizados ($\lambda = 532$ nm). (a) HCFZn, (b) HCFZn/OG, (c) HCFZn/NTC



Para um melhor entendimento das propriedades estruturais dos nanomateriais de carbono presentes nos filmes foram realizadas as deconvoluções das bandas D e G (Figura 14). A partir desse procedimento foi possível obter os valores de I_D/I_G , e por consequência estimar o grau de desordem dos materiais de carbono. Para o compósito HCFZn/NTC essa relação é de 2,0, já para o compósito HCFZn/OG o I_D/I_G é igual a 2,32. Para ambos os nanocompósitos observa-se valores similares aos respectivos nanomateriais de carbono sem a presença do HCFZn (Figura 7), o que indica que a metodologia utilizada para a preparação dos nanocompósitos não aumentou o número de defeitos na estrutura.

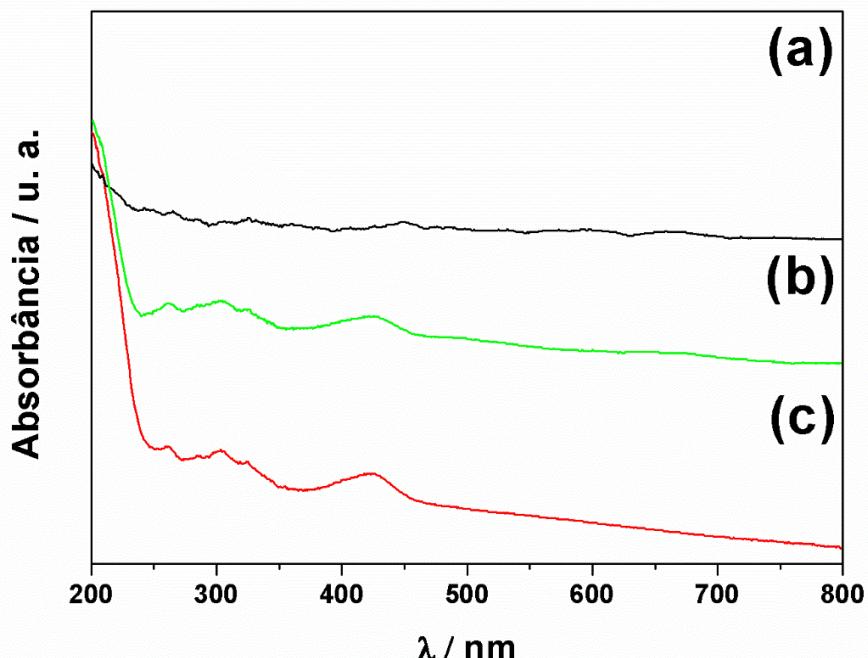
Figura 14. Deconvolução das bandas presentes na região de 1000 a 1800 cm⁻¹ dos compósitos a) HCFZn/NTC e b) HCFZn/OGr



4.2.5 Espectroscopia na região do UV-visível

Os filmes preparados foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis, na faixa de 200 a 800 nm. A Figura 15 mostra os espectros dos três filmes sintetizados. Como é conhecido, o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tem três bandas de absorção características em 260, 302 e 420 nm, que são atribuídas às seguintes transições $2T_{1g} \rightarrow 2E_{1g}$, $2T_{2u} \rightarrow 2T_{2g}$ e $2T_{1g} \rightarrow 2T_{2g}$, respectivamente, referentes a transferência de carga ligante-metal.¹⁹⁷ Os espectros também revelam que a intensidade das bandas atribuídas à estrutura do HCFZn é nitidamente menor para o filme compósito HCFZn/OGr e ainda menor para o filme HCFZn/NTC indicando que a presença dos nanomateriais de carbono possui influência na absorbância do HCFZn.

Figura 15. Espectros de absorção UV-Vis para os filmes: (a) HCFZn/NTC, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn

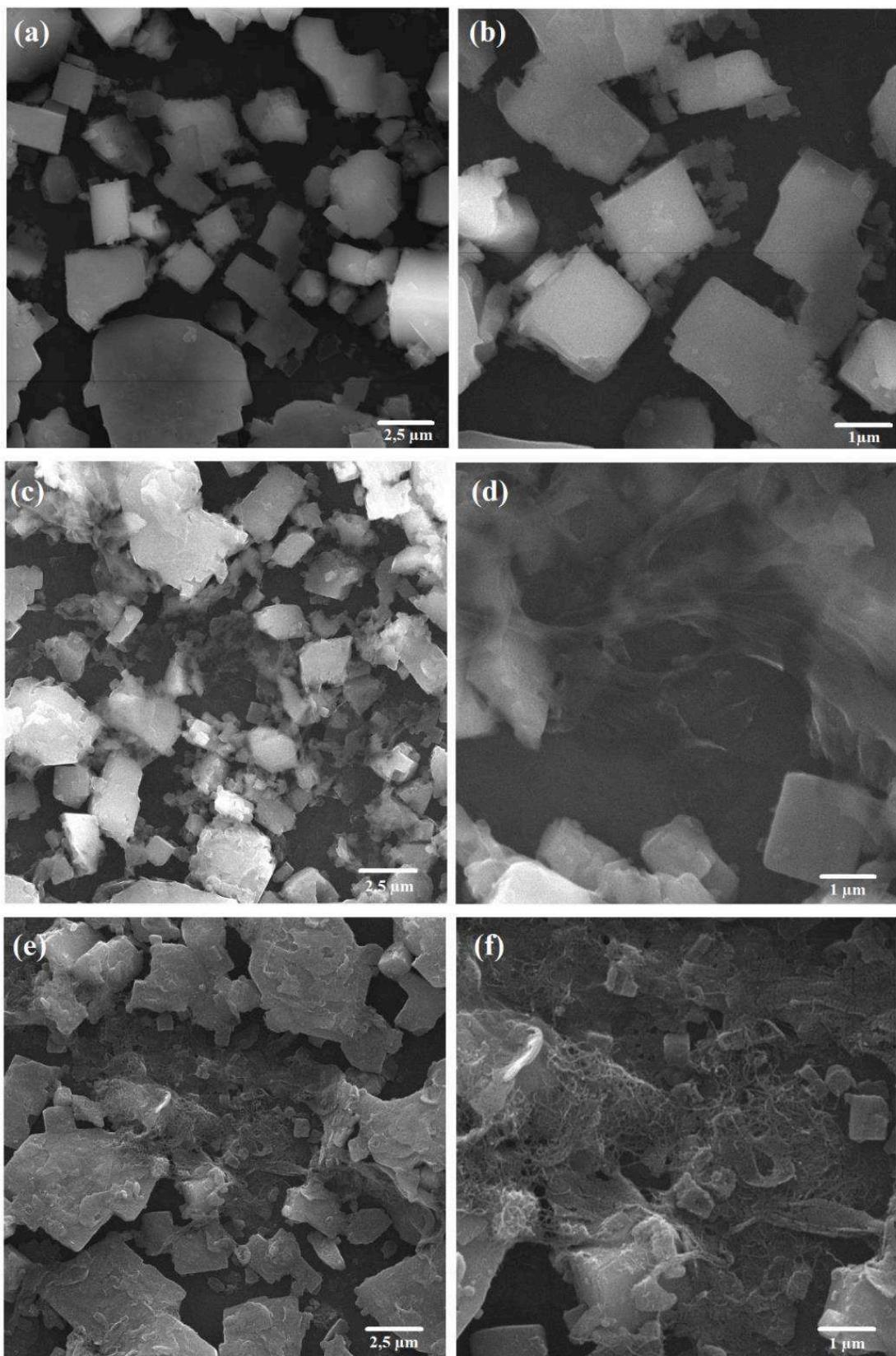


4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todas as amostras foram caracterizadas por MEV, conforme apresentado na Figuras 16. Através dessa técnica foi obtido informações relacionadas a morfologia e tamanho médio das partículas de HCFZn, além disso, foi possível a observação da distribuição dos materiais sintetizados como filmes finos depositados sobre o substrato.

As micropartículas de HCFZn (Figura-15(a-b)) possuem formas irregulares e cúbicas, com tamanho médio variando entre 2 e 10 μm . Esse resultado indica que o método de síntese utilizado tem interferência direta na morfologia das partículas, em que o sistema de duas fases sob agitação não permite a estabilização de uma morfologia regular.

Figura 16. Imagens de MEV dos filmes sintetizados (a-b) HCFZn; (c-d) HCFZn/OGr; (e-f) HCFZn/NTC.



