



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE
ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA E NANOTUBOS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA**

MURILLO NÉIA THOMAZ DA SILVA

Tese de Doutorado

UBERLÂNDIA

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE
ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA E NANOTUBOS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como pré-requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Aluno: Murillo Néia Thomaz da Silva

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Área de Concentração: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada

UBERLÂNDIA

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586
2023

Silva, Murillo Néia Thomaz da, 1994-
Desenvolvimento de filmes nanocompósitos entre
análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono para
aplicação em baterias de inserção iônica [recurso
eletrônico] / Murillo Néia Thomaz da Silva. - 2023.

Orientador: Edson Nossol.

Coorientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.235>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II.
Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Coorient.).
III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 137, PPGQUI				
Data:	Vinte e oito de abril de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	18:30
Matrícula do Discente:	11913QMI007				
Nome do Discente:	Murillo Néia Thomaz da Silva				
Título do Trabalho:	“DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA E NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE INSERÇÃO IÔNICA”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Nanocompósitos Multifuncionais: Aplicação De Estruturas Carbonáceas E Azul Da Prússia Na Preparação De Baterias, Supercapacitores E Sensores”				

Reuniu-se por meio de webconferência, link (<https://meet.google.com/zij-phtj-trw>), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Antônio Otávio de Toledo Patrocínio, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia; Ricardo Francisco Brocenschi, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia; Rodrigo Villegas Salvatierra, da Universidade Federal do Paraná; Fabio da Silva Lisboa, da Universidade Federal de Itajubá e Edson Nossol, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Edson Nossol, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Francisco Brocenschi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio da Silva Lisboa, Usuário Externo**, em 03/05/2023, às 08:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Villegas Salvatierra, Usuário Externo**, em 03/05/2023, às 10:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4409517** e o código CRC **7446F6CA**.

Aos meus pais, Iva e Romildo

À minha noiva Nívia

Aos meus irmãos, Nicolas, Leonardo e Vinicius

Dedico.

AGRADECIMENTOS

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, aos meus irmãos, Nicolas, Leonardo e Vinicius, e a minha cunhada Marília por serem uma família excepcional. Certamente a união e harmonia dessa família constituíram toda a base para as minhas conquistas, dentre as quais esta tese.

Agradeço a minha noiva e companheira Nívia, por todo amor, carinho, paciência e apoio ao longo desse período.

Agradeço também ao meu orientador, Prof.º Dr. Edson Nossol, pela amizade, confiança e por todo apoio na realização dos experimentos e também pela excelente convivência, e ao Prof.º Dr. Rodrigo A. Arbaza Munoz meu coorientador, por sua colaboração nesses anos.

O doutorado *Sandwich* foi uma valiosa oportunidade e foi determinante para o presente trabalho. Gostaria de agradecer a rica convivência com pesquisadores de relevante saber, em especial ao Prof.º Dr. Alar Jänes e o Dr. Janus Eskusson da *University of Tartu* em Tartu na Estônia.

Agradeço ao meu padrinho Antônio Carlos de Souza e ao meu tio Pe. Ivan Néia por todo apoio e auxílio durante o período do doutorado.

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

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

A todos os professores e alunos do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia 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.º Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio, Prof.º Dr. Fábio Augusto do Amaral e Prof.º Dr. Ricardo Francisco Brocenschi, agradeço a atenção e pelas valiosas contribuições. Aos professores da banca de defesa de doutorado, Prof.º Dr. Fábio da Silva Lisboa e Dr. Rodrigo Villegas Salvatierra e novamente aos professores Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio e Dr. Ricardo Francisco Brocenschi, agradeço por terem aceito fazer parte desse momento final, podendo então, compartilhar seus conhecimentos.

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

Às agências financiadoras, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudo concedida e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAMEMIG) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Nanomateriais de Carbono pelo apoio ao projeto.

*“A humildade é mãe de gigantes.
Você vê grandes coisas do vale, mas apenas
pequenas coisas do pico.”*

G. K. Chesterton

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação

Licenciatura em Química pelo Instituto Federal Goiano – Câmpus Urutaí. (IF Goiano).
Ano de obtenção: 2016.

Pós Graduação

Mestrado em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Título: Filmes nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanoestruturas de carbono aplicados como materiais catódicos em baterias recarregáveis de íons zinco. Ano de Obtenção: 2019. Orientador: Edson Nossol. Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS

- 1 7º Encontro do INCT Nanomateriais de carbono, São Paulo – SP, maio de 2019.
- 2 II Simpósio Multidisciplinar de Materiais do Centro Oeste, Caldas Novas – GO, agosto de 2019.
- 3 VI Workshop de Pós-graduação em Química, Uberlândia – MG, dezembro de 2019.
- 4 XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, Uberaba – MG, novembro de 2019.
- 5 7th School on Bioanalysis, Uberlândia – MG, dezembro de 2019.
- 6 Dia do Químico, Uberlândia – MG, julho de 2020.
- 7 Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci), Online, 2020.
- 8 Latin American Seminar on Open Science and Open Access, Online, março de 2021.
- 9 Dia do Químico, Uberlândia – MG, julho de 2021.
- 10 I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo, Online, setembro de 2021.
- 11 8º Encontro do INCT Nanomateriais de Carbono, Uberlândia – MG, novembro de 2022.

12 XXXIV Encontro da Sociedade Brasileira de Química – MG, Belo Horizonte – MG, dezembro de 2022.

2 APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

- 1 SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. Filme nanocompósito entre hexacianoferrato de manganês e nanotubos de carbono: síntese, caracterização e estudo voltamétrico. XXXIII Encontro Regional da sociedade Brasileira de Química - MG. 2019. (Pôster).
- 2 SILVA, MURILLO N. T.; NOSSOL, E. Filmes nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono e análogos do azul da Prússia: síntese, caracterização e aplicação em baterias. VI Workshop de Pós Graduação em Química. 2019. (Palestra)
- 3 SILVA, M. N. T.; VIEIRA, T. A.; SILVA, S. C.; CASTRO, S. V. F.; NOSSOL, E. Electrochemical reduction of graphene oxide using batch injection analysis systems. II Simpósio Multidisciplinar em Materiais do Centro Oeste. 2019. (Comunicação Oral).
- 4 SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. Eletrodos catódicos de filmes nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e nanoestruturas de carbono para baterias aquosas de íon zinco. 7º encontro do INCT Nanomateriais de carbono. 2019. (Pôster)
- 5 SILVA, MURILLO N. T.; NOSSOL, E. Synthesis and characterization of nickel hexacyanoferrate/carbon nanotubes nanocomposite films. Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci). 2020. (Comunicação Oral)
- 6 SILVA, MURILLO N. T.; NOSSOL, E. Filmes nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono aplicados em baterias de

íons sódio e potássio. I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo. 2021. (Comunicação Oral).

- 7 SILVA, MURILLO N. T.; NOSSOL, E. Desenvolvimento de novos materiais para aplicação como eletrodos em baterias. 8º Workshop do PPGQUI. 2022. (Comunicação Oral).
- 8 SILVA, MURILLO N. T. Gerenciadores de referências bibliográficas. Colaboração com o Curso de Pós-graduação Lato Sensu em Controle de Qualidade em Processos Alimentícios, do Instituto Federal do Triângulo Mineiro Campus Uberlândia, na disciplina de Metodologia Científica. 2022. (Palestra).
- 9 SILVA, MURILLO N. T.; NOSSOL, E. Filmes nanocompósitos entre hexacianoferrato de cobre e nanotubos de carbono como cátodo em baterias aquosas de íons sódio. 8º Encontro do INCT Nanomateriais de Carbono. 2022. (Pôster).

3 PARTICIPAÇÃO EM BANCAS

- 1 Participação como membro avaliador da banca examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “Avaliação, desempenho e controle operacional do abastecimento de água do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí” defendido por Edivan de Souza Santos em 30 de setembro de 2019.
- 2 Participação como avaliador na comissão científica da atividade de extensão I seminário de Pesquisa da UFU, promovido pela Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação (PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia, no período de 07/10/2021.

4 ESTÁGIO DE DOUTORADO NO EXTERIOR

- 1 Estágio de doutorado no grupo de pesquisa do professor Dr. Allar Jänes na University of Tartu em Tartu – Estônia, no período de 28 de fevereiro de 2022 a 10 de maio de 2022.

5 ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

- 1 Cardoso, Rafael M.; Castro, Sílvia V. F.; **Silva, Murilo N. T.**; Lima, Ana P.; Santana, Mário H. P.; Nossol, Edson; Silva, Rodrigo A. B.; Richter, Eduardo M.; Paixão, Thiago R. L. C.; Muñoz, Rodrigo A. A. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. *Sensors And Actuators B-Chemical*, v. 292, p. 308-313, 2019.
- 2 Gonçalves, Josué M.; **Silva, Murillo N.T.**; Naik, Kusha Kumar; Roberto Martins, Paulo; Rocha, Diego Pessoa; Nossol, Edson; Munoz, Rodrigo Alejandro Abarza; Angnes, Lúcio; Rout, Chandra Sekhar. Multifunctional spinel $MnCo_2O_4$ based materials for energy storage and conversion: A review on emerging trends, recent developments and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, p. 3095-3124, 2020.
- 3 Da Silva, Francisco D.; Rocha, Raquel G.; Rocha, Diego P.; **Silva, Murillo N.T.**; Nossol, Edson; Muñoz, Rodrigo A.A.; Semaan, Felipe S.; Dornellas, Rafael M.. In situ electrochemical exfoliation of embedded graphite to superficial graphene sheets for electroanalytical purposes. *Electrochimica Acta*, v. 354, p. 136762, 2020.
- 4 **Silva, Murillo**; Ardisson, José; Fabris, José; Nossol, Edson. Zinc Hexacyanoferrate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Films for Rechargeable Aqueous Batteries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 1787-1795, 2020.

- 5 Da Silva, Francisco; Rocha, Diego; **Silva, Murilo**; Nossol, Edson; Muñoz, Rodrigo; Semaan, Felipe; Dornellas, Rafael. Chemically Reduced Graphene Oxide on Gold Electrodes from Recordable CDs: Characterization and Potential Sensing Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 429-437, 2020.
- 6 Gonçalves, Josué M.; Rocha, Diego Pessoa; **Silva, Murillo N.T.**; Roberto Martins, Paulo; Nossol, Edson; Angnes, Lúcio; Rout, Chandra Sekhar; Abarza Munoz, Rodrigo Alejandro. Feasible strategies to promote the sensing performances of spinel MCo_2O_4 ($M = Ni, Fe, Mn, Cu$ and Zn) based electrochemical sensors: A review. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, p. 7852-7887, 2021.
- 7 Gonçalves, Josué M.; Da Silva, Matheus Ireno; **Silva, Murillo N.T.**; Martins, Paulo Roberto; Nossol, Edson; Toma, Henrique E.; Angnes, Lúcio. Recent progress in $ZnCo_2O_4$ and their composites for energy storage and conversion: A review. *Energy Advances*, v. 1, p. 793-841, 2022.
- 8 Matias, Tiago A.; De Faria, Lucas V.; Rocha, Raquel G.; **Silva, Murillo N. T.**; Nossol, Edson; Richter, Eduardo M.; Muñoz, Rodrigo A. A. Prussian blue-modified laser-induced graphene platforms for detection of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, v. 189, p. 188, 2022.
- 9 Nossol, Arlene B. S.; Souto, Déborah E. M.; **Silva, Murillo N. T.**; Catto, Ariadne C.; Longo, Elson; Gelamo, Rogério V.; Nossol, Edson; Batista, Alex D. Carbon nanostructures in enhancing ranitidine drug degradation by zinc hexacyanoferrate. *Surface and Interfaces*, v. 38, p. 102769, 2023.

- 1 **Silva, Murillo N. T.**; Richter, Eduardo M.; Muñoz, Rodrigo A. A.; Nossol Edson. A simple, fast, portable and selective system using carbon nanotubes films and a 3D-printed device for monitoring hydroxychloroquine in environmental samples.
- 2 **Silva, Murillo N. T.**; Rocha, Raquel G.; Richter, Eduardo M.; Muñoz, Rodrigo A. A.; Nossol Edson. Nickel oxy-hydroxy/multi-wall carbon nanotubes film coupled with a 3D-printed device as a nonenzymatic glucose sensor.

7 PRÊMIOS

- 1 2º Melhor Artigo Científico na área de Ciências Forenses - coautor - 3D printed flexible device combining sampling and detection of explosives, Sociedade Brasileira de Ciências Forenses. 2020.
- 2 Inside Cover - Journal of Materials Chemistry A -Vol.9(6)- Multifunctional spinel $MnCo_2O_4$ based materials for energy storage and conversion: A review on emerging trends, recent developments and future, Royal Society of Chemistry. 2021.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de filmes nanocompósitos formados entre análogos do azul da Prússia (AAP) e nanotubos de carbono (NTC), com posterior aplicação desses materiais como eletrodos em baterias de inserção iônica. Os AAP sintetizados foram o hexacianoferrato de cobalto II (HCFCo), o hexacianoferrato de níquel II (HCFNi) e o hexacianoferrato de cobre II (HCFCu). A síntese dos filmes nanocompósitos foi realizado em uma única etapa de acordo com a rota interfacial líquido-líquido. A partir da caracterização dos filmes preparados, os resultados indicaram a formação de todos os AAP propostos, apresentando estrutura cristalina cúbica com a presença de moléculas de água intersticiais. Dados espectroscópicos e imagens de microscopia eletrônica mostraram a organização, formação e interação entre as nanopartículas de AAP e os NTC. Todos os filmes foram avaliados quanto a performance em diferentes condições, variando-se o eletrólito de suporte, a concentração e o valor do pH, com posterior aplicabilidade como materiais catódicos em baterias de inserção iônica. Os resultados revelaram que o filme de HCFNi/NTC apresentou valores superiores na inserção de íons monovalentes em relação ao filme de HCFCu/NTC, atingindo valores de capacidade específica de 152 mA h g⁻¹ e 212 mA h g⁻¹ para o sistema de inserção de íons Na⁺ e K⁺, respectivamente. Altos valores de capacidade específica foram observados para a inserção de íons Al³⁺ para todos os materiais preparados, sendo 103,4 mA h g⁻¹ para o HCFCo/NTC, 89,3 mA h g⁻¹ para o HCFNi/NTC e 85,5 mA h g⁻¹ para o HCFCu/NTC. Nesse sentido, as características físicas e as propriedades eletroquímicas dos filmes sintetizados tornaram possível o aprimoramento e desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia mais leves e flexíveis que possam ser utilizados como uma alternativa de baixo custo, segura e ambientalmente amigável às tecnologias tradicionais.