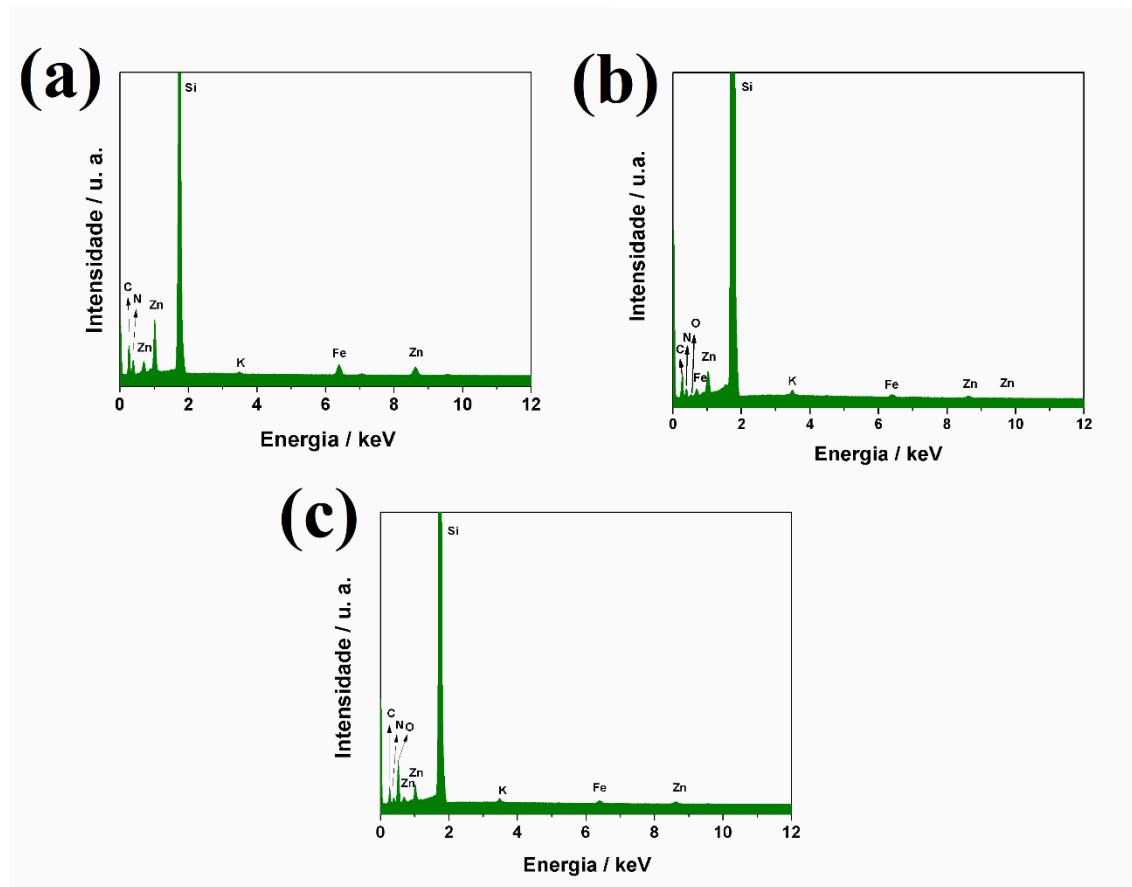
Os resultados obtidos por essa técnica permitiram ainda a observação das interações entre as nanoestruturas de carbono com as partículas de HCFZn, onde nota-se que os materiais carbonáceos estão envolvendo as micropartículas de HCFZn, e estas se encontram distribuídas por toda a área superficial do substrato de forma homogênea. As imagens de MEV também revelam uma distribuição mais homogênea e de tamanho mais reduzido, variando de 550 nm a 1,0 μm , para as partículas de HCFZn quando na presença dos NTCs (Figura -15(e-f)). Esse fato pode estar relacionado com a dimensão reduzida desse tipo de material carbonáceo (\sim 20 nm), o qual atua na delimitação do crescimento das partículas.

4.2.7 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A composição elementar dos filmes foi analisada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (Figura 17), que mostrou a presença de Zn, Fe, N, C e O, os quais estão associados com a estrutura do HCFZn.

Para todos os filmes foi identificado a presença de um pico característico de potássio. Esse dado indica que íons K^+ estão ocupando os interstícios do hexacianoferratos preparados. Esse resultado pode estar relacionado com a formação de um produto secundário associado a estrutura $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, no entanto devido a não detecção desse composto pela técnica de DRX, considerou-se que tal composto constituía menos de 5% da amostra total.

Figura 17. EDX dos filmes sintetizados (a) HCFZn, (b) HCFZn/OGr, (c) HCFZn/NTC



4.3 Estudo eletroquímico dos filmes de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC

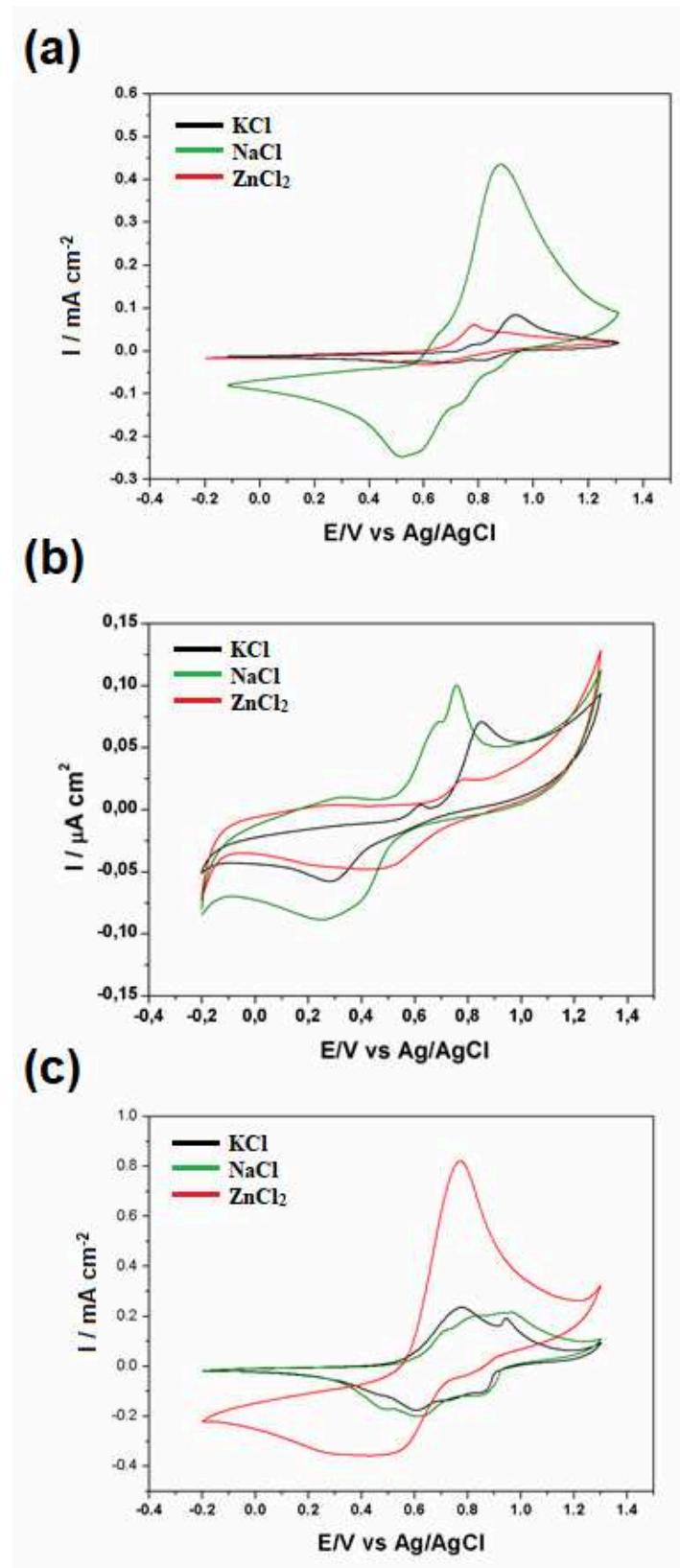
4.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

Foram realizados diversos estudos utilizando os filmes preparados depositados sobre substrato condutor de óxido de índio dopado com estanho (ITO), a fim de obter um melhor entendimento do comportamento eletroquímico deste filme.

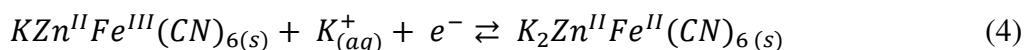
4.3.1.1 Influência dos cátions no comportamento voltamétrico

A Figura 18, mostra o estudo sobre a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico dos três filmes preparados.

Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) HCFZn; (b) HCFZn/OGr; (c) HCFZn/NTC em diferentes eletrólitos. ($v = 20\text{mV s}^{-1}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH= 2)



Segundo a literatura, sabe-se que a forma habitual do ZnHCF é $X_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$, na qual os íons X possuem mobilidade para entrar ou sair da estrutura cristalina do composto formado, com a finalidade de manter a eletroneutralidade do sistema durante o processo eletroquímico. O processo redox na presença de um eletrólito de potássio pode ser representado pela seguinte equação:



Os hexacianoferratos são conhecidos por intercalar cátions de metais alcalinos reversivelmente durante as transformações redox eletroquímicas. Os cátions intercalados movem-se livremente entre os interstícios da rede cristalina do hexacianoferrato, na qual os ciclos de intercalação/extracção não são acompanhados por nenhuma dissolução dos compostos sólidos. Dessa forma, inicialmente, foi analisada a influência de alguns cátions (Na^+ , K^+ e Zn^{2+}) no comportamento dos filmes de HCFZn, HCFZn/OGr e HCFZn/NTC. As voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando como eletrólitos de suporte os sais KCl , NaCl e ZnCl_2 , ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 0,2 \text{ mVs}^{-1}$) (Figura 16). Por meio deste estudo observou-se que todos os materiais apresentaram sinais eletroquímicos, onde constata-se que o fluxo desses íons acompanha o processo de transferência eletrônica esperada, ou seja, há a incorporação dos cátions no filme durante a redução e, em seguida, os mesmos são expelidos durante a oxidação, além disso nota-se que a natureza dos cátions afetou não somente o potencial formal (E°) como também as intensidades de corrente.

Para os três materiais sintetizados nota-se que o potencial de oxidação e redução se desloca para valores mais positivos na seguinte ordem $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+}$. Esse comportamento está de acordo com o trabalho de Zhang et al.¹²³ que estudou a variação desses três eletrólitos para o HCFZn, e está diretamente relacionado ao tamanho do raio

iônico dos cátions utilizados K^+ (138 pm), Na^+ (102 pm), Zn^{2+} (78 pm). Outro comportamento notado para o HCFZn e para o nanocompósito HCFZn/OGr faz relação a intensidade de corrente catódica e anódica ser muito superior quando usado como cátion o Na^+ , tal comportamento apesar de não esperado se faz semelhante ao hexacianoferrato de cobalto frente a diferentes eletrólitos de suporte.¹³⁸ Esse perfil não é visto para o compósito HCFZn/NTC, onde é possível ver um aumento da intensidade dos picos anódico e catódico quando utilizado como eletrólito de suporte o $ZnCl_2$, seguido pelo $NaCl$ e KCl . Esse comportamento, entretanto, não é observado em nenhum trabalho predecessor a este, levando-se a crer que a presença dos nanotubos torna o filme de HCFZn/NTC permi-seletivo a íons Zn^{2+} . Esse resultado se torna bastante expressivo tendo em vista o alto valor de raio hidratado para o íon zinco em comparação com os outros metais alcalinos estudados.^{198,199} Outro fato importante relacionado com o filme HCFZn/NTC é que este apresenta valores de corrente (quando utilizado o $ZnCl_2$) superiores aos observados para os outros filmes (em presença de Na^+), mostrando que os NTCs podem estar atuando no aumento da condutividade do HCFZn, tal fato pode ser associado ao aumento da área superficial apresentado pelas partículas de hexacianoferrato de zinco devido à diminuição no tamanho dessas partículas, evidenciados pela microscopia eletrônica de varredura, além desse nanocompósito apresentar uma maior proeminência da fase ortorrômbica o que pode contribuir para os resultados obtidos.

Distorções nos picos catódicos e anódicos são observados para todos os materiais, especialmente, quando utilizados como eletrólito de suporte solução de $NaCl$. De acordo com o trabalho de Fenga et al. esses resultados estão relacionados com o tamanho do raio de hidratação dos cátions presentes, onde nos casos citados sugere-se que os íons possuem raios maiores que o diâmetro das cavidades zeolíticas, dificultando a mobilidade e incorporação dos mesmos na estrutura cristalina do HCFZn.²⁰⁰ Observa-se também que

essas distorções são bem mais pronunciadas para o filme ZnHCF/NTC, podendo ter relação com a presença de duas fases cristalinas para o material, e por consequência, acarretando em diferentes potenciais de oxidação e redução para o mesmo processo redox.

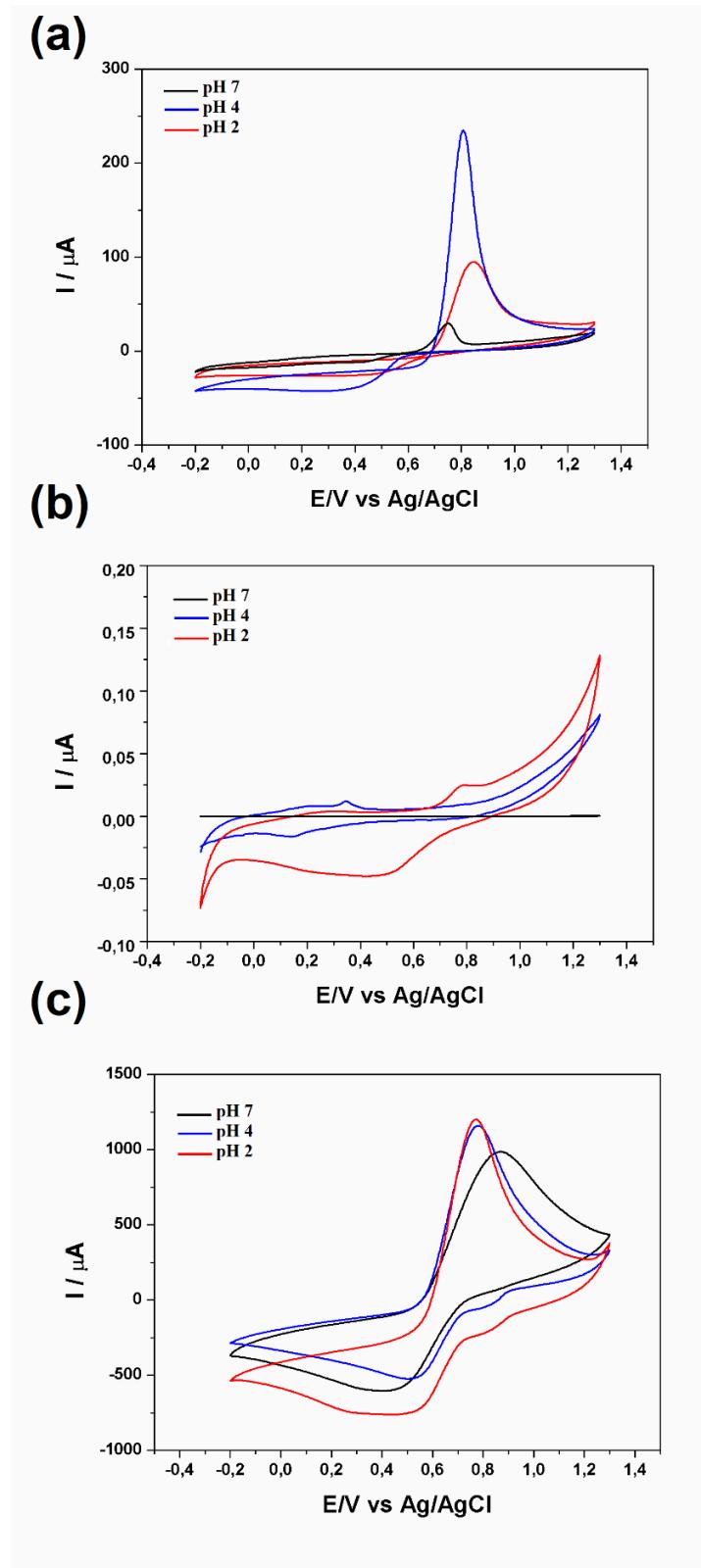
4.3.1.2 Influênci a do valor de pH no comportamento dos filmes

O comportamento eletroquímico de todos os materiais preparados frente a diferentes valores de pH também foi analisado, onde realizou-se um estudo em valores de pH= 2, 4 e 7 utilizando como eletrólito $ZnCl_2$ ($0,1\text{ mol L}^{-1}$ e $v= 0,2\text{ mVs}^{-1}$).

O estudo da variação dos valores de pH está ilustrado na Figura 19, onde é possível observar que para os três filmes preparados que a intensidade de corrente é mais intensa em valores de pH igual a 2 e 4. Esse fato pode estar associado a uma maior solubilidade do $ZnCl_2$ em meio ácido, aumentando assim a disponibilidade de Zn^{2+} no meio reacional. O menor valor de corrente observado para o valor de pH=7 também pode estar relacionado com o processo de hidrólise do hexacianoferrato de zinco, o qual ocorre em valores de $pH > 6$, acarretando na dissolução do filme.²⁰⁰ Já em relação ao E° não foi notado grandes alterações com as mudanças nos valores de pH.

Além disso, observou-se que o filme HCFZn/NTC obteve uma intensidade de corrente superior aos demais materiais sintetizados, com o compósito HCFZn/OGr apresentando as menores correntes em todos os valores de pH estudados. Esses resultados indicam que a presença dos NTC no HCFZn favorece a inserção/extracão de íons Zn^{2+} na estrutura do hexacianoferrato, ao contrário do que ocorre no compósito HCFZn/OGr, onde as folhas de OGr atuam dificultando o processo de intercalação de íons Zn^{2+} na estrutura do HCFZn. Esses resultados serão explicados com maior detalhe no item 4.3.2, nos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

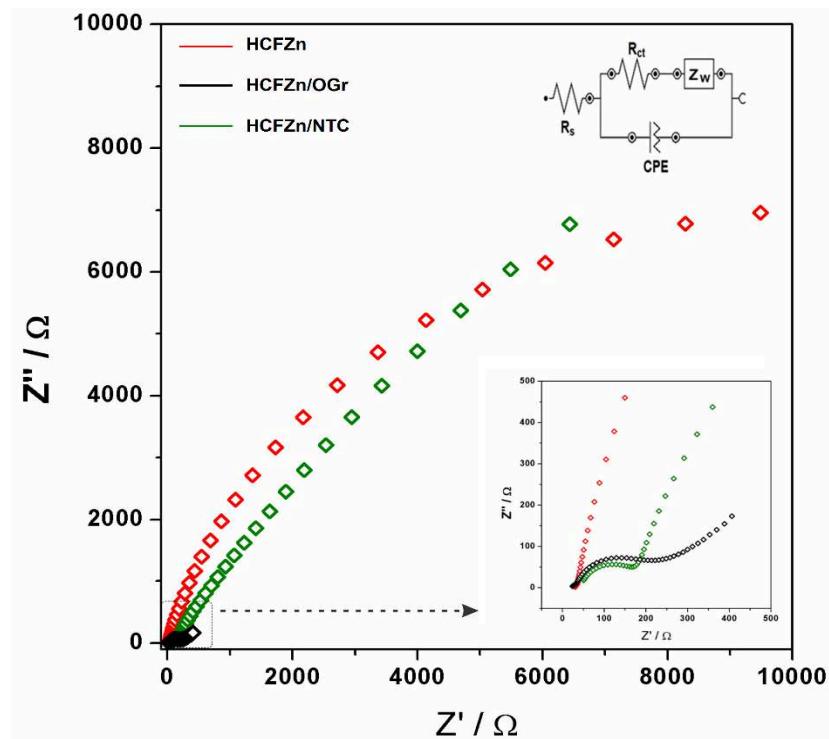
Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos filmes de (a) HCFZn; (b) HCFZn/OGr; (c) HCFZn/NTC em diferentes valores de pH: 7 (preto), 4 (azul) e 2 (vermelho). ($v = 20\text{mV s}^{-1}$; $\text{ZnCl}_2 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)



4.3.2 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica

Com o objetivo de elucidar o comportamento eletroquímico dos filmes sintetizados, os mesmos foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A partir dessa técnica é possível obter uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. A Figura 20 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para células contendo os filmes de HCFZn, HCFZn/NTC e ZnHCF/OGr. Para a aquisição dos espectros os valores foram obtidos pela medição em potencial de circuito aberto (PCA) por 30 minutos (o suficiente para atingir o estado estacionário).

Figura 20. Espectros de impedância eletroquímica dos filmes HCFZn (vermelho), HCFZn/OGr (verde) e HCFZn/NTC (preto).



Um modelo de circuito equivalente apropriado foi estabelecido para cada sistema a fim de ajustar as curvas de Nyquist, desse modo os parâmetros elétricos, como resistência da solução (R_Ω), resistência de transferência de carga R_{tc} , e a constante de Warburg (Z_w) puderam ser calculados.