Palavras chave: hexacianoferratos metálicos, nanotubos de carbono, nanocompósitos, armazenadores de energia, filmes finos.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of nanocomposite films formed between Prussian blue analogues (PBA) and carbon nanotubes (CNT), with subsequent application of these materials as electrodes in ionic insertion batteries. The PBAs synthesized were cobalt hexacyanoferrate (CoHCF), nickel hexacyanoferrate (NiHCF) and copper hexacyanoferrate (CuHCF). The synthesis of the nanocomposite films was performed in a single step according to the liquid-liquid interfacial route. From the characterization of the prepared films, the results indicated the formation of all the proposed PBAs, all presenting a cubic crystalline structure with the presence of interstitial water molecules. Spectroscopic data and electron microscopy images showed the organization, formation and interaction between PBA nanoparticles and CNTs. All films were evaluated for performance under different conditions, varying the support electrolyte, concentration and pH variation and later, under the best conditions, they were evaluated for applicability as cathodic materials in ionic insertion batteries. The results revealed that the NiHCF/CNT film showed higher values in the insertion of monovalent ions in relation to the CuHCF/CNT film, reaching specific capacity values of 152 mA h g⁻¹ and 212 mA h g⁻¹ for the insertion of Na⁺ and K⁺ ions, respectively. High specific capacity values were observed for the insertion of Al³⁺ ions for all prepared materials, being 103,4 mA h g⁻¹ for CoHCF/CNT, 89.3 mA h g⁻¹ for NiHCF/CNT and 85.5 mA h g⁻¹ for the CuHCF/CNT. In this sense, the physical characteristics and electrochemical properties of the synthesized films make it possible to improve and develop lighter and more flexible energy storage systems that can be used as a low-cost, safe and environmentally friendly alternative to traditional technologies.

Keywords: metal hexacyanoferrates, carbon nanotubes, nanocomposites, energy storage devices, thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas representativas dos nanomateriais à base de carbono.	2
Figura 2. Nanoestruturas de (a) SWCNTs e (b) MWCNTs	3
Figura 3. (a) SWCNT desenrolado mostrando o vetor quiral $C \rightarrow$ e como diferentes valores dos inteiros n e m afetam a propriedade elétrica do SWCNT. A direção do vetor quiral afeta a aparência do nanotubo. Exemplos de NTCs são mostrados: (b) (6, 0) formato de ziguezague (b) (5, 3) formato quiral e (c) (4, 4) formato de poltrona.	4
Figura 4. Diagrama esquemático de um sistema de descarga de arco usado para sintetizar NTCs. ..	6
Figura 5. Diagrama esquemático de um sistema de ablação a laser usado para sintetizar NTCs.	7
Figura 6. Diferentes mecanismos de crescimento de NTCs usando CVD. (a) Modelo de crescimento de ponta. (b) Modelo de crescimento de base	8
Figura 7. (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.....	10
Figura 8. Modelo de síntese do grafeno top-down e bottom-up.....	11
Figura 9. Comparação entre qualidade e custo do grafeno preparado por diferentes rotas	12
Figura 10. Estruturas de óxido de grafeno com base nos modelos de (a) Hofmann, (b) Ruess, (c) Scholz-Boehm, (d) Nakajima-Matsuo, (e) Lerf-Klinowski, (f) Szabo.....	13
Figura 11. Representação da estrutura cristalina do AP (A) solúvel e (B) insolúvel.	15
Figura 12. Representação esquemática da difusão de cátions na estrutura dos AAP	16
Figura 13. Mecanismos de degradação de células de íon-Li.	20
Figura 14. Esquema da configuração de baterias recarregáveis Li-ion. As baterias Na-ion, Mg-ion ou Al-ion também têm configurações semelhantes, que diferem dos materiais do eletrodo.	22
Figura 15. Estrutura cristalina de (a) LiCoO ₂ em camadas, (b) espinélio LiMn ₂ O ₄ , (c) olivina LiFePO ₄ , (d) tavorite LiFeSO ₄ F, (e) NAtrium SuperIonic CONductor (NASICON) Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ , (f) perovskita Li _{3x} La _{2/3-x} TiO ₃ , (g) granada Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ , (h) tiosulfato Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , (i) antiperovskita Li ₃ OCl e (j) grafite.....	24
Figura 16. Esquema da deposição de filmes finos através do método interfacial líquido/líquido.	28
Figura 17. Célula impressa 3D para medidas eletroquímicas. As letras indicam: a) eletrodo de trabalho (filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC); b) eletrodo de referência (Ag/AgCl _{sat}); c) contra eletrodo (fio de platina).....	35
Figura 18. Representação esquemática da síntese dos filmes nanocompósitos entre AAP e NTCs. .	38
Figura 19. Frascos reacionais após 24 h sob agitação constante, (a)HCFCo, (b)HCFNi, (c)HCFCu, (d) HCFCo/NTC, (e) HCFNi/NTC, (f) HCFCu/NTC e após a lavagem da fase aquosa (g) HCFCo/NTC, (h) HCFNi/NTC, (i) HCFCu/NTC	40
Figura 20. Difratomogramas dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFCu/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCo/NTC.	42
Figura 21. Difratomogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de (a) HCFNi/NTC e (b) HCFCu/NTC.	43
Figura 22. Visualização das células unitárias das estruturas otimizadas a partir do software Vesta referentes ao (a) HCFNi e (b) HCFCu.	44
Figura 23. Espectros de infravermelho para os compostos de HCFCo/NTC (a), HCFNi/NTC (b) e HCFCu/NTC (c).....	44
Figura 24. Espectros Raman dos diferentes materiais preparados utilizando o laser de $\lambda = 532$ nm.	46
Figura 25. Deconvolução das bandas presentes na região de 1200 a 1700 cm ⁻¹ dos nanomateriais (a) NTC, (b) HCFCo/NTC, (c) HCFNi/NTC e (d) HCFCu/NTC.	47
Figura 26. Imagens de MEV dos filmes de (a-b) HCFCo/NTC, (c-d) HCFNi/NTC e (e-f) HCFCu/NTC.	49
Figura 27. Imagens de MET e os respectivos histogramas das amostras de (a) HCFCo/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCu/NTC.	50
Figura 28. EDX dos filmes sintetizados (a) HCFCo/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCu/NTC.....	51

Figura 29. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCo/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.	57
Figura 30. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFNi/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.	59
Figura 31. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCu/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.	61
Figura 32. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCo/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.	62
Figura 33. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFNi/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.	64
Figura 34. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCu/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.	65
Figura 35. Voltametria cíclica dos filmes nanocompósitos nos diferentes eletrólitos (a) KCl 3 mol L ⁻¹ , (b) NaCl 3 mol L ⁻¹ (<i>insert</i> filme de HCFCo/NTC), (c) AlCl ₃ 1 mol L ⁻¹ (<i>insert</i> filme de HCFCo/NTC AlCl ₃ 0,1 mol L ⁻¹) e (d) filme de NTC em diferentes eletrólitos de suporte.	67
Figura 36. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFCo/NTC, (c) HCFCu/NTC (e) filme HCFNi/NTC. Teste de estabilidade para (b) filme HCFCo/NTC (d) filme HCFCu/NTC (f) filme HCFNi/NTC	70
Figura 37. Princípio de funcionamento de OGr//HCFCu/NTC e OGr//HCFNi/NTC: (a) diagrama esquemático da estrutura de célula, (b) curvas VV de OGr e HCFNi/NTC; (c) curvas VC de OGr e HCFCu/NTC e (d) curvas VC célula completa para sistema OGr//HCFNi/NTC e OGr//HCFNi/NTC a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	72
Figura 38. Desempenho eletroquímico do ânodo de filme rGO: (a) Curvas CV a uma taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹ dentro da faixa de tensão de -0,2–0,7 V vs. Ag/AgCl (100 varreduras); (b) Perfis de tensão galvanostáticas em diferentes densidades de corrente do filme rGO; (c) Capacidade de taxa do filme rGO; (d) desempenho de ciclagem a 5 A g ⁻¹ de filme rGO.....	73
Figura 39. Propriedades eletroquímicas dos sistemas HCFNi/NTC//OGr e HCFCu/NTC//OGr: (a) curvas de carga e descarga em várias densidades de corrente de HCFNi/NTC//OGr; (b) curvas de carga e descarga em várias densidades de corrente de HCFCu/NTC//OGr (c) desempenho de ciclagem a uma densidade de corrente de 2,5 A g ⁻¹ , e (d) gráfico de Ragone.	74
Figura 40. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFNi/NTC (b) filme HCFCu/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFNi/NTC (d) filmes HCFCu/NTC	75
Figura 41. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme de HCFCo/NTC (c) filme HCFNi/NTC (e) filme HCFCu/NTC. Teste de estabilidade para filme de HCFCo/NTC (b) filme HCFNi/NTC e (d) filmes HCFCu/NTC utilizando como eletrólito AlCl ₃	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desempenhos de AP/AAPs como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção iônica recentemente relatados.....	25
Tabela 2. Lista de reagentes utilizados.....	33
Tabela 3. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2 ³	36
Tabela 4. Índices de confiabilidade do refinamento utilizando o método Rietveld para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.	43
Tabela 5. Frequência (em cm ⁻¹) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.	45
Tabela 6. Resumo das bandas discutidas e razão I _D /I _G dos espectros Raman	48
Tabela 7. Planejamento Fatorial 2 ³ para o filme de HCFCo/NTC (Cátions monovalentes).	55
Tabela 8. Planejamento Fatorial 2 ³ para o filme de HCFNi/NTC (Cátions monovalentes).	57
Tabela 9. Planejamento Fatorial 2 ³ para o filme de HCFCu/NTC (Cátions monovalentes).	59
Tabela 10. Planejamento Fatorial 2 ² para o filme de HCFCo/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).	61
Tabela 11. Planejamento Fatorial 2 ³ para o filme de HCFNi/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).	63
Tabela 12. Planejamento Fatorial 2 ³ para o filme de HCFCu/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).	64
Tabela 13. Melhores condições apresentadas para os filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC	66
Tabela 14. Massa dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.....	69
Tabela 15. Desempenhos de AP/AAPs como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção iônica recentemente relatados.....	81

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAP	análogo do azul da Prússia
AP	azul da Prússia
ASE	Área superficial específica
ATR	do inglês, <i>attenuated total reflectance</i> – refletância total atenuada
c-CVD	Do inglês, <i>catalytic chemical vapour deposition</i> – deposição química em fase de vapor catalítico
cfc	Cúbica de face centrada
CVD	Do inglês, <i>chemical vapour deposition</i> – deposição química em fase de vapor
DRX	difratometria de raios X
EDS	do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i> - espectroscopia de energia dispersiva
GCD	Do inglês, <i>galvanostatic charge-discharge</i> – carga e descarga galvanostáticas
GMIT	Grupo de materiais inorgânicos do Triângulo
HCFCo	hexacianoferrato de cobalto
HCFCu	hexacianoferrato de cobre
HCFNi	hexacianoferrato de níquel
HOPG	Do inglês, <i>highly oriented pyrolytic graphite</i> – grafite pirolítico altamente orientado
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.

L/L	Líquido/líquido
LAFOT-CM	laboratório de fotoquímica aplicada e ciências dos materiais
LIB	Do inglês, <i>lithium ion battery</i> – bateria de íons lítio
LMIQ	laboratório multiusuário do instituto de química
LNMIIS	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
NTC	nanotubos de carbono
OG	óxido de grafeno
OGr	óxido de grafeno reduzido
OLEs	Do inglês, <i>organic liquid electrolytes</i> – eletrólitos líquidos orgânicos
PET	Polietilenotereftalato
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

SUMÁRIO

FORMAÇÃO ACADÊMICA	V
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	V
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVI
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 Nanomateriais de carbono	2
1.2 Nanotubos de carbono	3
1.2.1 Estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono	3
1.2.2 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono	6
1.3 Grafeno	9
1.3.1 Métodos de síntese de grafeno	10
1.4 Hexacianoferratos de metais	14
1.5 Hexacianoferrato de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	16
1.6 Dispositivos de armazenamento de energia	18
1.7 Filmes finos em dispositivos de armazenamento de energia	27
CAPÍTULO 2	30
2 OBJETIVOS	31
2.1 Objetivos gerais	31
2.2 Objetivos específicos	31
CAPÍTULO 3	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Reagentes	33
3.2 Instrumentação	33
3.2.1 Difractometria de raios X	33
3.2.2 Espectroscopia Raman	34
3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho	34
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia	34
3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão	34
3.2.6 Análises eletroquímicas	35

3.2.7	Planejamento fatorial	35
3.3	Síntese do Óxido de grafeno e redução química	36
3.4	Síntese dos filmes de hexacianoferrato de cobalto, níquel e cobre com nanotubos de carbono	37
3.5	Síntese dos filmes de óxido de grafeno reduzido	38
CAPÍTULO 4		39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO –	40
4.1	Síntese e caracterização dos nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono	40
4.1.1	Síntese	40
4.1.2	Difração de raios X (DRX) e Método de refinamento Rietveld	41
4.1.3	Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Espectroscopia IV)	44
4.1.4	Caracterização por espectroscopia Raman	45
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	49
4.1.7	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	51
CAPÍTULO 5		53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO –	54
5.1	Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC	54
5.1.1	Avaliação do comportamento e desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos frente a eletrólitos monovalente	55
5.1.2	Avaliação do comportamento e desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos frente a eletrólitos bivalentes e trivalentes	61
5.2	<i>Considerações acerca do comportamento eletroquímico dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC</i>	66
	<i>Tabela 13. Melhores condições apresentadas para os filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC</i>	66
CAPÍTULO 6		68
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO –	69
6.1	Baterias de inserção de íons Na ⁺	69
	<i>Tabela 14. Massa dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.</i>	69
6.2	Baterias de inserção de íons K ⁺	74
6.3	Baterias de inserção de íons Al ³⁺	76
CAPÍTULO 7		78
7	<i>Resumo da Discussão e Conclusão</i>	79
CAPÍTULO 8		85
8	<i>Referências bibliográficas</i>	86