Para todos os sistemas estudados foi proposto como perfil um circuito semelhante ao de Randles. Neste circuito a região de alta frequência corresponde ao processo de difusão de íons zinco dentro do eletrodo. Em frequências mais baixas este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface do eletrodo está associada ao componente capacitivo.¹⁴⁷

Com relação aos espectros EIE, observa-se que a presença dos NTC provoca uma diminuição na resistência de transferência de carga para o filme de HCFZn/NTC ($R_{tc} = 226 \Omega$) em comparação com o filme de HCFZn puro ($R_{tc} = 12.1 \text{ k}\Omega$) e o filme de HCFZn/OGr ($R_{tc} = 24,9 \text{ k}\Omega$). Assim, a grande diferença nos valores de R_{tc} do filme HCFZn/NTC em relação aos filmes HCFZn e HCFZn/OGr pode ser atribuída à redução da resistência interna devido aos NTCs, que são condutores e reduzem a contribuição da resistência do eletrodo e ao menor tamanho das partículas de HCFZn. Os dados obtidos através da IE corroboram os resultados de voltametria cíclica (Figura 19), evidenciando o melhor desempenho eletroquímico do eletrodo de HCFZn/NTCs.

4.4 Aplicação dos filmes como material catódico em baterias de Íon Zinco

Devido ao melhor desempenho eletroquímico obtido pelos filmes HCFZn e HCFZn/NTC em relação ao HCFZn/OGr, estes foram escolhidos para serem aplicados como eletrodos de trabalho em medidas de cronopotenciometria, afim de observar o desempenho desses filmes como possíveis candidatos a materiais catódicos em baterias recarregáveis de íons zinco (BIZ). Para a realização das medidas foi montado inicialmente

um sistema de três eletrodos, sendo um eletrodo de Ag/AgCl usado como eletrodo de referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e os filmes preparados como eletrodo de trabalho. Como eletrólito de suporte foi utilizado uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ZnCl₂ com adição de HCl até atingir pH= 2.

Os testes de cronopotenciometria foram realizados a corrente constante, obtendo-se um gráfico de potencial (V) versus o tempo (s). Para análise dos resultados o eixo tempo foi convertido para capacidade, a qual é a carga que o material armazena por unidade de massa. Os valores de capacidade foram calculados pela equação 5.

$$C = (i \times t)/m \quad (5)$$

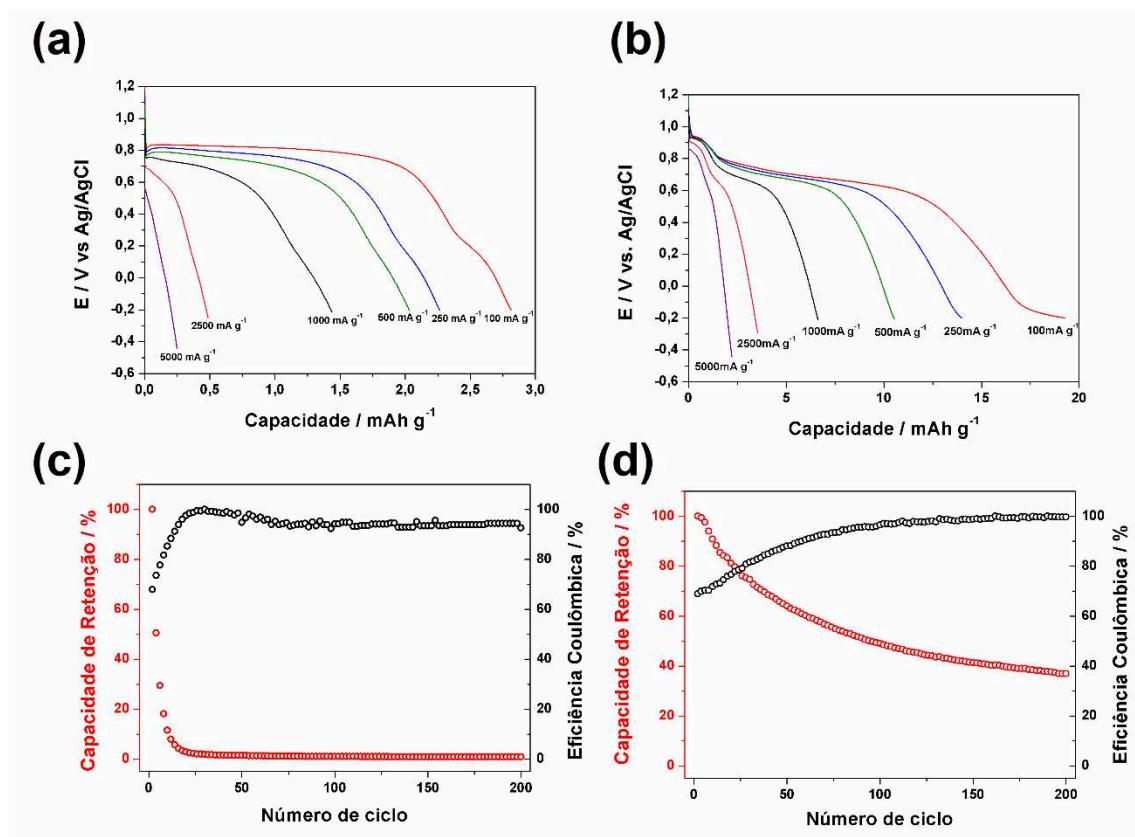
Onde C é a capacidade específica dada em (mA h g⁻¹), i é intensidade de corrente, t é o intervalo de tempo decorrido de descarga e m é a massa do material eletroativo. A Figura 21 (a-b) mostra os valores de capacidade específica dos filmes de HCFZn e HCFZn/NTC, respectivamente, em densidades de corrente que variaram de 100 a 5000 mA g⁻¹.

As capacidades de descarga para o filme de HCFZn variaram de 2,81 a 0,25 mAh g⁻¹. Por outro lado, as capacidades de descarga do filme nanocompósito HCFZn/NTC apresentaram valores de 19,28 a 2,22 mAh g⁻¹. Nota-se que o filme compósito HCFZn/NTC apresenta capacidade específica quase 7 vezes maior que o filme de HCFZn puro, evidenciando a intensificação das propriedades eletroquímicas do hexacianoferrato quando na presença do material de carbono.

A estabilidade e eficiência coulômbica dos filmes foram investigadas por um teste de ciclagem contínua em uma densidade de corrente de 250 mA g⁻¹. Como mostrado na figura 21 (c-d), a capacidade de retenção e eficiência coulômbica para o filme de HCFZn/NTC é de aproximadamente 36,89% e 99,58%, respectivamente, já para o filme ZnHCF a capacidade de retenção é de aproximadamente 0,87% e a eficiência coulômbica

é de 92,55%, após 200 ciclos. Os altos valores de eficiência coulômbica indicam que ambos os filmes apresentam boa reversibilidade, porém, novamente, o filme de HCFZn/NTC apresentou melhores resultados em termos de capacidade de retenção que o filme HCFZn. Comparando com os dados eletroquímicos, é razoável deduzir que o desempenho nas medidas de cronopotenciometria do HCFZn/NTC está positivamente correlacionado com a presença dos NTC. Assim, assume-se que as redes de NTCs facilitam a difusão dos íons Zn^{2+} na estrutura do HCFZn, proporcionando alta capacidade de taxa de descarga, dados que corroboram com as medidas de EIE e VC.

Figura 21. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFZn (b) filme HCFZn/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFZn (d) filmes HCFZn/NTC

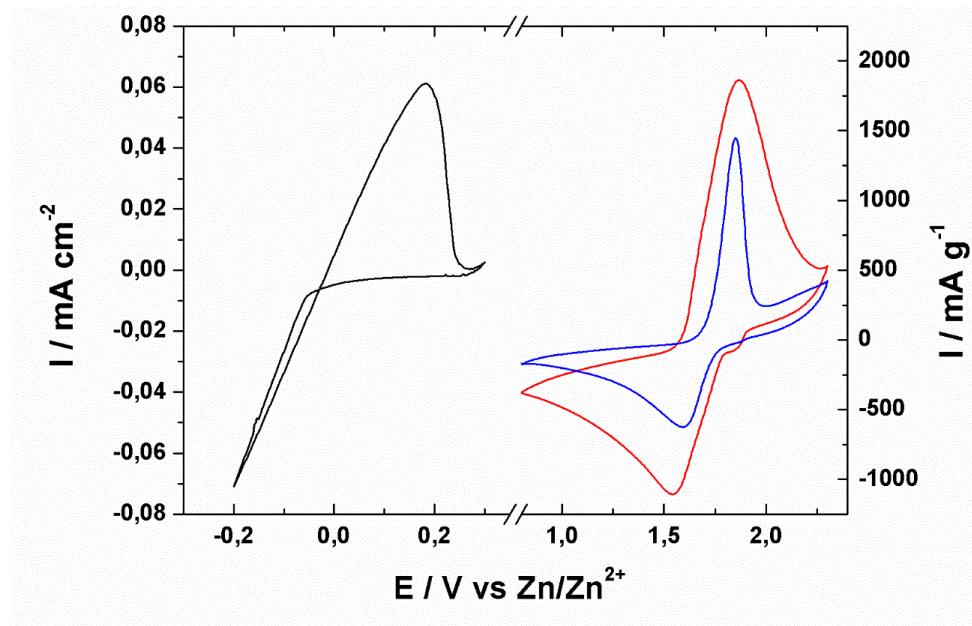


O desempenho dos filmes de HCFZn e HCFZn/NTC também foi avaliado em uma célula de 2 eletrodos, a qual foi montada utilizando os filmes sintetizados como cátodo, uma chapa de Zn como ânodo e uma solução 1,0 mol L⁻¹ ZnCl₂ (pH= 2) como eletrólito de suporte (Figura 22). O desempenho eletroquímico do sistema montado é definido pelos seguintes processos eletroquímicos:



Onde x representa a quantidade de Zn²⁺ que pode ser inserida reversivelmente dentro da estrutura do Zn₃[Fe(CN)₆]₂. Assumindo que todos os íons Fe^{III} no HCFZn podem ser convertidos para Fe^{II}, x será igual a 1.

Figura 22. VC a velocidade de varredura 20 mV s⁻¹ para ânodo de Zn (preto) e cátodo HCFZn/NTC (vermelho) HCFZn (azul)



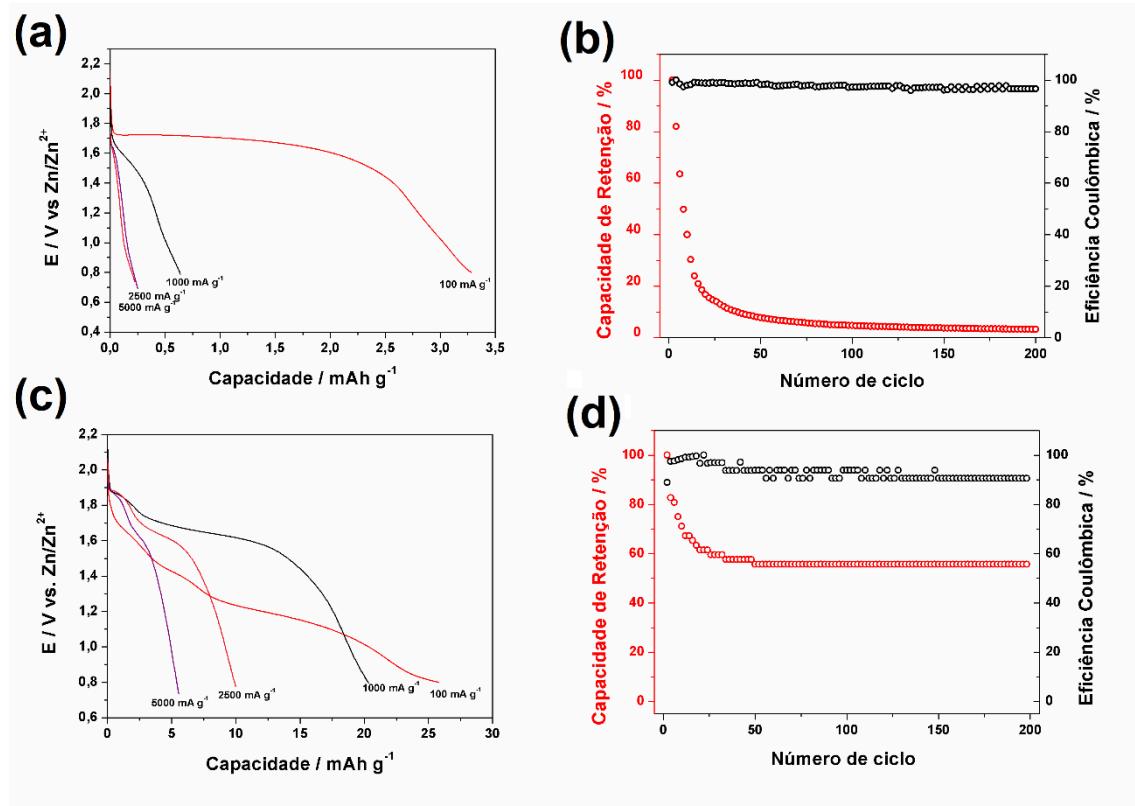
Como mostrado na Figura 22, no voltamograma cíclico dos eletrodos individuais são observados picos redox em torno de 0 V, (vs. Zn/Zn²⁺) para o eletrodo de Zn, atribuídos à dissolução/deposição reversível de Zn. Enquanto isso os picos redox para o filme de HCFZn estão localizados em 1,86/1,55 V e para o filme HCFZn/NTC em 1,87V e 1,55 V vs Zn/Zn²⁺. Esses picos estão relacionados com a inserção/extracção de Zn²⁺ na estrutura do HCFZn. Durante o processo de carga/descarga, os íons Zn²⁺ são transferidos entre o ânodo e o cátodo através do eletrólito aquoso ZnCl₂.

As propriedades eletroquímicas do sistema de bateria de íons de zinco montado utilizando o filme HCFZn/NTC como material catódico foi avaliado por medidas galvanostáticas (Figura 23). Tal bateria pode fornecer uma capacidade de 25,81 mAh g⁻¹ entre 0,8 e 2,2 V a uma densidade de corrente de 100 mA g⁻¹. Quando se utiliza o filme de HCFZn como material catódico os valores de capacidade decrescem cerca de 8 vezes, fornecendo uma capacidade específica de cerca de 3,4 mAh g⁻¹ nas mesmas condições de medida, indicando novamente o melhor desempenho do filme nanocompósito em relação ao filme do material puro. Além disso nota-se uma melhora nos valores de capacidade específica para o sistema com dois eletrodos quando comparados aos testes realizados em célula de três eletrodos, tal melhora justifica-se pelo fato do aumento da disponibilidade de íons Zn²⁺ solução.

A estabilidade da resposta da capacidade frente a 200 ciclos, utilizando uma densidade de corrente de 250 mA g⁻¹, também foi avaliada para ambos os filmes. A capacidade de retenção e eficiência coulômbica para o filme HCFZn/NTC mostraram valores de 55,77% e 100%, respectivamente, um indicativo de boa reversibilidade e uma melhora significativa nos valores de capacidade de retenção em comparação com o sistema de três eletrodos. De forma oposta não observou-se melhora no desempenho do filme HCFZn no sistema de 2 eletrodos, tendo este apresentado valores de 3,0% para

capacidade de retenção e 108% para eficiência coulômbica, o que mostra uma boa reversibilidade, mas um baixo desempenho na retenção da capacidade específica do filme ao longo do tempo.

Figura 23. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFZn e (b) filme HCFZn/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFZn e (d) filmes HCFZn/NTC



De maneira geral, o desempenho eletroquímico da bateria aquosa de íons de zinco baseada em filmes HCFZn/NTC se encontra abaixo de outros sistemas de baterias aquosas de íons metálicos, tais como as baterias aquosas baseadas no cátodo NiHCF e ânodo Zn, os quais exibiram uma capacidade de 76,2 mAh g⁻¹ a 500 mAh g⁻¹¹²² e o HCFZn usado como material catódico em baterias de íons de zinco, que mostrou uma capacidade de 65,4 mAh g⁻¹ a uma taxa de 1C.¹²³ No entanto, a boa reversibilidade, alta

diferença de potencial e suas características físicas tornam possível o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia translúcidos, flexíveis e leves, além disso, o sistema aqui testado torna-se uma alternativa de baixo custo, segura e ambientalmente amigável às tecnologias tradicionais.

Se comparados todos os materiais testados, ainda observa-se que o filme HCFZn/NTC utilizado como cátodo apresenta propriedades eletroquímicas muito superiores ao do filme HCFZn puro, devido à formação da rede de NTC que se conectam as micropartículas de HCFZn e dessa forma contribui para uma melhor condutividade e processo de transporte de íons, além de favorecer a integridade estrutural do eletrodo, além disso pode-se associar a melhora no desempenho eletroquímico o tamanho e morfologia das partículas nesse filme nanocompósito e a maior proeminência da fase ortorrômbica no material, o que demonstra uma proposta altamente viável na associação desses materiais para a preparação de nanocompósitos.

5 CONCLUSÕES

A síntese do hexacianoferrato de zinco e preparação dos filmes nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido, pelo método interfacial, foi realizada com sucesso. Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados mostram alta cristalinidade e uma única fase para os filmes de HCFZn puro e HCFZn/OGr associado a estrutura romboédrica do hexacianoferrato de zinco, caracterizado pela ausência de moléculas de água em sua estrutura devido ao processo de secagem do filme. Para o filme HCFZn/NTC é observado a presença de uma fase secundária referente a estrutura ortorrômbica, tal fase é associada a presença de moléculas de água na estrutura do hexacianoferrato de zinco formado, desse modo conclui-se que o filme nanocompósito HCFZn/NTC é um material com maior estabilidade térmica, capaz de manter presente algumas moléculas de água mesmo após o processo de secagem do filme.

As técnicas de espectroscopia de IV e EDS confirmaram a síntese do HCFZn em todos os materiais propostos. A formação dos filmes nanocompósitos também pode ser evidenciada pelas caracterizações de espectroscopia Raman e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde foi observado nos espectros tanto a presença de bandas características do hexacianoferrato de zinco como dos nanomateriais de carbono. Além disso, as imagens de MEV comprovaram a interação dos materiais a base de carbono com as partículas de HCFZn, sendo possível ainda observar mudanças no tamanho e morfologia das partículas, devido a presença dos diferentes materiais a que foram associados.

O comportamento voltamétrico de todos os filmes foi estudado em diferentes sistemas, onde foi observado que esse comportamento é suscetível tanto a variação dos cátions presentes no eletrólito de suporte quanto a variação nos valores de pH. Os

melhores resultados foram obtidos para o filme ZnHCF/NTC em presença de Zn^{2+} em valores de pH= 2 e 4. Comparando-se os filmes, o ZnHCF/NTC obteve maiores valores de intensidade de corrente catódica e anódica, atribuindo esse resultado a melhora no transporte de íons promovidos pela rede de nanotubos de carbono formada em meio as partículas de HCFZn junto ao tamanho das partículas e a maior proeminência da fase ortorrômbica no material.

Pela espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível obter os valores de resistência da solução e do transporte de carga para os diferentes filmes, os resultados obtidos corroboraram com os resultados de voltametria cíclica, onde o filme HCFZn/NTC obteve um valor de R_{tc} menor que o filme HCFZn puro e HCFZn/OGr. Tais resultados contribuíram com a discussão e entendimento do processo eletroquímico dos materiais preparados.