CAPÍTULO 1

Introdução

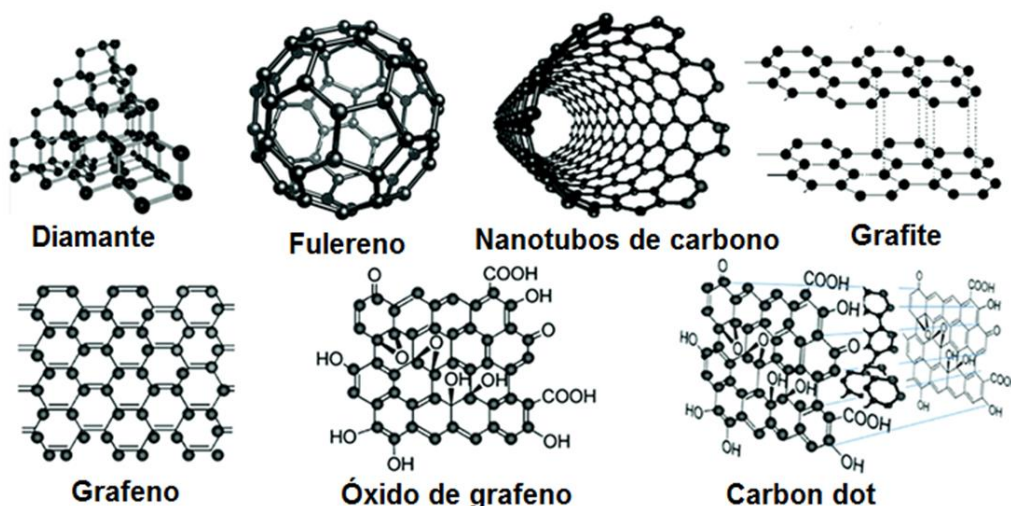
1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais de carbono

Há muito tempo aceitamos que o diamante e o grafite são formas alotrópicas de carbono que possuem estruturas distintamente diferentes, características de ligação e, portanto, propriedades químicas e físicas muito diferentes. No entanto, no final do século XX e início do século XXI novas formas foram descobertas: os fulerenos e os nanotubos de carbono, que podem ser considerados como folhas de grafite enroladas de forma cilíndrica com paredes de camada única ou múltipla, e mais recentemente o grafeno e seus derivados, foram incorporados às formas alotrópicas do carbono, exibindo propriedades surpreendentes¹.

Todos estes novos nanomateriais de carbono, como os descritos na Figura 1 vêm atraindo muito atenção da comunidade científica devido as 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 e seus derivados, cujas características serão abordadas a seguir.

Figura 1. Estruturas representativas dos nanomateriais à base de carbono.



Fonte: adaptado de Yan *et al* (2016)²

1.2 Nanotubos de carbono

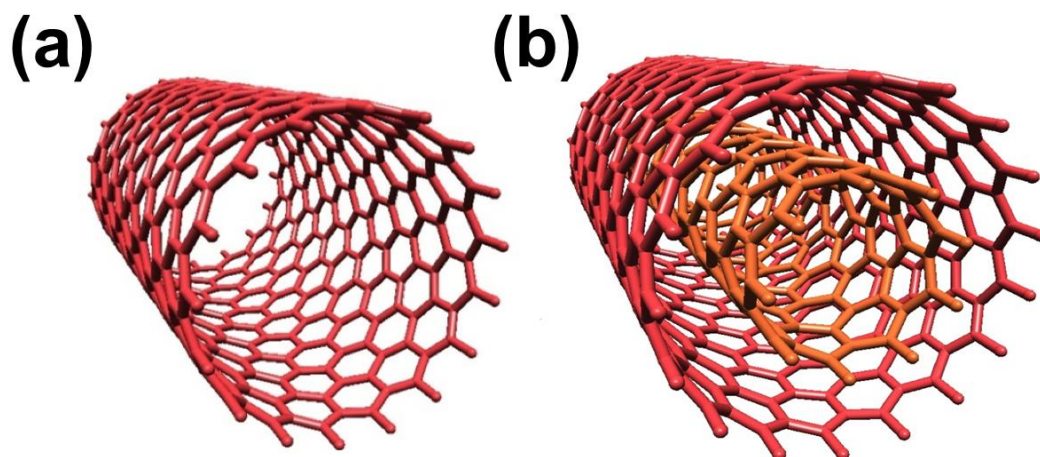
1.2.1 Estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono

A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) é atribuída ao Dr. Sumiu Iijima, que, em 1991, publicou um artigo na *Nature* no qual relatava a descoberta de um “novo tipo de estrutura finita de carbono consistindo em tubos semelhantes a agulhas” que compreende “tubos coaxiais de folhas de grafite, variando em número de 2 até cerca de 50 nm”³. Desde então, o progresso nas pesquisas relacionadas com os nanotubos de carbono evoluiu em um ritmo muito alto, começando com a descoberta de nanotubos de paredes simples e métodos para produzi-los usando catalisadores de metais de transição⁴.

Os NTC têm geometria cilíndrica com diâmetros de escala nanométrica (0,4 – 90 nm) e seu comprimento pode chegar a alguns centímetros, conferindo-lhe alta razão de aspecto, sua estrutura é formada por arranjos hexagonais de átomos de carbono, com hibridização nominal sp^2 .

Existem duas estruturas principais de NTC: os NTCs de parede única (SWCNT do inglês – *single wall carbon nanotube*) e os NTCs de múltiplas paredes (MWCNT do inglês – *multi wall carbon nanotube*) que são ilustrados na Figura 2⁵. Um nanotubo de parede única ideal pode ser visualizado como uma folha enrolada de grafeno (uma folha de átomos de carbono dispostos em anéis hexagonais). Já os nanotubos de carbono de múltiplas paredes ideal podem ser visualizados da mesma forma como folhas de grafeno enroladas concêntricamente. Contudo, é importante notar que, embora esta seja uma boa maneira de descrever a estrutura e o arranjo atômico dos nanotubos de carbono, é inconsistente com o mecanismo de crescimento que levam a sua formação^{6,7}.

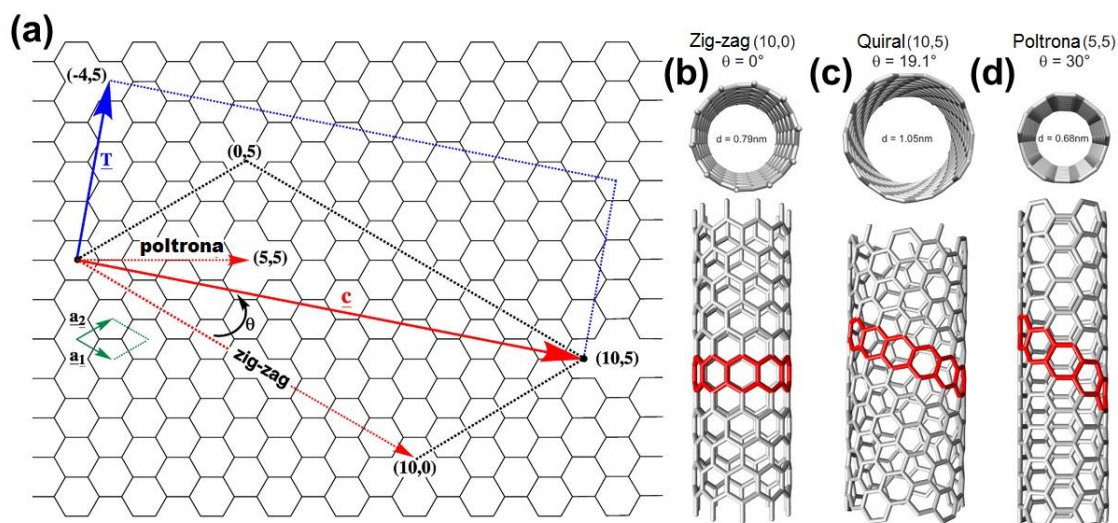
Figura 2. Nanoestruturas de (a) SWCNTs e (b) MWCNTs



Fonte: adaptado Negri *et al* (2020)⁸

Os SWCNT têm um diâmetro pequeno (de 0,4 a 4 nm) e exibem propriedades eletrônicas particulares, como características metálicas (semi-metais) ou semicondutores, dependendo de sua quiralidade. Nos SWCNT a forma como a folha de grafeno é enrolada é representada por um par de índices (n, m) chamado de vetor quiral, onde os inteiros n e m representam o número de vetores unitários ao longo de duas direções na rede cristalina do favo de mel do grafeno (Fig. 3). Se $m = 0$, os nanotubos são chamados de “zig-zague”. Se $n = m$, os nanotubos são chamados de “cadeira” ou “poltrona”. Nos demais casos, eles são chamados de “quirais”⁴.

Figura 3. (a) SWCNT desenrolado mostrando o vetor quiral $C \rightarrow$ e como diferentes valores dos inteiros n e m afetam a propriedade elétrica do SWCNT. A direção do vetor quiral afeta a aparência do nanotubo. Exemplos de NTCs são mostrados: (b) (6, 0) formato de zig-zague (b) (5, 3) formato quiral e (c) (4, 4) formato de poltrona.



Fonte: adaptado de Chatzichristos & Hassan (2022)⁹

Já os MWCNT, têm um número de paredes que varia de 2 (NTC de parede dupla) a menos de cem. O diâmetro de um MWCNT pode variar de 1 nm e raramente excederá 100 nm (além de 100 nm, geralmente podemos esperar que a estrutura do filamento seja uma fibra de carbono). Em um MWCNT, a distância entre os tubos é de 0,34 nm, que também é a distância entre duas folhas paralelas de grafeno na estrutura do grafite. Dada a relação metal/semicondutor de 1/3 a 2/3 para SWCNTs, podemos esperar que os MWCNTs tenham comportamento metálico, já que pelo menos uma das paredes será metálica¹⁰.

Além disso, os NTC são conhecidos por possuir alta resistência mecânica, mobilidade de portadores de carga muito alta, alta estabilidade química, grande área superficial específica e excelente condutividade térmica. Essas propriedades tornam os NTCs um tópico importante na pesquisa em nanociência e eletrônica¹¹.

Valores de área superficial específica (ASE) entre 150 e 790 m² g⁻¹ foram encontrados para espécimes de SWCNT¹². Para os MWCNT o número de paredes é o parâmetro predominante que determina a ASE. Alguns valores medidos de ASE incluem 680-850 m² g⁻¹ para NTC de duas paredes e 500 m² g⁻¹ para NTC de três paredes¹². Além disso, os NTC apresentam propriedades mecânicas notáveis, com valores de módulo de Young para SWCNT individuais medido diretamente e estimados entre 0,79 e 3,6 TPa, enquanto para MWCNT individuais foram obtidos valores entre 0,27 e 2,4 TPa¹³⁻¹⁵.

Em relação à propriedades térmicas os SWCNTs individuais podem ter valores de condutividade entre 3500 e 6600 W m⁻¹ K⁻¹ à temperatura ambiente, o que excede a condutividade térmica do diamante, enquanto a condutividade térmica dos MWCNT individuais varia de 600 a 6000 W m⁻¹ K⁻¹^{16,17}. Suas propriedades dimensionais também são dignas de nota. Seus valores de proporção (comprimento para diâmetro) podem ser extremamente altos. Os valores típicos de diâmetro do NTC variam de 0,4 a 40 nm (ou seja, 100 vezes), mas o comprimento pode variar 10000 vezes, chegando a 55,5 cm, o que confere aos NTCs uma alta razão de aspecto¹⁸.

Os NTC têm uma mobilidade de portadores de carga extremamente alta e, como tal, têm o potencial de serem considerados para várias aplicações de dispositivos eletrônicos. Os valores de mobilidade do portador de carga em NTCs variam de 20 cm² V⁻¹ s⁻¹¹⁹ a valores muito elevados ($\sim 10^4$ ou mais) em tubos semicondutores e balísticos em tubos metálicos²⁰. Densidade de corrente entre 10⁷ A cm⁻² e 10⁸ A cm⁻² são alcançáveis para SWCNT²¹. Já os MWCNT são tipicamente metálicos e têm uma capacidade de condução de corrente muito alta, variando de 10⁶ a 10⁹ A cm⁻²^{21,22}.

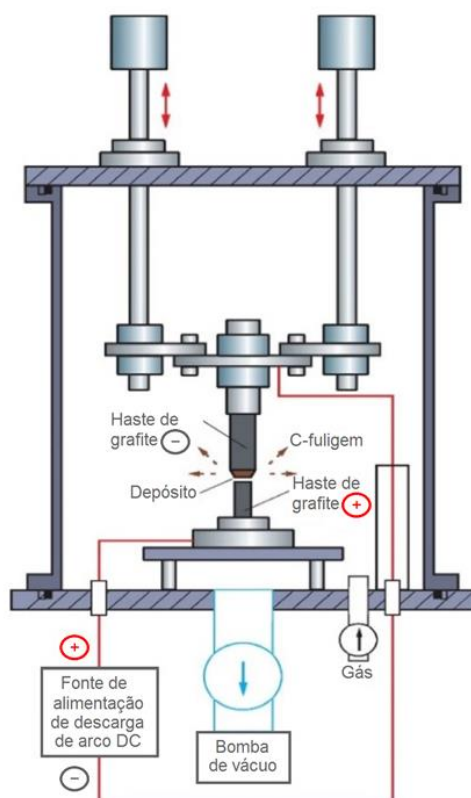
Nesse sentido, tendo em vista a gama de propriedades excepcionais e anisotrópicas atribuídas aos NTCs, vêm se tornando cada vez mais comum o seu emprego em uma grande quantidade de aplicações, desde catalisadores²³, filmes condutores²⁴, sensores²⁵, eletrodos²⁶, dispositivos de armazenagem de gases²⁷, dispositivos de armazenagem de energia²⁸ e dispositivos eletrônicos²⁷.