Por fim, os filmes HCFZn e HCFZn/NTC, os quais obtiveram melhores desempenhos nos testes eletroquímicos, foram utilizados em células eletroquímicas de 3 e 2 eletrodos para verificação de seu desempenho como material catódico em baterias recarregáveis de íons zinco. Em ambos os sistemas testados verificou-se que os valores de capacidade do filme HCFZn/NTC foi cerca de 8 a 7 vezes superior ao do obtido com o filme de HCFZn puro, indicando uma expressiva melhora nos resultados do sistema proposto na presença dos nanotubos de carbono. Contudo, quando se compara os materiais aqui preparados com os materiais relatados na literatura, é visto que os filmes aqui estudados apresentam um desempenho como cátodo inferior, entretanto, suas características físicas e propriedades que permitem uma boa reversibilidade a uma alta diferença de potencial, tornam possível o aperfeiçoamento e desenvolvimento de pesquisas para a fabricação de dispositivos de armazenamento de energia translúcidos,

flexíveis e leves que possam ser utilizados como uma alternativa de baixo custo, segura e ambientalmente amigável às tecnologias tradicionais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ EUROPEIA, C. RECOMENDAÇÃO DA COMISSÃO de 18 de Outubro de 2011 sobre a definição de nanomaterial. Jornal Oficial da União Europeia 2011.

² Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-56, 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

³ KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985. <https://doi.org/10.1038/318162a0>

⁴ NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666, 2004. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

⁵ IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

⁶ REILLY, R. M. Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. **Journal of Nuclear Medicine**, v. 48, n. 7, p. 1039-1042, 2007. <https://doi.org/10.2967/jnumed.107.041723>

⁷ SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204-2206, 1992. <https://doi.org/10.1063/1.107080>

⁸ TERSOFF, J.; RUOFF, R. S. Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 5, p. 676-679, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.676>

⁹ SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; BRITO, J. Review on concrete nanotechnology. **European Journal of Environmental and civil Engineering**. P. 1-31, 2015. <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1042070>

¹⁰ DEMCZYK, B. G. et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 334, n. 1, p. 173-178, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01807-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01807-X)

¹¹ PENG, B. et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 626-626, 2008. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.211>

¹² FRANK, S. et al. Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, n. 5370, p. 1744-1746, June 12, 1998. <https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1744>

¹³ HONG, S.; MYUNG, S. A flexible approach to mobility. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 207-207, 2007. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.89>

¹⁴ POP, E. et al. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. **Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 96-100, 2006. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>

¹⁵ FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1678-7064, p. 9, 2007.

¹⁶ ZAMORA-LEDEZMA, C. et al. Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes. **Physical Review E**, v. 84, n. 6, p. 062701, 12/28/2011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.062701>

¹⁷ MENG, L.; FU, C.; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 7, p. 801-810, 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.08.011>

¹⁸ LOUISIA, S. et al. Sequential catalytic growth of sulfur-doped carbon nanotubes and their use as catalyst support. **Catalysis Communications**, v. 109, p. 65-70, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.024>

¹⁹ ZHANG, S. et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts. **Nature**, v. 543, p. 234, 2017. <https://doi.org/10.1038/nature21051>

²⁰ TSAPENKO, A. P. et al. Highly conductive and transparent films of HAuCl₄-doped single-walled carbon nanotubes for flexible applications. **Carbon**, v. 130, p. 448-457, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.016>

²¹ QI, P. et al. High-Performance QCM Humidity Sensors Using Acidized-Multiwalled Carbon Nanotubes as Sensing Film. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 13, p. 5278-5283, 2018. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2839110>

²² LEE, E. et al. Design of lithium cobalt oxide electrodes with high thermal conductivity and electrochemical performance using carbon nanotubes and diamond particles. **Carbon**, v. 129, p. 702-710, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.061>

²³ ADENIRAN, B.; MOKAYA, R. Low temperature synthesized carbon nanotube superstructures with superior CO₂ and hydrogen storage capacity. **Journal of**

Materials Chemistry A, v. 3, n. 9, p. 5148-5161, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C4TA06539E>

²⁴ LEFEBVRE, J. et al. High-Purity Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes: A Key Enabling Material in Emerging Electronics. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 10, p. 2479-2486, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00234>

²⁵ CHUNG, H. T.; WON, J. H.; ZELENAY, P. Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction. **Nature Communications**, v. 4, p. 1922, 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms2944>

²⁶ MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. **Carbon**, v. 50, n. 12, p. 4685-4695, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.060>

²⁷ SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222-5234, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm1012153>

²⁸ HARRIS, P. J. F. Carbon nanotube composites. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 1, p. 31-43, 2004. <https://doi.org/10.1179/095066004225010505>

²⁹ NOSSOL, E.; GORGATTI ZARBIN, A. J. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1824-1833, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1JM14225A>

³⁰ BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605, 1993. <https://doi.org/10.1038/363605a0>

³¹ MORALES, A. M.; LIEBER, C. M. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. **Science**, v. 279, n. 5348, p. 208, 1998. <https://doi.org/10.1126/science.279.5348.208>

³² PRASEK, J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15872-15884, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1jm12254a>

³³ TESSONNIER, J.-P.; SU, D. S. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. **ChemSusChem**, v. 4, n. 7, p. 824-847, 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100175>

³⁴ LANDAU, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. **Phys. Z. Sowjetunion**, v. 11, p. 26-35, // 1937. <https://citeulike-article-id:12325173>.

³⁵ PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. **Annales de L'Institut Henry Poincaré**, v. 5, p. 45, 1935.
http://www.nundam.org/item/AIHP_1935_5_3_177_0/

³⁶ FRADKIN, E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism. **Physical Review B**, v. 33, n. 5, p. 3257-3262, 1986.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3257>

³⁷ _____. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. **Physical Review B**, v. 33, n. 5, p. 3263-3268, 1986.<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3263>

³⁸ LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>

³⁹ CAMPOS-DELGADO, J. et al. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation. **Chemical Physics Letters**, v. 469, n. 1, p. 177-182, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.082>

⁴⁰ GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530, 2009. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>

⁴¹ WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622-634, 1947. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>

⁴² Transport Properties of Carbon Nanotubes. In: (Ed.). **Physical Properties of Carbon Nanotubes**: published by imperial college press and distributed by world scientific publishing CO.v. p.137-162, 1998.
https://doi.org/10.1142/9781860943799_0008

⁴³ CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>

⁴⁴ DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 491, 2008. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199>

⁴⁵ LIAO, L. et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. **Nature**, v. 467, p. 305, 2010. <https://doi.org/10.1038/nature09405>

⁴⁶ KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>

⁴⁷ PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

⁴⁸ STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282, 2006. <https://doi.org/10.1038/nature04969>

⁴⁹ SHIN, H.-J. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987-1992, 2009. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>

⁵⁰ LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>

⁵¹ PANDEY, D.; REIFENBERGER, R.; PINER, R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. **Surface Science**, v. 602, n. 9, p. 1607-1613, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>

⁵² MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A. Graphene Oxide as an Optical Biosensing Platform. **Advanced Materials**, v. 24, n. 25, p. 3298-3308, 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201200373>

⁵³ ABOUTALEBI, S. H. et al. Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1855-1865, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ee01039e>

⁵⁴ KULKARNI, D. D. et al. Graphene Oxide–Polyelectrolyte Nanomembranes. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4667-4676, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn101204d>

⁵⁵ YE, D. et al. Highly Efficient Electron Field Emission from Graphene Oxide Sheets Supported by Nickel Nanotip Arrays. **Nano Letters**, v. 12, n. 3, p. 1265-1268, 2012. <https://doi.org/10.1021/nl203742s>

⁵⁶ BADHULIKA, S. et al. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, p. 38, 2015. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00038>

⁵⁷ DING, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11-15, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.004>

⁵⁸ LEE, S. et al. Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 483-486, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.017>

⁵⁹ MCALLISTER, M. J. et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396-4404, 2007. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>

⁶⁰ POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>

⁶¹ DOĞAN, H. Ö.; EKİNCİ, D.; DEMİR, Ü. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. **Surface Science**, v. 611, p. 54-59, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.01.014>

⁶² TOH, S. Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422-434, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>

⁶³ YANG, J.; GUNASEKARAN, S. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. **Carbon**, v. 51, p. 36-44, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.003>

⁶⁴ CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>

⁶⁵ INAGAKI, M. **New carbons-control of structure and functions**. 2000.

⁶⁶ FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937-950, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)

⁶⁷ MCCREERY, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>

⁶⁸ ZHANG, W. et al. Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 3, p. 715-752, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5CS00297D>

⁶⁹ FRACKOWIAK, E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1074-1082, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000600003>

⁷⁰ FURTADO, C. A. et al. Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10, p. 1629-1634, 2001/03/15/ 2001. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00763-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00763-5)

⁷¹ KINOSHITA, K. **carbon, electrochemical and physicochemical properties.** 1988.

⁷² WALKER, P. L.; RADOVIC, L. R. **Chemistry & physics of carbon.** 2004.

⁷³ COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>

⁷⁴ GULDI, D. M. et al. Single-Wall Carbon Nanotubes as Integrative Building Blocks for Solar-Energy Conversion. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 13, p. 2051-2054, 2005. <https://doi.org/10.1002/ange.200462416>

⁷⁵ YU, D. et al. Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube–graphene fibres for capacitive energy storage. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 555, 2014. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.93>

⁷⁶ CASTRO, S. V. F. et al. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1035, p. 14-21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>

⁷⁷ TANS, S. J.; VERSCHUEREN, A. R. M.; DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. **Nature**, v. 393, p. 49, 1998. <https://doi.org/10.1038/29954>

⁷⁸ HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600025>

⁷⁹ CHEN, J.; LI, C.; SHI, G. Graphene Materials for Electrochemical Capacitors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1244-1253, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz400160k>

⁸⁰ CHEN, K.; XUE, D. From graphite-clay composites to graphene electrode materials: In-situ electrochemical oxidation and functionalization. **Materials Research Bulletin**, v. 96, p. 281-285, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.025>

⁸¹ DONG, Y. et al. Graphene: a promising 2D material for electrochemical energy storage. **Science Bulletin**, v. 62, n. 10, p. 724-740, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.04.010>

⁸² KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materomics**, v. 2, n. 1, p. 37-54, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>

⁸³ BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9–10, p. 351-355, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>

⁸⁴ BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>

⁸⁵ LEWANDOWSKI, A.; GALINSKI, M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 822-828, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.062>

⁸⁶ FU, C. et al. Supercapacitor based on graphene and ionic liquid electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 11, p. 2581-2585, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1248-9>

⁸⁷ KIM, T. Y. et al. High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 436-442, 2011. <https://doi.org/10.1021/nn101968p>

⁸⁸ YOO, J. J. et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 11, n. 4, p. 1423-1427, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl200225j>

⁸⁹ HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

⁹⁰ PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217, 2009. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>

⁹¹ SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 17, p. 8535-8539, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>

⁹² STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

⁹³ DAY, P. Mixed valency chemistry: a survey of 10 years progress. In: (Ed.). **Molecules into Materials: WORLD SCIENTIFIC.** p.331-375, 2007. https://doi.org/10.1142/9789812706836_0020

⁹⁴ MARLENE, J. J. Mixed-Valence in the Organic Slid State. In: BROWN, D. B. (Ed.). **Mixed-Valence Compounds.** Londres: D. Reidel Pub. Company: NATO Adv. Study Inst. Ser, 1979.