1.2.2 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono

As técnicas mais conhecidas para a fabricação de NTCs são a descarga de arco, ablação a laser e deposição química de vapor (CVD do inglês “*chemical vapor deposition*”). Os átomos de carbono que resultam na formação dos NTCs são liberados por métodos que utilizam corrente (descarga de arco), laser de alta intensidade (em ablação a laser) e calor (em CVD)¹¹.

O método de descarga de arco emprega alta temperatura (acima de 1700 °C) para sintetizar NTC, este método consiste em dois eletrodos de grafite, um ânodo e um cátodo (com diâmetros de 6 mm e 9 mm) que são colocados a aproximadamente 1 mm de distância em um grande reator de metal, como mostrado na Figura 4²⁹.

Figura 4. Diagrama esquemático de um sistema de descarga de arco usado para sintetizar NTCs.



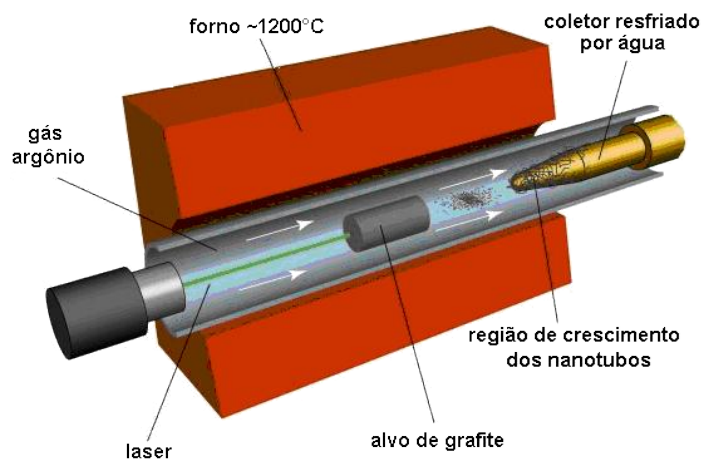
Fonte: adaptado de Ando, *et al* (2004)²⁹

Enquanto mantém um gás inerte a uma pressão alta constante dentro do reator de metal, uma corrente contínua de ~ 100 A é aplicada com uma diferença de potencial de ~ 18 V³⁰. Quando os dois eletrodos são aproximados, ocorre uma descarga que leva à formação de plasma. Um depósito carbonáceo que contém nanotubos é formado no eletrodo maior. MWCNTs na forma de fuligem de carbono de 1 nm a 3 nm de diâmetro

interno; e ~ 2 nm a 25 nm de diâmetro externo foram observados depositados no eletrodo negativo³. Dopando o ânodo com catalisadores metálicos como cobalto (Co), ferro (Fe) ou níquel (Ni), e usando eletrodo de grafite puro como cátodo, os SWCNTs podem crescer até um diâmetro de aproximadamente 2 nm a 7 nm^{31,32}. Esta técnica pode ser usada para preparar grandes quantidades de SW/MWCNTs. No entanto, a principal desvantagem desta técnica é a quantidade de rendimento limitada devido ao uso de catalisadores metálicos que introduziriam produtos pós-reação indesejados que precisam de purificação¹¹.

A técnica de ablação a laser é semelhante à técnica de descarga de arco. No entanto, ele emprega um feixe de laser contínuo, ou um laser pulsado, como mostrado na Figura 5, em vez de descarga de arco³³. O feixe de laser vaporiza um grande alvo de grafite na presença de um gás inerte como He, Ar, N₂ em um forno de tubo de quartzo a ~ 1200 °C. Então, o carbono vaporizado se condensa e os NTCs são auto-montados na superfície mais fria do reator³⁴. Se ambos os eletrodos forem feitos de grafite puro, os MWCNTs são produzidos com um diâmetro interno de ~ 1 nm a 2 nm e um diâmetro externo de aproximadamente 10 nm³⁵. Quando o alvo de grafite é dopado com Co, Fe ou Ni, observa-se que o depósito resultante é rico em feixes de SWCNT. O rendimento e a qualidade dos NTCs produzidos dependem do ambiente de crescimento, como propriedades do laser, composição do catalisador, temperatura de crescimento, escolha de gases e pressão. Este método pode ser caro devido à necessidade de feixes de laser de alta potência. Uma vantagem desta técnica é que a purificação pós-crescimento não é tão intensiva quanto no método de descarga de arco devido à presença de menos impurezas¹¹.

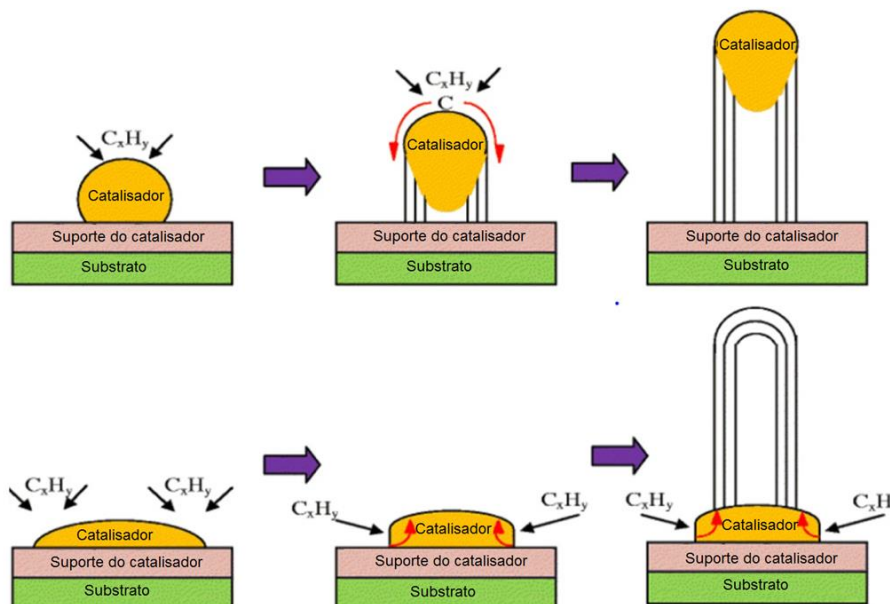
Figura 5. Diagrama esquemático de um sistema de ablação a laser usado para sintetizar NTCs.



Adaptado de Awasthi, Srivastava, & Srivastava, (2005)³³

A deposição química de vapor é comumente denominada como deposição química catalítica de vapor (c-CVD do inglês “*catalytic chemical vapor deposition*”) devido ao uso de catalisadores metálicos na decomposição térmica de um vapor de hidrocarboneto. O método de síntese começa com a decomposição de um vapor de hidrocarboneto na presença de um catalisador de metal a uma temperatura de $\sim 600\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ³⁶. Quando o vapor de hidrocarboneto interage com o metal, ele se decompõe em carbono e hidrogênio. O carbono é dissolvido no metal enquanto o gás hidrogênio evapora. Então, com base nas interações catalisador-substrato, o crescimento de NTCs no catalisador metálico é na forma de um mecanismo de crescimento de ponta ou um mecanismo de crescimento de base como mostrado na Figura 6³⁷. O mecanismo de crescimento da ponta é devido à fraca interação catalisador-substrato. Aqui, o hidrocarboneto se decompõe no topo do metal, enquanto o carbono começa a se difundir através do metal. No caso de um mecanismo de crescimento de base, há uma forte interação catalisador-substrato. Semelhante ao mecanismo de crescimento da ponta, o hidrocarboneto se decompõe no topo do metal enquanto o carbono começa a se difundir através do metal. No entanto, devido à forte interação catalisador-substrato, a partícula de metal não é empurrada para cima e o NTC cresce em cima do metal, como mostrado na Figura 6(b).

Figura 6. Diferentes mecanismos de crescimento de NTCs usando CVD. (a) Modelo de crescimento de ponta. (b) Modelo de crescimento de base



Fonte: adaptado de Azam, *et al* (2013)³⁷

Das três técnicas de fabricação de NTC apresentadas, a CVD é uma técnica amplamente utilizada para fabricar NTCs devido as suas várias vantagens, como melhor controle do crescimento de NTCs, menor custo e uso de uma menor temperatura¹¹.

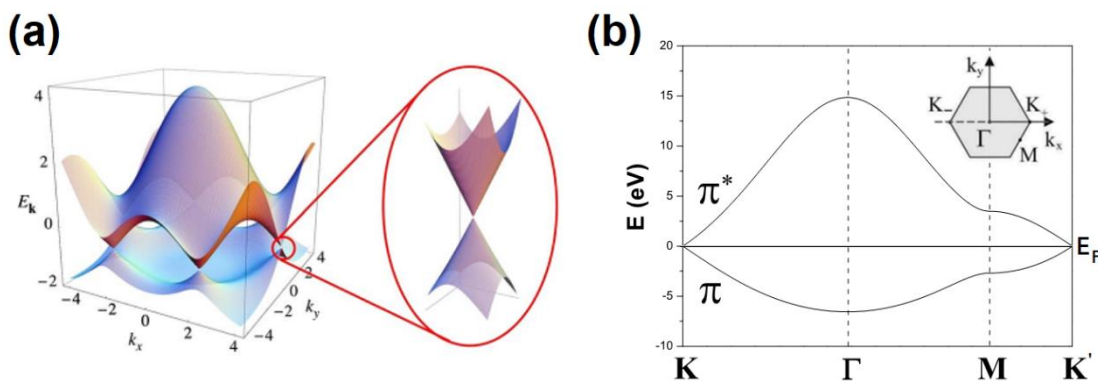
1.3 Grafeno

O primeiro estudo sobre grafeno, ou grafite bidimensional, pode ser datado de 1947, quando Wallace usou a aproximação '*tight binding*' para investigar as bandas de energia eletrônica em grafite cristalino³⁸. Desde que foi demonstrado que a fase semi-metálica é instável em duas dimensões, o grafeno com monocamada independente tem sido considerado um material 'acadêmico'^{39,40}. Mesmo assim, muitos esforços experimentais foram feitos para obter grafeno monocamada. Por exemplo, estruturas de grafeno de monocamada produzidas pela decomposição de hidrocarbonetos foram observadas na superfície de Pt (111) sob um microscópio de tunelamento de varredura (STM) no início da década de 1990⁴¹. Em 1997, cientistas japoneses clivaram um grafite kish com o objetivo de avaliar o efeito da espessura dos cristais de grafite nas propriedades elétricas; eles reduziram com sucesso a espessura dos filmes de grafite para 30 nm⁴². Inspirados por este trabalho, os professores Novoselov e Geim da Universidade de Manchester apresentaram uma abordagem robusta e confiável para a produção de grafeno monocamada descascando repetidamente grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) em 2004⁴³. A demonstração do método de esfoliação mecânica, também chamado de método de fita adesiva, causou uma grande sensação e estimulou muitos estudiosos a investigarem a estrutura e as propriedades do grafeno⁴⁴.

O grafeno é comumente referido como um material em forma de folha bidimensional (2D) com átomos de carbono hibridizados sp^2 configurados em uma estrutura hexagonal ou em forma de favo de mel e sua espessura é equivalente ao diâmetro de um átomo de carbono. Além disso, o grafeno é composto de carbono puro, em que cada átomo de carbono é ligado covalentemente no mesmo plano e as folhas de grafeno de monocamada são ligadas por forças de van der Waals⁴⁵. No grafeno cada átomo de carbono está a cerca de 1,42 Å de seus vizinhos, com cada um dos quais compartilha uma ligação σ , esta ligação torna-o ainda mais fortes que a ligação carbono-carbono com hibridização sp^3 em diamantes, dando assim ao grafeno de monocamada propriedades mecânicas notáveis (por exemplo um módulo de Young de 1 TPa e uma tração intrínseca de força de 130, 5 GPa)⁴⁵.

A quarta ligação é uma ligação π , que é orientada na direção z (fora do plano). Pode-se visualizar o orbital π como um par de lóbulos simétricos orientados ao longo do eixo z e centrados no núcleo. Cada átomo tem uma dessas ligações π , que são então hibridizadas para formar o que é chamado de banda π e bandas π^* (Figura 7a). As curvas de dispersão de elétrons no grafeno se tocam nos pontos K e K' (figura 7b) apresentando uma estrutura de banda de cone de Dirac única perto do nível de Fermi (em $T=0$ K), e a banda π^* está vazia. Esta configuração caracteriza o grafeno como um semicondutor de *band gap* zero. Essas bandas são responsáveis pela maioria das propriedades eletrônicas peculiares do grafeno⁴⁶, mostrando uma concentração excepcionalmente alta de portadores de carga e transporte balístico, com a propagação de elétrons sem massa através da rede colmeia em uma distância sub-micrômetrica sem espalhamento tornando possível investigar os efeitos quânticos no grafeno mesmo à temperatura ambiente^{47,48}. Além disso, o grafeno possui propriedades ópticas notáveis (97% de transmitância no visível)^{49,50}, condutividade térmica superior ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)⁵¹ e alta mobilidade intrínseca ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{52,53}.

Figura 7. (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.



Adaptado de Rozkhov, *et al* (2016)⁵⁴

1.3.1 Métodos de síntese de grafeno

Diante das propriedades excepcionais apresentadas pelo grafeno devido a sua estrutura única, o mercado de aplicações do grafeno é essencialmente impulsionado pelo progresso na produção de grafeno com propriedades apropriadas para aplicação específica. Atualmente, existem dezenas de métodos usados e desenvolvidos no preparo

de grafeno em várias dimensões, formas e qualidades. Neste sentido, vamos aqui destacar apenas as que são escaláveis.

A síntese de grafeno pode ser dividida em dois tipos diferentes de abordagem; *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima). As abordagens *top-down* envolvem a quebra das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno únicas, enquanto os métodos *bottom-up* envolvem a síntese de grafeno de fontes alternativas contendo carbono (Fig. 8)⁵⁵.