- ⁹⁵ LUDI, A. Descriptive Chemistry of Mixed-Valence Compounds. In: BROWN, D. B. (Ed.). **Mixed-Valence Compounds**. Londres: D. Reidel Pub. Company: NATO Adv. Study Inst. Ser, 1979.
- ⁹⁶ HUPP, J. T. et al. Solvent, and Temperature Effects in Mixed-Valence. In: PRASSIDES, K. (Ed.). **Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: NATO Adv. Study Inst. Ser, 1991.https://doi.org/10.1007/978-94-011-3606-8_4
- ⁹⁷ HENDRISCKSON, D. N. Electron Transfer in Mixed-Valence Complexes in the Solid State. In: PRASSIDES, K. (Ed.). **Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: NATO Adv. Study Inst. Ser., 1991.
- ⁹⁸ PRASSIDES, K. Valence Disproportional in Inorganic Solids. In: PRASSIDES, K. (Ed.). **Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: NATO Adv. Study Inst. Ser., 1991.
- ⁹⁹ BURNS, R. G. Mixed Valence Minerals: Influences of Crystal structures on optical and Mossbauer spectra. In: PRASSIDES, K. (Ed.). **Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: NATO Adv. Study Inst. Ser., 1991.
- ¹⁰⁰ LIPPARD, S. J. Descriptive Chemistry of Mixed-Valence Compounds. In: BROWN, D. B. (Ed.). **Mixed-Valence Compounds**. Londres: D. Reidel Pub. Company: NATO Adv. Study Inst. Ser., 1979.
- ¹⁰¹ LAUNAY, J. P. Applications: Energy Storage and Molecular Electronics. In: PRASSIDES, K. (Ed.). **Mixed-Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: NATO Adv. Study Inst. Ser., 1991.
- ¹⁰² GOFFER. **Archaeological chemistry : a sourcebook on the applications of chemistry to archaeology**. 1980.
- ¹⁰³ ALLEN, G. C.; HUSH, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 1. Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solution and in the Solid State. In: (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry: John Wiley & Sons**, Inc.v. p.357-389, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470166093.ch6>
- ¹⁰⁴ HUSH, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data. In: (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry: John Wiley & Sons**, Inc.v. 2007. p.391-444, 2007.<https://doi.org/10.1002/9780470166093.ch7>
- ¹⁰⁵ ROBIN, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In: Emeléus, H. J. e Sharpe, A. G. (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry: Academic Press**, v.10, p.247-422, 1968.

- ¹⁰⁶ MATSUMOTO, F. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TOMA, H. E. Electrochemical and spectroscopic investigation of prussian blue modified electrodes containing isonicotinamide. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 385-391, 1994. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80077-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80077-4)
- ¹⁰⁷ MATTOS, I. L. D.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 200-205, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000200010>
- ¹⁰⁸ BEALL, G. W. et al. Crystal structure and Raman spectral study of ligand substitution in Mn₃[Co(CN)₆]₂.xL. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 2978-2981, 1978. <https://doi.org/10.1021/ic50189a003>
- ¹⁰⁹ ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400018>
- ¹¹⁰ GRAVEREAU, P.; GARNIER, E. Structure de la phase cubique de l'hexacyanoferrate(III) de zinc: Zn₃[Fe(CN)₆]₂.nH₂O. **Acta Crystallographica Section C**, v. 40, n. 8, p. 1306-1309, 1984. <https://doi.org/10.1107/S0108270184007757>
- ¹¹¹ BALMASEDA, J. et al. Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1, p. 222-236, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.039>
- ¹¹² BOXHOORN, G. et al. Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 1305-1307, 1985. <http://10.1039/C39850001305>.
- ¹¹³ DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In: (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry: John Wiley & Sons**, Inc.v., p.283-391, 2007. <https://10.1002/9780470166468.ch4>.
- ¹¹⁴ KUYPER, J.; BOXHOORN, G. Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves. **Journal of Catalysis**, v. 105, n. 1, p. 163-174, 1987. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90016-9)
- ¹¹⁵ BALMASEDA, J. et al. Evaluation of cadmium hexacianoferrate(III) as a microporous material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, n. 3, p. 285-292, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00389-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00389-X)
- ¹¹⁶ CARTRAUD, P.; COINTOT, A.; RENAUD, A. Zeolitic properties of mixed hexacyanoferrate(II) : K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.xH₂O. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 77, n. 7, p. 1561-1567, 1981. <https://doi.org/10.1039/f19817701561>

- ¹¹⁷ AYRAULT, S. et al. Sorption Mechanisms of Cesium on CuII₂FeII(CN)₆and CuII₃[FeIII(CN)₆]₂Hexacyanoferates and Their Relation to the Crystalline Structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n. 2, p. 475-485, 1998. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7997>
- ¹¹⁸ VOL'KHIN, N. B. K. V. V. Effect of dopant Fe³⁺ ions on the structure of zinc potassium hexacyanoferate(II) and the mobility of H₂O molecules and K⁺ Ions in its structural channels. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 50, 2005.
- ¹¹⁹ GERBER, S. J.; ERASMUS, E. Surfactant-stabilized nano-metal hexacyanoferates with electrocatalytic and heterogeneous catalytic applications. **Transition Metal Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 409-420, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0228-2>
- ¹²⁰ SELVARAJAN, S.; SUGANTHI, A.; RAJARAJAN, M. A facile synthesis of ZnO/Manganese hexacyanoferate nanocomposite modified electrode for the electrocatalytic sensing of riboflavin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 350-359, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.005>
- ¹²¹ LIAO, T.-C. et al. Multicolor electrochromic thin films and devices based on the Prussian blue family nanoparticles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 145, p. 26-34, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.004>
- ¹²² LU, K. et al. A rechargeable Na-Zn hybrid aqueous battery fabricated with nickel hexacyanoferate and nanostructured zinc. **Journal of Power Sources**, v. 321, p. 257-263, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.003>
- ¹²³ ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferate System. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1400930-n/a, 2015.
- ¹²⁴ ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986. <https://doi.org/10.1021/ar00126a001>
- ¹²⁵ PREECHARUEANGRIT, S. et al. Amperometric sensing of sulfite using a gold electrode coated with ordered mesoporous carbon modified with nickel hexacyanoferate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 150-159, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.070>
- ¹²⁶ WANG, X. et al. Facile electrosynthesis of nickel hexacyanoferrate/poly(2,6-diaminopyridine) hybrids as highly sensitive nitrite sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 264, p. 240-248, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.171>
- ¹²⁷ NARAYANAN, S. S.; SCHOLTZ, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis**, n. 7, p. 4, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199906\)11:7<465::AID-ELAN465>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199906)11:7<465::AID-ELAN465>3.0.CO;2-#)

- ¹²⁸ 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. <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
- ¹²⁹ 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. <https://doi.org/10.1021/ja00382a006>
- ¹³⁰ KULESZA, P. J. et al. Countercation-Sensitive Electrochromism of Cobalt Hexacyanoferrate Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. L10-L12, 1996. <https://doi.org/10.1149/1.1836374>
- ¹³¹ LI, C. H. et al. Li-ion and Na-ion insertion into size-controlled nickel hexacyanoferrate nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 48, p. 24955-24961, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ra03296a>
- ¹³² HELI, H.; MAJDI, S.; SATTARAHMADY, N. Ultrasensitive sensing of N-acetyl-l-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core–cobalt hexacyanoferrate shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 185-193, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.065>
- ¹³³ MARKOVICH, I.; MANDLER, D. The effect of an alkylsilane monolayer on an indium-tin oxide surface on the electrochemistry of hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, n. 2, p. 194-202, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00084-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00084-X)
- ¹³⁴ YU, S.-H. et al. Iron Hexacyanoferrate Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries. **ECS Electrochemistry Letters**, v. 2, n. 4, p. A39-A41, 2013. <https://doi.org/10.1149/2.008304eel>
- ¹³⁵ KRAP, C. P. et al. Hydrogen storage in the iron series of porous Prussian blue analogues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10381-10386, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.109>
- ¹³⁶ KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 456, n. 1, p. 97-104, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00202-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00202-2)
- ¹³⁷ SITNIKOVA, N. A. et al. Transition Metal Hexacyanoferrates in Electrocatalysis of H₂O₂ Reduction: An Exclusive Property of Prussian Blue. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 9, p. 4131-4134, 2014. <https://doi.org/10.1021/ac500595v>
- ¹³⁸ CHEN, S. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, n. 1, p. 29-52, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00677-0)