Para métodos *top-down*, separar as folhas empilhadas significa que as forças de van der Waals que mantêm as camadas juntas devem ser superadas, o que não é uma tarefa trivial, apesar da energia de ligação entre camadas relativamente baixa⁵⁶. Os principais desafios nesta área incluem a separação eficaz das camadas sem danificar as folhas, evitando a reaglomeração das folhas, uma vez esfoliadas as camadas. As abordagens *top-down* geralmente sofrem com baixos rendimentos, várias etapas e têm a desvantagem comum de que o grafite natural é um recurso finito que está na lista europeia de materiais escassos, e requer mineração e processamento antes do uso. O grafite pode ser produzido sinteticamente sob condições de alta temperatura, mas geralmente não é adequado para a produção de grafeno devido aos baixos níveis de grafitação e morfologias irregulares⁵⁵.

Para métodos de *bottom-up*, altos níveis de grafitação devem ser promovidos para produzir material de boa qualidade, portanto, esses métodos geralmente exigem altas temperaturas. Os processos envolvidos são geralmente simples, embora o material produzido possa conter níveis mais altos de defeitos do que os observados nos métodos *top-down*. Além de formar nanofolhas de grafeno, os métodos *bottom-up* também podem ser usados para formar filmes de grafeno de grande área por meio do crescimento em certos substratos⁵⁵.

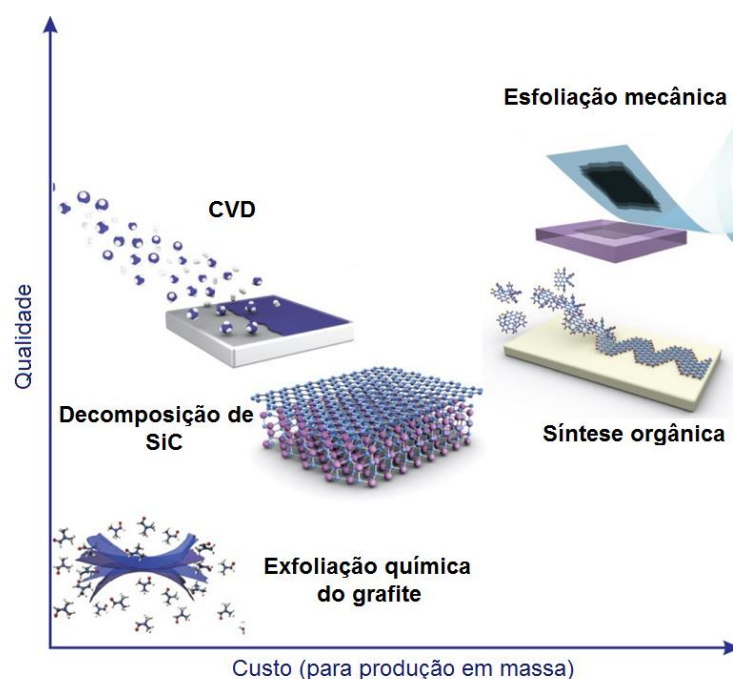
Figura 8. Modelo de síntese do grafeno top-down e bottom-up.



Fonte: adaptado de Edwards & Coleman (2012)⁵⁵

Uma das principais preocupações na síntese de grafeno está na produção de amostras com alta mobilidade de portadores de carga e baixa densidade de defeitos. Desse modo, até o momento, não há método que possa igualar a esfoliação mecânica para produzir flocos de grafeno de alta qualidade e alta mobilidade. No entanto, a esfoliação mecânica é um processo demorado e limitado à produção em pequena escala. As propriedades de um determinado grau de grafeno (e, portanto, o conjunto de aplicações que podem utilizá-lo) dependem muito da qualidade do material, tipo de defeitos, substrato e assim por diante, que são fortemente afetados pelo método de produção como pode ser visto na figura 9⁵⁷.

Figura 9. Comparação entre qualidade e custo do grafeno preparado por diferentes rotas

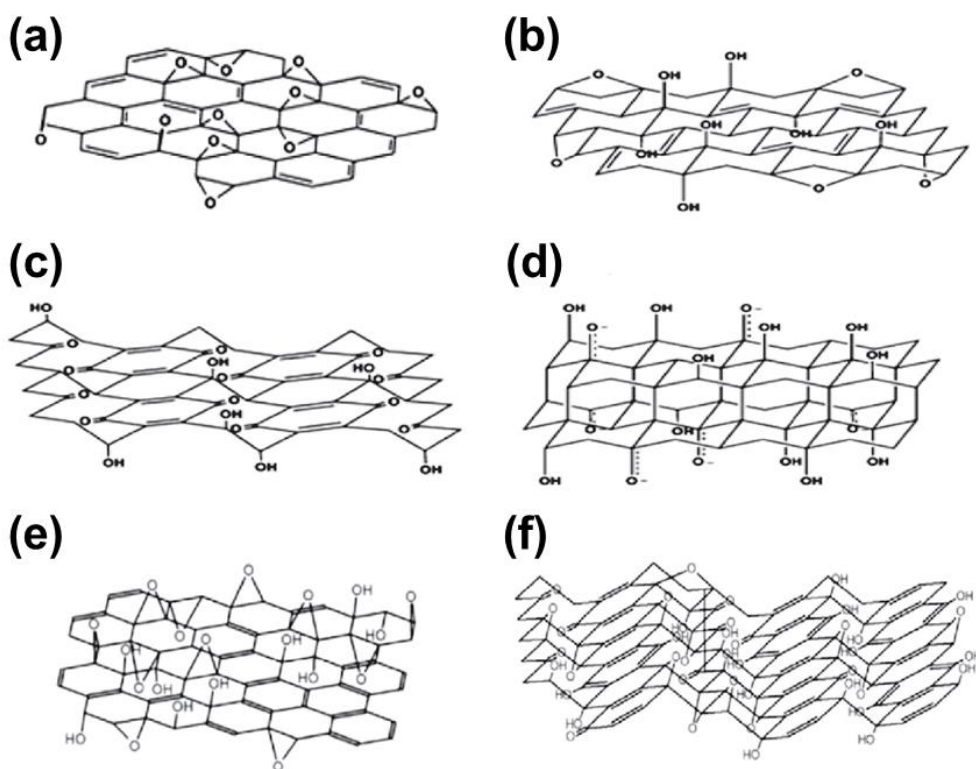


Fonte: adaptado de Novoselov, *et al.* (2012)⁵⁷

Um método de produção de grafeno que tem recebido grande atenção é a esfoliação e redução do óxido de grafite. Historicamente, o óxido de grafite foi sintetizado via oxidação do grafite usando ácidos concentrados e fortes oxidantes, nos métodos Straudenmaier, Brodie, ou Hummers⁵⁸, e embora adaptações às metodologias tenham sido propostas, o método de Hummers continua sendo o processo mais amplamente utilizados. A estrutura do óxido de grafite foi descrita por vários modelos diferentes, nomeadamente os modelos de Hofmann, Ruess, Scholtz-Boehm, Nakajima-Matisuo, Lerf-klinowski e Szabo (Fig. 10)⁵⁹. A estrutura molecular de Lerf-Klinowski é amplamente aceita como o modelo do óxido de grafite com base em sua análise

abrangente por ressonância magnética nuclear de estado sólido e difração de raios-X⁶⁰. Esta estrutura descreve o óxido de grafite como tendo uma estrutura em camadas com grupos hidroxila e epóxi nos planos basais e grupos carboxílicos e carbonilas nas bordas da folha. Esses grupos contendo oxigênio tornam o óxido de grafite hidrofílico, e a presença de grupos funcionais entre as camadas também resulta em óxido de grafite com um espaçamento entre camadas maior (6-12 Å dependendo da quantidade de água intercalada) do que o grafite (3,4 Å)⁶¹.

Figura 10. Estruturas de óxido de grafeno com base nos modelos de (a) Hofmann, (b) Ruess, (c) Scholz-Boehm, (d) Nakajima-Matsuo, (e) Lerf-Klinowski, (f) Szabo



Fonte: adaptado de Wang, *et al.* (2013)⁶²

O grafeno é obtido pela esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno (OG), seguido da redução do óxido de grafeno para produzir o grafeno. O material resultante é geralmente denominado óxido de grafeno reduzido (OGr) ou grafeno funcionalizado em vez de grafeno, pois a redução completa ainda não foi alcançada. O óxido de grafite é esfoliado mais facilmente do que o grafite, usando tratamentos térmicos ou por sonicação em água, e o óxido de grafeno produzido pode ser reduzido utilizando métodos térmicos e químicos. Através do processo de redução, os grupos funcionais oxigenados no OG são eliminados para formar o OGr que mostram folhas agregadas devido à característica

menos hidrofílica associado à remoção de átomos de oxigênio e estrutura de carbonos sp^2 conjugadas restauradas⁶³. Esses fatores dão ao óxido de grafeno reduzido características ideais como matrizes de diferentes materiais compósitos^{55,64}.

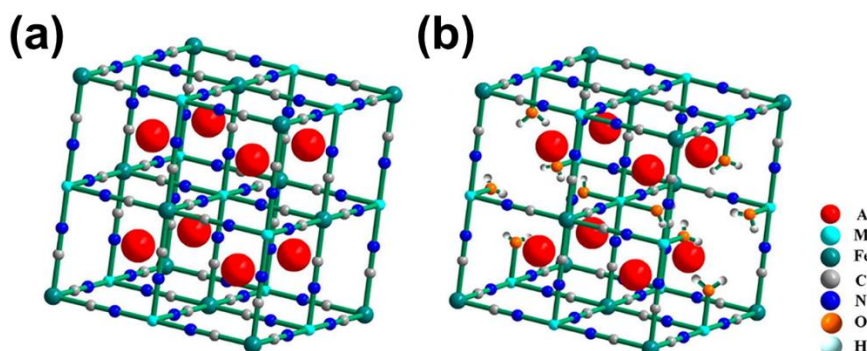
1.4 Hexacianoferratos de metais

Os hexacianoferratos de metais de transição, conhecidos como análogos do azul da Prússia (AAP) são uma importante classe de compostos de valência mista que tem sido bastante estudada nos últimos anos, principalmente por possuir propriedades estruturais particulares. A história da química dos hexacianoferratos vem sendo datada desde 1704, com o descobrimento do azul da Prússia (AP)⁶⁵. Em 1936, Keggin e Miles pela primeira vez usaram dados de difração de raios X para demonstrar a estrutura química e cristalina do azul da Prússia⁶⁶. Contudo, seu maior destaque se deu a partir de 1978 quando Neff publicou o primeiro trabalho envolvendo o azul da Prússia modificando eletrodos⁶⁷.

Em geral, o azul da Prússia apresenta-se em duas formas; a primeira dita como "solúvel" ($KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$) e a segunda "insolúvel" ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$) (Fig. 11). No entanto, é importante notar que, embora esta seja uma forma comum de descrever a estrutura do azul da Prússia, as duas formas têm uma pequena constante de produto de solubilidade ($K_{ps} = 3,3 \times 10^{-41}$)⁶⁸. A estrutura do azul da Prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot n H_2O$) é tida como um composto de valência mista, pois estão presentes átomos de ferro em diferentes estados de oxidação (Fe^{2+}/Fe^{3+}) na rede cúbica de face centrada (cfc)⁶⁹. As dimensões da célula unitária cúbica são 10,2 Å. Os íons de ferro (III) de spin alto estão ligados por átomos de nitrogênio em um ambiente octaédrico, enquanto os íons de ferro (II) de spin baixo são cercados por átomos de carbono. A estequiometria deste composto de coordenação (razão de 0,75 de Fe^{2+} para Fe^{3+}) dada pela condição de neutralidade de carga, causa uma vacância de 25% de ânions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ^{69,70}. O resultado é uma estrutura em grade tridimensional, em cujo interior existem canais e cavidades de 3,2 Å. Desse modo, essa estrutura aberta é responsável pela intercalação de íons alcalinos, hidrogênio, ou algumas pequenas moléculas orgânicas. Por sua vez, essas vacâncias octaédricas podem ser ocupadas por moléculas de água coordenadas à íons Fe^{3+} . A eliminação de tais moléculas de água coordenadas para aumentar o número de vacâncias gera limites de coordenação insaturados que prejudicam a estabilidade da estrutura porosa⁷¹. Além disso, as moléculas de água remanescentes, referidas como água zeolítica ou água intersticial,

podem ocupar parcial ou totalmente os oito locais possíveis 8c (1/4, 1/4, 1/4) da célula unitária^{69,70}.

Figura 11. Representação da estrutura cristalina do AP (A) solúvel e (B) insolúvel.



Fonte: adaptado de Ma, *et al.* (2017)⁷²

Por outro lado, os análogos ao azul da Prússia resultam de mudanças na composição química do azul da Prússia, mantendo sua estrutura cristalográfica geral. Várias modificações podem ocorrer, incluindo a presença de diferentes metais de transição tanto na esfera de coordenação interna quanto na esfera de coordenação externa, ou a presença de mais de um metal de transição na esfera de coordenação externa. Essas mudanças, às vezes, podem resultar em fases estruturais e compostos não estequiométricos^{71,73}.

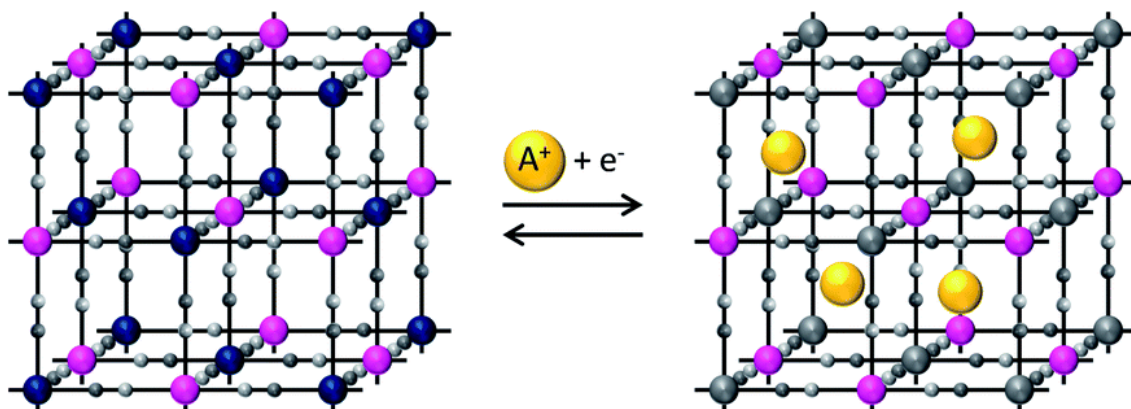
A fórmula química geral para os AAP é descrita como $A_lM_n[N_m(CN)_6] \cdot xH_2O$ (A corresponde a íons de metal alcalino (por exemplo, Na^+ e K^+), l , n e m são coeficientes estequiométricos; x é a quantidade de moléculas de água na estrutura; enquanto M e N representam metais de transição – na grande maioria dos casos). N representa o metal de transição que é coordenado octaedricamente ao carbono e M representa o metal de transição coordenado ao nitrogênio. Tanto os metais de transição coordenados ao carbono quanto os coordenados ao nitrogênio podem ser eletroquimicamente ativos nesta estrutura^{74,75}. Além disso, estudos recentes indicam que a escolha das espécies metálicas (M e N) influencia não apenas a morfologia do AAP, mas também na estrutura porosa e sua interação com a substância hospedeira, o que proporciona a oportunidade de ajustar o desempenho do AAP⁷⁶.

Dessa forma, por possuírem estrutura cristalina semelhante e composição elementares ajustáveis, os APP podem ser obtidos pela substituição de íons Fe^{2+} no azul da Prússia por outros íons de metais de transição, como o manganês (Mn^{2+}), cobalto

(Co^{2+}), níquel (Ni^{2+}), cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), e prata (Ag^+). Assim, propriedades como a resposta eletroquímica, área superficial e estabilidade são diferentes para cada AAP.

Uma das propriedades mais estudadas nos AAP é a transferência de carga do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e sua dependência pela concentração dos cátions (Li^+ , K^+ , Na^+), contidos no eletrólito de suporte. Sua estrutura apresenta cavidades do tipo zeolítica, o que permite a intercalação de diferentes cátions entre os seus interstícios para manter a eletroneutralidade do sistema, realizando o balanço de cargas durante as reações eletroquímicas, conforme ilustra a Figura 12⁷⁷. Esta propriedade é realmente interessante quando se pensa na aplicação destes materiais em baterias de inserção iônica, pois este mecanismo é responsável pela operação do dispositivo, onde a inserção de íons na estrutura é acompanhada da redução dos metais de transição, enquanto a posterior extração dos íons leva a oxidação destes metais⁷⁸. Além disso, os AAP são empregados em uma série de aplicações na área de eletroquímica, como eletrodos de bateria⁷⁹, sensores⁸⁰ e biosensores⁸¹ e dispositivos eletrocromáticos⁸².

Figura 12. Representação esquemática da difusão de cátions na estrutura dos AAP



Adaptado de Okubo, *et al.* (2019)⁷⁵

1.5 Hexacianoferrato de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Como mencionado anteriormente a célula unitária do azul da Prússia possui canais com diâmetro de 3,2 Å. Desse modo, apenas cátions com determinados raios hidrodinâmicos são capazes de penetrar na matriz deste material, intercalando através das cavidades intersticiais do azul da Prússia. Além disso, o azul da Prússia torna-se instável em valores de pH acima de 7, nos quais ocorre a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ devido à alta afinidade do Fe^{3+} com íons OH^- , promovendo a dissolução do azul da Prússia⁸³. Dessa

forma, a substituição de Fe do azul da Prússia por diferentes metais de transição abre possibilidades de se expandir as aplicações deste material.

Íons de metais de transição tais como, Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , podem facilmente substituir o Fe^{2+} do azul da Prússia por possuírem o mesmo estado de oxidação e raios atômicos próximos. O objetivo de incluir diferentes espécies na estrutura é provocar uma distorção da rede do azul da Prússia produzindo vacâncias da molécula de alto spin juntamente com distorções nas cavidades intersticiais a fim de facilitar a intercalação de diferentes íons. Neste trabalho, daremos destaque a três AAP, o hexacianoferrato de cobalto, o hexacianoferrato de níquel e o hexacianoferrato de cobre.

O hexacianoferrato de cobalto (HCFCo), dentre os AAP, é um dos materiais mais pesquisados e apresenta propriedades de comutação causadas pelo $\text{Co}^{2+}(\text{spin alto})\text{-Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}(\text{spin baixo})\text{-Fe}^{2+}$, transferência de elétrons acompanhada pela mudança do estado de spin do íon cobalto. O processo redox no HCFCo envolve dois íons metálicos de transição diferentes (Fe e Co), ao contrário de outros materiais da mesma classe; o fenômeno é impulsionado por uma transferência de carga de metal para metal. Essa mudança eletrônica ocorre com um encurtamento significativo do comprimento da ligação Co-N de 2,08 Å ($\text{Co}^{2+}(\text{spin alto})$) para 1,91 Å ($\text{Co}^{3+}(\text{spin baixo})$) e com um encurtamento significativo dos parâmetros da célula de 10,30 para 9,96 Å. A ocorrência simultânea de Fe^{3+} e Co^{3+} permite observar tanto os pares redox, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, no mesmo material ^{84,85}.

O hexacianoferrato de níquel (HCFNi) assim como o HCFCo exibe propriedades redox atrativas em termos de eletroatividade do modelo e da sorção de cátions eletrolíticos. Em particular, o HCFNi é caracterizado por respostas bem definidas, reversíveis e reprodutivas em eletrólitos de suporte contendo não apenas íons potássio (K^+), mas outros cátions de metais alcalinos, como lítio (Li^+), sódio (Na^+), rubídio (Rb^+) ou cério (Cs^+). Em comparação com outros hexacianoferratos metálicos, o HCFNi pode ser visto como uma matriz de troca catiônica ativa uma vez que as estruturas de HCFNi oxidado e reduzido permitem o transporte desimpedido de cátions eletrolíticos de diferentes tamanhos, proporcionando equilíbrio de carga durante a reação redox do sistema. Recentemente, muito esforço tem sido feito para desenvolver novos métodos para preparar o HCFNi em substratos condutores devido a sua grande importância para uso como uma matriz de troca iônica altamente seletiva para íons cério (Cs^+), que pode ser regenerada eletroquimicamente pela oxidação de centros de ferro no sólido. A

variação de composição devido ao processo de fabricação também tem sido amplamente estudada⁸⁶.

Dentre os AAP, o hexacianoferrato de cobre (HCFCu), apresenta características especiais devido à capacidade de apresentar reações redox reversíveis em diferentes eletrólitos de suporte contendo Li^+ (raio hidratado de 3,82 Å), Na^+ (raio hidratado de 3,58 Å), NH_4^+ (raio hidratado de 3,31 Å)⁸⁷. Este comportamento pode ser descrito em termos da estrutura do HCFCu, que assim como o HCFNi e HCFCo, permite que diferentes íons intercalem em sua estrutura zeolítica, sendo esse processo necessário para manter o equilíbrio de carga durante as reações redox. No azul da Prússia, esse fenômeno não é possível devido aos canais de menor diâmetro, sendo não eletroativos em meios contendo Na^+ , por exemplo⁸⁸.

Muitos trabalhos relatam a preparação de nanopartículas desses AAP por modificação eletroquímica da superfície do eletrodo, com nanotubos de carbono e nanofios; por síntese em micelas invertidas ou água - em microemulsões em óleo; e na formação dos nanocompósitos com sílica⁸⁹.

Nesse sentido, devido as suas características estruturais peculiares e que diferem dos demais AAP, o HCFCo, o HCFNi e o HCFCu vêm sendo alvo de estudos constantes, especialmente quando estes são associados a outros materiais como os nanomateriais de carbono na forma de nanocompósitos, demonstrado grande potencial na aplicação em baterias⁷⁹, eletrocromismo⁶⁹, propriedades eletrocatalíticas e de sensoriamento⁸⁰.

1.6 Dispositivos de armazenamento de energia

A forte dependência mundial de combustíveis fósseis resultou na escassez de energia, bem como em crescentes emissões de carbono, que levantaram preocupações ambientais críticas. O desenvolvimento de fontes de energia renováveis ganhou uma posição central para substituir os combustíveis fósseis e diminuir as emissões globais de carbono. Tecnologias limpas, sustentáveis e eficientes para produção, conversão e armazenamento de energia estão se tornando cruciais para a crise energética que o mundo enfrenta. Dentre as diversas fontes de energia renovável, os dispositivos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia têm encontrado aplicações em larga escala, desde dispositivos eletrônicos portáteis até veículos elétricos.⁹⁰⁻⁹²

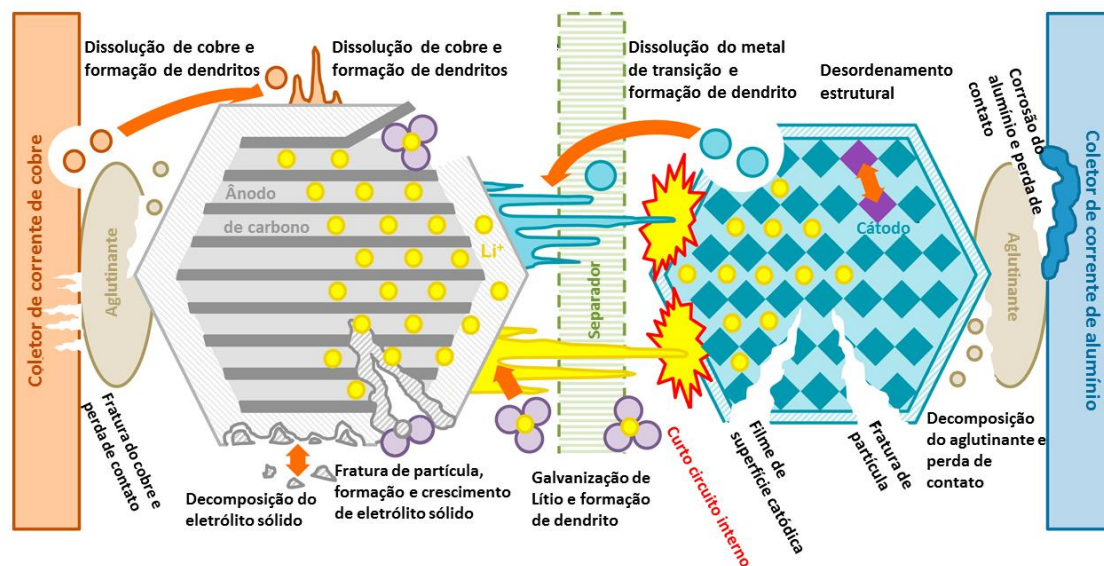
Nesse sentido, o desenvolvimento de novos materiais de eletrodos pode desempenhar um papel primordial, impactando o desempenho desses sistemas, aonde a

química dos materiais está se tornando a chave para o projeto de sistemas que podem superar os desafios atuais de nossa sociedade moderna. Entre os desafios emergentes, pode-se destacar o desenvolvimento de materiais de eletrodos capazes de armazenar energia de forma mais eficiente, especialmente de forma mais rápida, através da montagem de dispositivos com altos valores de densidades de energia e potência⁹³. As células a combustível, as baterias e os capacitores são considerados atualmente as tecnologias mais eficientes usadas como sistemas de armazenamento de energia. Nesses sistemas o acúmulo de energia pode ocorrer através de um campo elétrico, em que a energia é armazenada entre duas placas condutoras (capacitores) e reações químicas de oxidação e redução na superfície dos eletrodos (baterias, supercapacitores faradaicos ou pseudocapacitores e células combustível)⁹⁴.

Quando comparadas a outros dispositivos de armazenamento de energia, as baterias de íon lítio (LIBs do inglês “*lithium ion batteries*”) estão em uma posição privilegiada. Desde sua comercialização em 1991, as LIBs tiveram grande sucesso em eletrônicos portáteis de consumo, expandindo-se gradualmente para veículos elétricos e sistemas de armazenamento de rede estacionários. Com o desejo crescente de construir uma “interconexão energética” sustentável com a sociedade, nenhum tipo de bateria poderia preencher todos os pré-requisitos simultaneamente⁹⁵.

Contudo, problemas como o emprego de eletrólitos líquidos orgânicos inflamáveis (OLEs do inglês *organic liquid electrolyte*) representam uma séria preocupação de segurança em relação ao risco de explosões e o crescimento severo de dendritos em OLEs, acompanhado de desempenho em declínio rápido e problemas de segurança causados por curto-circuito comprometem sua eficiência (Fig. 13)^{96,97}. Além disso, o alto custo das LIBs, a crescente preocupação com a sustentabilidade das fontes de lítio e a distribuição desigual desse metal na crosta terrestre alimentou uma necessidade urgente em desenvolver outras baterias para satisfazer as diversas demandas de energia.

Figura 13. Mecanismos de degradação de células de íon-Li.



Fonte: adaptado de Birkl, *et al.* (2017)⁹⁷

As LIBs exploram materiais de eletrodos de inserção de íons lítio, e essa tecnologia pode ser aplicada no desenvolvimento de novas células de baterias potenciais envolvendo diferentes íons monovalentes (Na^+ , K^+), divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) e até trivalentes (Al^{3+}). Esses eletrodos exibem reações reversíveis hospedeiro (rede cristalina) – convidado (Li^+) que ocorrem com uma variação desprezível da estrutura da rede cristalina. A estrutura do hospedeiro deve ser o mais leve possível e capaz de acomodar uma grande quantidade de íons lítio para fornecer materiais de alta capacidade específica. A condutividade eletrônica e iônica desses condutores mistos é uma característica chave e deve ser suficientemente alta para garantir um alto desempenho de potência da bateria.

Células eletroquímicas no estado sólido, como baterias de inserção iônica, podem ser analisadas do mesmo modo quando aplicadas a células eletroquímicas convencionais em solução. Um dispositivo típico de inserção de íons consiste em dois eletrodos mistos condutores de íons e elétrons separados por um eletrólito condutor de íons. A inserção de íons é impulsionada por um gradiente de potencial eletroquímico dos íons que estão sendo inseridos e é acompanhada por um segundo transportador de compensação de carga que entra no mesmo material. Uma corrente externa aplicada permite o controle preciso sobre o número de íons que estão sendo inseridos no material hospedeiro⁹⁸.