- ¹³⁹ CRUMBLISS, A. L.; LUGG, P. S.; MOROSOFF, N. Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface modified electrode. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 26, p. 4701-4708, 1984. <https://doi.org/10.1021/ic00194a057>
- ¹⁴⁰ KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200106\)13:10<813::AID-ELAN813>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200106)13:10<813::AID-ELAN813>3.0.CO;2-Z)
- ¹⁴¹ PYRASCH, M. et al. Self-assembled Films of Prussian Blue and Analogues: Optical and Electrochemical Properties and Application as Ion-Sieving Membranes. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 1, p. 245-254, 2003. <https://doi.org/10.1021/cm021230a>
- ¹⁴² SHORES, M. P.; BEAUVAIS, L. G.; LONG, J. R. Cluster-Expanded Prussian Blue Analogues. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 4, p. 775-779, 1999. <https://doi.org/10.1021/ja983530s>
- ¹⁴³ MINH, N. V.; PHU, P. K.; YANG, I. S. Nano-sized particles of Prussian blue analogue $K_xCo_y[Fe(CN)_6]$ and $K_xNi_y[Fe(CN)_6]$: Synthesis and their properties. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 53, p. 4, 2008.
- ¹⁴⁴ BOOPATHI, S. et al. Selective deposition of zinc hexacyanoferrate on the metal impurity sites of a SWCNT/glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 3, p. 294-297, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.01.007>
- ¹⁴⁵ LUDI, A., GÜDEL, H.U., MÜLLER, A., DIEMANN, E., JØRGENSEN, C.K., HATHAWAY, B.J., SCHÄFFER, C.E., MAGYAR, B., MÜLLER, U. **Inorganic Chemistry Structure and Bond**. 1973.
- ¹⁴⁶ RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. et al. An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 9, p. 1630-1642, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.054>
- ¹⁴⁷ ZHANG, L. et al. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery. **Scientific Reports**, v. 5, p. 18263-18263, 2015. <https://doi.org/10.1038/srep18263>
- ¹⁴⁸ ALI, S. R. et al. Growth of zinc hexacyanoferrate nanocubes and their potential as heterogeneous catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 303, n. 1-2, p. 60-64, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.020>
- ¹⁴⁹ ZHANG, C.-P. et al. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption-microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1, p. 1057-1062, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.104>

- ¹⁵⁰ TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 359, 2001. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- ¹⁵¹ LI, W.; DAHN, J. R.; WAINWRIGHT, D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. **Science**, v. 264, n. 5162, p. 1115-1118, 1994. <https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1115>
- ¹⁵² QU, Q. et al. Porous LiMn₂O₄ as cathode material with high power and excellent cycling for aqueous rechargeable lithium batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3985-3990, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ee00673d>
- ¹⁵³ SOLOVEICHIK, G. L. Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 1, p. 503-527, 2011. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114116>
- ¹⁵⁴ TANG, W. et al. LiMn₂O₄ Nanotube as Cathode Material of Second-Level Charge Capability for Aqueous Rechargeable Batteries. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 2036-2040, 2013. <https://doi.org/10.1021/nl400199r>
- ¹⁵⁵ ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1400930, 2014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400930>
- ¹⁵⁶ MYUNG, S.-T. et al. Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 1, p. 196-223, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00594>
- ¹⁵⁷ XING, Z. et al. A perylene anhydride crystal as a reversible electrode for K-ion batteries. **Energy Storage Materials**, v. 2, p. 63-68, 2016/01/01/ 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.12.001>
- ¹⁵⁸ MU, L. et al. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O₃-Layered Metal Oxide Cathode. **Advanced Materials**, v. 27, n. 43, p. 6928-6933, 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201502449>
- ¹⁵⁹ LI, D. et al. Achieving Ultrafast and Stable Na-Ion Storage in FeSe₂ Nanorods/Graphene Anodes by Controlling the Surface Oxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 26, p. 22841-22850, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06318>
- ¹⁶⁰ MA, F. et al. Energy storage materials derived from Prussian blue analogues. **Science Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 358-368, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.030>
- ¹⁶¹ WANG, B. et al. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **iScience**, v. 3, p. 110-133, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.008>

- ¹⁶² ZHANG, B. et al. An aqueous rechargeable battery based on zinc anode and Na_{0.95}MnO₂. **Chemical Communications**, v. 50, n. 10, p. 1209-1211, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CC48382G>
- ¹⁶³ XU, C. et al. Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 4, p. 933-935, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201106307>
- ¹⁶⁴ TRÓCOLI, R.; LA MANTIA, F. An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate. **ChemSusChem**, v. 8, n. 3, p. 481-485, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403143>
- ¹⁶⁵ ZHANG, L. et al. Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1400930, 2014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400930>
- ¹⁶⁶ LIU, Z.; PULLETIKURTHI, G.; ENDRES, F. A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid–Water Mixture as Electrolyte. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 19, p. 12158-12164, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01592>
- ¹⁶⁷ CHAE, M. S. et al. Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material. **Journal of Power Sources**, v. 337, p. 204-211, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.083>
- ¹⁶⁸ ZHOU, G.; LI, F.; CHENG, H.-M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1307-1338, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3EE43182G>
- ¹⁶⁹ CUI, Y.; LIEBER, C. M. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 851, 2001. <https://doi.org/10.1126/science.291.5505.851>
- ¹⁷⁰ ROGERS, J. A.; SOMEYA, T.; HUANG, Y. Materials and Mechanics for Stretchable Electronics. **Science**, v. 327, n. 5973, p. 1603, 2010. <https://doi.org/10.1126/science.1182383>
- ¹⁷¹ YANG, Y. et al. Transparent lithium-ion batteries. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 32, p. 13013, 2011. <https://doi.org/10.1073/pnas.1102873108>
- ¹⁷² JABBOUR, L. et al. Microfibrillated cellulose–graphite nanocomposites for highly flexible paper-like Li-ion battery electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 35, p. 7344-7347, 2010. <https://doi.org/10.1039/c0jm01219j>
- ¹⁷³ JIA, X. et al. Direct growth of flexible LiMn₂O₄/CNT lithium-ion cathodes. **Chemical Communications**, v. 47, n. 34, p. 9669-9671, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cc13536h>

¹⁷⁴ CHOI, I. Y. et al. High-Conductivity Two-Dimensional Polyaniline Nanosheets Developed on Ice Surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 36, p. 10497-10501, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201503332>

¹⁷⁵ HEO, G. et al. Critical Role of Diels–Adler Adducts to Realise Stretchable Transparent Electrodes Based on Silver Nanowires and Silicone Elastomer. **Scientific Reports**, v. 6, p. 25358, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep25358>

¹⁷⁶ PYO, J. B. et al. Floating compression of Ag nanowire networks for effective strain release of stretchable transparent electrodes. **Nanoscale**, v. 7, n. 39, p. 16434-16441, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5NR03814F>

¹⁷⁷ YAO, B. et al. Flexible Transparent Molybdenum Trioxide Nanopaper for Energy Storage. **Advanced Materials**, v. 28, n. 30, p. 6353-6358, 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201600529>

¹⁷⁸ YUTAKA, M. et al. Thin Film Electrodes of Prussian Blue Analogues with Rapid Li + Intercalation. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 4, p. 041801, 2012. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.041801>

¹⁷⁹ TUNG, T.-S.; CHEN, L.-C.; HO, K.-C. An indium hexacyanoferrate–tungsten oxide electrochromic battery with a hybrid K+/H+-conducting polymer electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1, p. 257-267, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.057>

¹⁸⁰ NOSSOL, E.; SOUZA, V. H. R.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 478, p. 107-116, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.056>

¹⁸¹ BORS, R. et al. Chromium(II) Hexacyanoferrate-Based Thin Films as a Material for Aqueous Alkali Metal Cation Batteries. **ACS Omega**, v. 3, n. 5, p. 5111-5115, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00273>

¹⁸² PAULITSCH, B.; YUN, J.; BANDARENKA, A. S. Electrodeposited Na₂VO_x[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 9, p. 8107-8112, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b15666>

¹⁸³ GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 403, 2009. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>

¹⁸⁴ ROCHA, D. P. et al. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 254, p. 701-708, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.070>

- ¹⁸⁵ CHEN, J. et al. Engineering graphene/carbon nanotube hybrid for direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 10, p. 875-881, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0461-x>
- ¹⁸⁶ TAGUCHI, H. et al. LNF SOFC cathodes with active layer using Pr₆O₁₁ or Pr-doped CeO₂. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 768-775, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.141>
- ¹⁸⁷ TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- ¹⁸⁸ DONG, X. et al. Synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 17044-17048, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2jm33286h>
- ¹⁸⁹ REINA, A. et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 30-35, 2009. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>
- ¹⁹⁰ ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202-2211, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.003>
- ¹⁹¹ LI, W. et al. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 20, p. 2684-2686, 1997. <https://doi.org/10.1063/1.118993>
- ¹⁹² COLA, M.; VALENTINI, M. T. G. Zinc and caesium–zinc iron(II, III)-cyanides lattices by X-ray diffraction. **Inorg. Chem. Lett.**, v. 8, p. 5, 1972. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(72\)80076-X](https://doi.org/10.1016/0020-1650(72)80076-X)
- ¹⁹³ DENISOVA, T. A. et al. Lithium chloride sorption by zinc hexacyanoferrate(II) from a nonaqueous medium. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 5, p. 649-657, 2009. <https://doi.org/10.1134/S0036023609050015>
- ¹⁹⁴ NAVARRO-PARDO, F. et al. **Effects on the Thermo-Mechanical and Crystallinity Properties of Nylon 6,6 Electrosprun Fibres Reinforced with One Dimensional (1D) and Two Dimensional (2D) Carbon**. **Materials** (Basel), v.14;6(8) p. 3494-3513. 2013 <https://10.3390/ma6083494>.
- ¹⁹⁵ NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6th Edition. 2009.
- ¹⁹⁶ DONALD L. PAVIA, G. M. L., GEORGE S. KRIZ, JAMES R. VYVYAN. **Introduction to Spectroscopy**. Fourth. Brooks/Cole, Cengage Learning: 2001.

¹⁹⁷ ALEXANDER, J. J.; GRAY, H. B. Electronic structures of hexacyanometalate complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 16, p. 4260-4271, 1968. <https://doi.org/10.1021/ja01018a013>

¹⁹⁸ DOVE, P. M.; NIX, C. J. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 16, p. 3329-3340, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00217-2)

¹⁹⁹ CONWAY, B. E. Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. **Elsevier Scientific Publishing Company**, 1981.

²⁰⁰ FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R. Study of zinc hexacyanoferrate—modified platinum electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 6, p. 1279-1286, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1187-5>