Embora a inserção de íons seja conceitualmente simples, seus detalhes microscópicos subjacentes são complexos e não completamente compreendidos. Pelo

menos três processos principais estão envolvidos: a dessolvatação do íon no eletrólito (mais bem estudado para eletrólitos líquidos), o transporte interfacial do íon do eletrólito para a rede hospedeira e a transferência de um elétron da rede hospedeira, ou seja, processo de oxidação e redução. Para que a inserção em massa ocorra, tanto um elétron quanto um sítio desocupado na superfície da rede hospedeira deve estar disponíveis. Uma vez que o íon tenha entrado na rede hospedeira do eletrólito, ele mantém sua carga, enquanto o elétron é transferido para a rede hospedeira. Assim, a migração do íon ocorre através do salto ambipolar de um par íon-elétron⁹⁹.

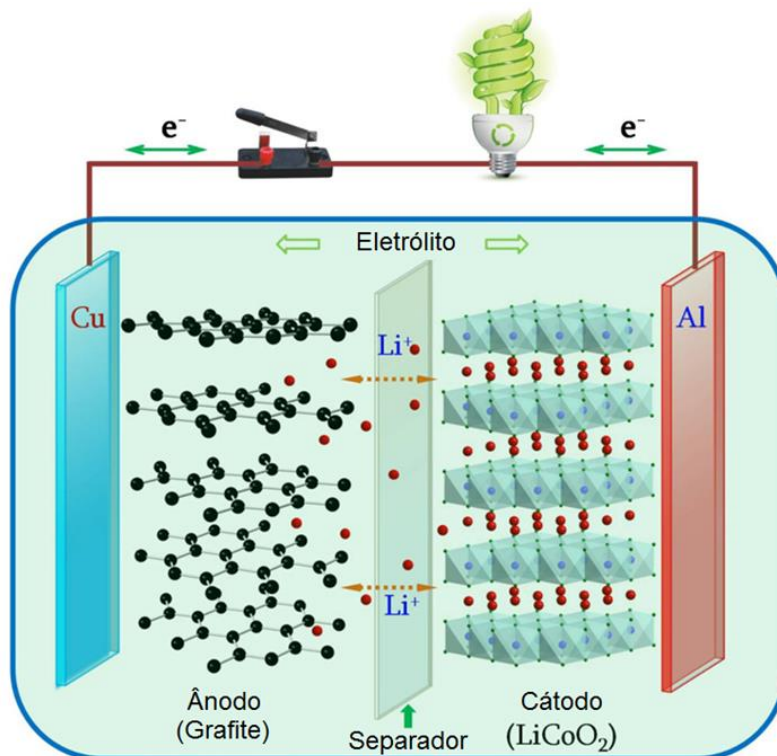
As baterias de inserção iônica utilizam reações de intercalação em seus cátodos:



Onde o íon é intercalado ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{+2}, \text{Al}^{+3}$ etc.) em diferentes materiais, geralmente óxidos ou sulfetos de metais de transição ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$, etc. e/ou sua mistura: $X =$ oxigênio ou enxofre). Existem também materiais catódicos onde X é F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ou ainda estruturas de valência mista como os análogos do azul da Prússia, que permitem a intercalação de diferentes íons em sua estrutura. Os materiais anódicos das baterias de inserção iônica são compostos de intercalação, ligas ou mesmo compostos de metais de transição onde o metal de transição está em baixo estado de oxidação¹⁰⁰.

A figura 14 ilustra a estrutura, os componentes e os modos de operação de uma célula de bateria de inserção iônica típica¹⁰¹. De fato, a revolução na tecnologia das LIBs emergiu quando pesquisadores e empresas descobriram que o processo reversível de intercalação do Li^+ em grafite e outras estruturas de carbono em baixos potenciais ($0,3 \text{ V} > E < 0,05 \text{ V}$) era possível, com variação de volume relativamente baixa¹⁰⁰.

Figura 14. Esquema da configuração de baterias recarregáveis Li-ion. As baterias Na-ion, Mg-ion ou Al-ion também têm configurações semelhantes, que diferem dos materiais do eletrodo.



Fonte: adaptado de Liu, *et al.* (2016)¹⁰²

Para uma bateria de íons de lítio (Fig. 14), os íons são extraídos do cátodo e inseridos no ânodo durante o processo de carga, e a reação inversa ocorre durante o processo de descarga, o mesmo processo é observado para baterias de inserção de diferentes íons (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). No entanto, em uma meia célula consistindo de material de eletrodo lítio metálico, os íons Li^+ são extraídos do material do eletrodo e depositados na superfície do lítio metálico durante o processo de carga, e os íons lítio são inseridos no material do eletrodo hospedeiro durante a descarga. Aqui, na prática, os materiais dos eletrodos podem ser cátodos ou ânodos. Os processos de oxi-redução, associados às reações de inserção/desinserção iônica, ocorrem frequentemente nos metais de transição envolvidos (ex. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$), mas também nos oxigênios (O^-/O^{2-}) ou na densidade eletrônica deslocalizada de orbitais π (como no grafite)¹⁰².

Nas baterias, a quantidade de carga capaz de ser armazenada em um material é expressa pelo termo capacidade, C (mA h g^{-1}), e está associada à quantidade de íons intercalados reversivelmente. A capacidade de um material pode ser calculada com base

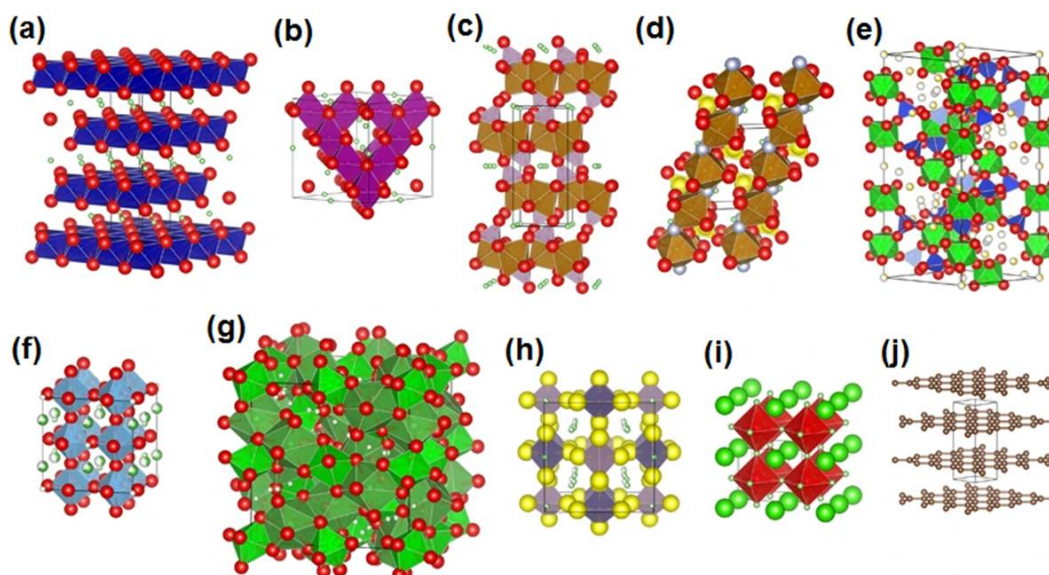
na Equação 2, onde I é a corrente aplicada (mA), t é o tempo de descarga (h), e m é a massa do material ativo presente no eletrodo (g).

$$C = \frac{I \times t}{m} \quad (2)$$

A densidade de energia (quantidade de energia armazenada por unidade de massa ou volume) e a densidade de potência (a máxima saída de energia sustentada prática por unidade de massa ou volume) também são parâmetros importantes. A densidade de energia é um parâmetro crítico para quase todas as aplicações – deve ser alta, ou a célula será muito pesada e/ou grande. A densidade de potência é mais importante para aplicações em que a carga ou descarga rápida é importante (por exemplo carregamento rápido de veículos elétricos e eletrônicos de consumo, ferramentas portáteis de alta potência, estabilização de rede elétrica). Aumentar estes parâmetros é um dos principais desafios atualmente, e entender os processos físico-químicos envolvidos é a chave para o desenvolvimento de novos materiais¹⁰³.

Em geral, a topologia de difusão dos materiais utilizados como eletrodos em baterias de inserção iônica, possui sítios cristalográficos que permitem a acomodação de íons de maneira reversível. Estas estruturas podem ser distinguidas em termos de dimensionalidade, por exemplo, 1D em olivina LiMPO_4 e tavorites (Figuras 15 c e d), 2D em camadas AMO_2 e grafite (Figuras 15 a e j, respectivamente) e 3D em espinélio, NASICON, granada, regular e antiperovskitas (Figuras 15 b, e, f, g e i, respectivamente). A dimensionalidade da difusão tem consequências importantes para a condutividade macroscópica em um material, assim como as barreiras de migração iônica. Uma regra geral é que, para aplicações de eletrodos, caminhos de percolação com barreiras de ativação de difusão iônica de 600 meV ($\sim 58 \text{ kJ mol}^{-1}$) são desejados¹⁰⁴.

Figura 15. Estrutura cristalina de (a) LiCoO_2 em camadas, (b) espinélio LiMn_2O_4 , (c) olivina LiFePO_4 , (d) tavorite LiFeSO_4F , (e) NÁtrium SuperIonic CONductor (NASICON) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, (f) perovskita $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, (g) granada $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, (h) tiofosfato $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, (i) antiperovskita Li_3OCl e (j) grafite.



Fonte: adaptado de Deng, Mo & Ong (2016)¹⁰⁴

Embora os óxidos de metais de transição em camadas possam mostrar alta capacidade, acima de 200 mA h g^{-1} , a vida útil de ciclagem é limitada devido à instabilidade estrutural intrínseca trazida por múltiplas mudanças de fase. Além disso, para compostos polianiônicos, a baixa capacidade teórica (120 mA h g^{-1}) irá restringir a aplicação futura, apesar da disponibilidade de estabilidade estrutural com longo ciclo de vida. No entanto, estruturas do tipo metal-orgânicas e compostos de valência mista como os AAP, recentemente, fizeram progressos significativos no armazenamento de energia¹⁰⁵.

Como mencionado anteriormente, os AAP possuem grandes canais e interstícios em sua estrutura, capazes de acomodar diferentes íons nos interstícios e difundir através das seções transversais de sua estrutura aberta. O armazenamento de energia em AAP tem por base a intercalação de íons juntamente com a reação redox correspondente dos metais de transição na estrutura. Até o momento, o azul da Prússia e os AAP têm sido amplamente estudados como eletrodo catódico em baterias de inserção iônica de íons

alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) e íons multivalentes (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+}) aplicados em baterias aquosas e não aquosas¹⁰⁵.

O desenvolvimento de baterias aquosas foi limitado por muito tempo pela estreita janela de potencial. Contudo, apesar de eletrólitos orgânicos apresentarem maior janela de potencial, resultando em maiores valores de capacidade específica, estes eletrólitos são tóxicos, inflamáveis e agressivos ao meio ambiente¹⁰⁶. Neste sentido, recentemente eletrólitos aquosos vêm novamente ganhando espaço em novas tecnologias de armazenamento de energia, combinando baixo-custo e sustentabilidade ambiental.

A fim de melhorar o desempenho eletroquímico como material catódico em baterias de inserção iônica, modificações morfológicas, diferentes métodos de síntese e o desenvolvimento de compósitos com outros materiais têm sido foco de investigações utilizando os AAP. A Tabela 1 resume os principais avanços nos últimos 5 anos nas aplicações de AAP e seus derivados como cátodos em baterias aquosas de inserção iônica¹⁰⁷.

Tabela 1. Desempenhos de AP/AAPs como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção iônica recentemente relatados.

Material	Capacidade Específica (mA h g⁻¹)	Janela de potencial (V)	Estabilidade (%) / N° de ciclos	Ref.
Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons Na⁺				
m-NiHCF	70.01/100 mA g ⁻¹	0.0 – 1.0 V vs. Ag/AgCl	97/8000	108
NiHCF@CNT	52/ 10 A g ⁻¹	0.0 – 1.0 V vs SHE	80/10000	109
VHCF	90,4/ 100 mA g ⁻¹	0,4/1,3 V vs. SHE	80,2/1000	110
microcube-like K ₂ Zn ₃ (Fe(CN) ₆) ₂ ·9H ₂ O	0,76 mAh cm ⁻² / 0,5 mA cm ⁻²	0 – 1,2 V	57,9/35	111
K _{0.05} Ni[Fe(CN) ₆] _{0.69} · 3.04H ₂ O (NiHCF–N70)	60 / 1C rate	0,1 – 1,0 V vs. NHE	92/1000	111

$\text{Na}_{1.90}\text{Cu}_{0.95}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1.9 \text{H}_2\text{O}$	93/ 2C	0,0 – 1,0 V vs. SCE	91/250	112
$\text{NaCr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	64 (0.33 C)	0,21 – 1,21	----	112
CoHCF	122/ 2 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	84,5/500	113

Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons K⁺

CoHCF	90,4/20 mA g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	92,48/200	114
$\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$	77,4/5 C	0-1 vs. SCE	100/1000	115
$\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	89,2/ 100 mA g ⁻¹	-0,65 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	87/1400	116

Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons Zn²⁺

NiHCF/rGO	94,5/ 5 mA g ⁻¹	0,7 – 1,8 V vs. Zn ²⁺ /Zn	80,3/1000	117
$\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$	140/100 mA g ⁻¹	0,4 – 1,8 V vs. Zn ²⁺ /Zn	60,71/400	118
MnZnHCF	42/50 mA g ⁻¹	1,0 - ,0 V vs. Zn ²⁺ /Zn	94/500	119
VHCF	187/0,5 A g ⁻¹	0,3 – 1,9 V vs. Zn ²⁺ /Zn	87/1000	120
$\text{K}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})_{0.22}\text{Zn}_{2.94}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	62,5/0,5 C	1,2 – 2,05 V vs. Zn ²⁺ /Zn	81/10	121

Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons Al³⁺

$\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$	50/ 0,1 A g ⁻¹	0,0 – 1,2 V vs. Hg/Hg ₂ Cl ₂	76/1600	122
CuHCF	69,35/70 mA g ⁻¹	0,16 – 1,36 V vs. SHE	96/3000	123

Neste sentido, observa-se um futuro promissor no desenvolvimento de células de baterias empregando AAP como materiais catódicos, com uma boa relação custo-

benefício, escalabilidade de desempenho e segurança de células, podendo se tornar uma opção viável em diferentes campos de aplicação.

1.7 Filmes finos em dispositivos de armazenamento de energia

Com o progresso no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de consumo portáteis, a inovação na tecnologia de dispositivos de armazenamento de energia cada vez mais finos, leves e ecológicos vêm se tornando cada vez mais estudada, a fim de melhorar o seu desempenho e adequar o seu uso a dispositivos portáteis, ultrafinos/leves e flexíveis, como telas sensíveis ao toque, displays roll-up, sensores vestíveis e equipamentos médicos implantáveis¹²⁴.

O desafio principal para o desenvolvimento da tecnologia de dispositivos de armazenamento de energia mais leves e flexíveis é projetar e fabricar materiais confiáveis com alta capacidade, estabilidade, boa condutividade e flexibilidade robusta, acoplados a eletrólitos e separadores de alto desempenho e uma montagem racional. Abordagens como o preparo de materiais na forma de filmes finos podem superar este desafio.

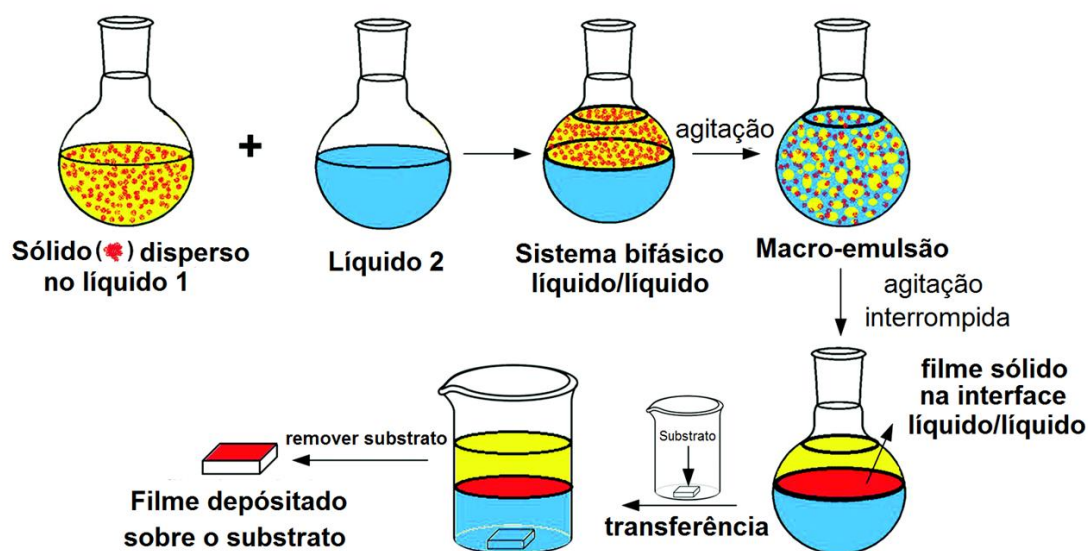
Filmes finos podem ser classificados como uma camada de um determinado material com espessura variando entre uma monocamada atômica até alguns micrometros¹²⁵. A utilização de nanomateriais de carbono condutores (como os NTCs e derivados do grafeno) associados com nanopartículas de um material ativo na forma de nanocompósitos vem recentemente demonstrando bons resultados na preparação de filmes autossuportados (em inglês, *free-standing*), ou seja, filmes capazes de serem aplicados sem a necessidade de um substrato^{126,127}.

Recentemente o desenvolvimento de uma rota de deposição de diferentes materiais na forma de filmes finos, homogêneos, e facilmente transferíveis para diferentes tipos de substratos denominada método interfacial líquido-líquido, vêm sendo comumente utilizada na síntese e preparo de diferentes materiais com aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos¹²⁶, dispositivos eletrocromáticos¹²⁸, eletrodos em capacitores e baterias²⁸. Neste método, partículas sólidas são auto-organizadas na interface entre dois líquidos imiscíveis, normalmente (mas não necessariamente) água/solvente orgânico¹²⁹.

Basicamente, neste método, dois líquidos imiscíveis são colocados em contato e, na primeira possibilidade, o sólido a ser depositado como um filme fino é previamente disperso em um deles. O sistema L/L é ainda agitado a uma velocidade controlada (ou

colocado em um banho de ultrassom) para criar gotículas de uma fase líquida espalhadas sobre a outra fase, como uma macroemulsão. Após um tempo específico, a agitação é interrompida e observa-se a auto-organização espontânea do sólido disperso na interface entre os dois líquidos, levando a um filme conectado que parece uma pele maleável. Uma vez estabilizado como um filme na interface, o material pode ser facilmente removido e depositado sobre substratos adequados, colocando o substrato abaixo do filme (imerso no líquido da fase inferior) e levantando o substrato na direção do filme de forma controlada, como esquematicamente representado na figura 16. Filmes bi ou multicomponentes podem ser obtidos através da dispersão prévia dos componentes no mesmo solvente ou de cada componente em cada um dos solventes¹²⁹.

Figura 16. Esquema da deposição de filmes finos através do método interfacial líquido/líquido.



Fonte: adaptado de Zarbin (2021) ¹²⁹

De maneira geral, o método interfacial líquido/líquido se torna uma excelente alternativa para a formação de filmes finos simples e nanocompósitos capazes de serem depositados na superfície de diferentes eletrodos. Assim, a união das propriedades de intercalação de íons de diferentes tamanhos dos AAP associado à propriedades físicas excepcionais dos NTCs na forma de um filme nanocompósito entre esses materiais, configuram um promissor avanço no desenvolvimento de tecnologias de dispositivos de armazenamento de energia que unem leveza e flexibilidade, além de estabilidade, baixo

custo, bom desempenho eletroquímico e seguro, sendo este o principal foco do presente trabalho.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo geral a síntese e caracterização de filmes nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono e diferentes hexacianoferratos metálicos, como o hexacianoferrato de cobalto (HCFCo), o hexacianoferrato de níquel (HCFNi) e o hexacianoferrato de cobre (HCFCu), tendo como base o método de síntese interfacial líquido/líquido, visando sua aplicação como material de eletrodo em baterias aquosas de inserção iônica.

2.2 Objetivos específicos

Especificamente, pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

- Sintetizar filmes finos nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono/ hexacianoferrato de cobalto, nanotubos de carbono/ hexacianoferrato de níquel, nanotubos de carbono/ hexacianoferrato de cobre;
- Caracterização morfológica, estrutural e eletrônica de todos os materiais obtidos pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Espectroscopia IV), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS);
- Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes obtidos em diferentes condições de concentração, pH e eletrólitos;
- Estudo do desempenho dos filmes obtidos como eletrodos em baterias aquosas de inserção iônica.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

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

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada (Sistema Mili Q Plus – Milipore, resistividade > 18 MΩ cm – Bedford, MA, EUA). Todos os reagentes e materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Formula Química	Procedência	Pureza
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Êxodo Científica	<99%
Cloreto de cobre	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Honeywell	99%
Cloreto de cobalto	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Êxodo Científica	98 – 102%
Cloreto de níquel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Êxodo Científica	<99%
Nanotubos de carbono	-----	Nanocyl	90%
Tolueno	C_7H_8	Synth	99,5%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Synth	95 – 98%
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	Quimis	-----
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Vetec	85%
Etanol	C_2H_6O	Êxodo Científica	99,5
Ácido clorídrico	HCl	Neon	37%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	99%
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99%
Cloreto de alumínio	$AlCl_3$	Vetec	99,5%
Sulfato de zinco	$ZnSO_4$	Reagen	99 – 103%

3.2 Instrumentação

3.2.1 Difractometria de raios X

Para obtenção dos difratogramas de raios X, utilizou-se o equipamento Shimadzu XRD 6000 (Japão) equipado com radiação CuKα ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 80° no modo 2θ com passo 0,02° min⁻¹ e com acumulação de

1 s. As medidas de DRX foram realizadas no RELAM 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), na região de 200 a 4000 cm^{-1} , tendo como fonte um laser de argônio ($\lambda = 532 \text{ nm}$) com uma incidência de 25%. 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 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.

3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

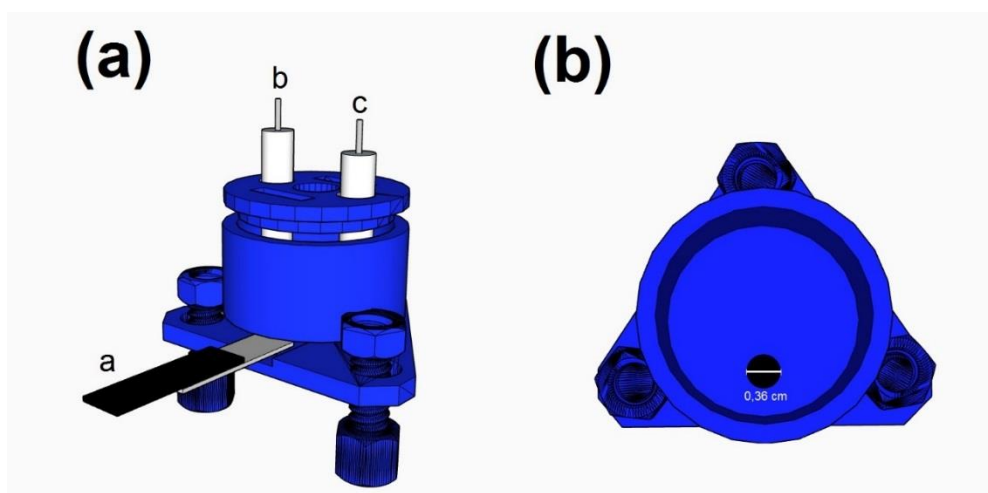
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanomateriais foram realizadas pela rede de Laboratório Multiusuário da UFU, sendo obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Hitachi HT7700, com tensão de aceleração de 100 kV. As amostras foram depositadas em redes de cobre (TedPella).

3.2.6 Análises eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em um potenciostato μ AUTOLAB 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 HCFCo/NTC, HCFNi/NTC, HCFCu/NTC ou OGr), um contra-eletrodo (platina) e um eletrodo de referência [$\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$)] dispostos em uma célula impressa 3D de 10 mL, a área ocupada pelo eletrodo de trabalho é igual a $0,110 \text{ cm}^2$ (Figura 17).

As medidas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) foram feitas utilizando o mesmo aparato experimental que o utilizado para as medidas voltamétricas. Os potenciais de corte utilizados foram 0,0 e 1,0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$, para os eletrodos de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, 0,0 e 1,2 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ para o eletrodo de HCFCo/NTC e -0,3 e 0,6 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ para o eletrodo de OGr. O estudo de GCD utilizou as densidades de corrente de 10, 5, 2,5 e 1 A g^{-1} , para os eletrodos de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, 12, 10, 7,5, 5 e $2,5 \text{ A g}^{-1}$, para o eletrodo de HCFCo/NTC onde foram realizados 5 ciclos para cada densidade de corrente aplicada. No estudo de estabilidade a densidade de corrente de 5 A g^{-1} foi adotada, sendo realizados 500 ciclos.

Figura 17. Célula impressa 3D para medidas eletroquímicas. As letras indicam: a) eletrodo de trabalho (filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC); b) eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$); c) contra eletrodo (fio de platina).



3.2.7 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi empregado neste trabalho para avaliar as condições em que os filmes sintetizados apresentariam melhor desempenho eletroquímico. Com

relação às análises estatísticas a serem efetuadas, foram definidas as variáveis dependentes: concentração do eletrólito (mol L^{-1}), eletrólito de suporte e valor de pH, utilizando a técnica de voltametria cíclica como ferramenta de avaliação, com o melhor desempenho em termos de intensidade de corrente, estabilidade e ΔE_p . Dessa maneira, o planejamento empregado foi o fatorial 2^3 , totalizando 8 experimentos.

A fim de se obter um estudo mais amplo, dois planejamentos fatoriais foram propostos. No primeiro pretende-se avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos sintetizados frente a soluções de eletrólitos de suporte contendo cátions monovalentes e o segundo planejamento fatorial soluções contendo cátions bivalentes e trivalentes.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos. A Tabela 3 apresenta os níveis para os fatores e seus valores codificados.

Tabela 3. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 .

Planejamento fatorial 1 – Cátions monovalentes			
Nível	Eletrólito	pH	Concentração
-	NaCl	3,0	1,0
+	KCl	7,0	3,0
Planejamento fatorial 2 – Cátions bivalente e trivalente			
Nível	Eletrólito	pH	Concentração
+	AlCl ₃	3,0	0,1
-	ZnSO ₄	7,0	1,0

3.3 Síntese do Óxido de grafeno e redução química

O óxido de grafeno foi obtido a partir do método de Hummers modificado e o óxido de grafeno reduzido a partir da redução química do OG com sulfato de hidrazina. A síntese do OG consistiu em uma mistura 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄ concentrado (360:40 mL) sendo adicionado à mistura de flocos de grafite (1,5 g) e KMnO₄ (18 g). A reação foi então aquecida a 50 °C e agitada constantemente por 12 h. A reação foi resfriada à temperatura ambiente e adicionada água gelada (400 mL) com H₂O₂ concentração 30% (3 mL). Para processamento, a mistura permaneceu em repouso por 5 h, depois foi lavada

com água destilada e centrifugada (10.000 rpm por 20 min), o sobrenadante foi descartado e o processo foi repetido cinco vezes. O material sólido restante foi então lavado sucessivamente com 100 mL de água, 100 mL de HCl a 30% e 100 mL de etanol. O sólido obtido foi seco a 60°C por 24 h.

Para a redução do OG, 100 mg do sólido foram dispersos em 100 mL de água utilizando um banho de ultrassom por 1 h, produzindo uma dispersão marrom escura homogênea. A dispersão foi transferida para um frasco de fundo redondo de 250 mL. Foram então adicionados 2,6733 g de sulfato de hidrazina e a mistura foi aquecida em uma manta a 100 °C sob refluxo por 24 h, durante o qual o OG reduzido precipitou gradualmente como um sólido preto. Este produto foi isolado por filtração sobre um funil de vidro sinterizado médio, lavado abundantemente com água (100 mL) e metanol (100 mL) e seco no funil sob um fluxo de ar contínuo.

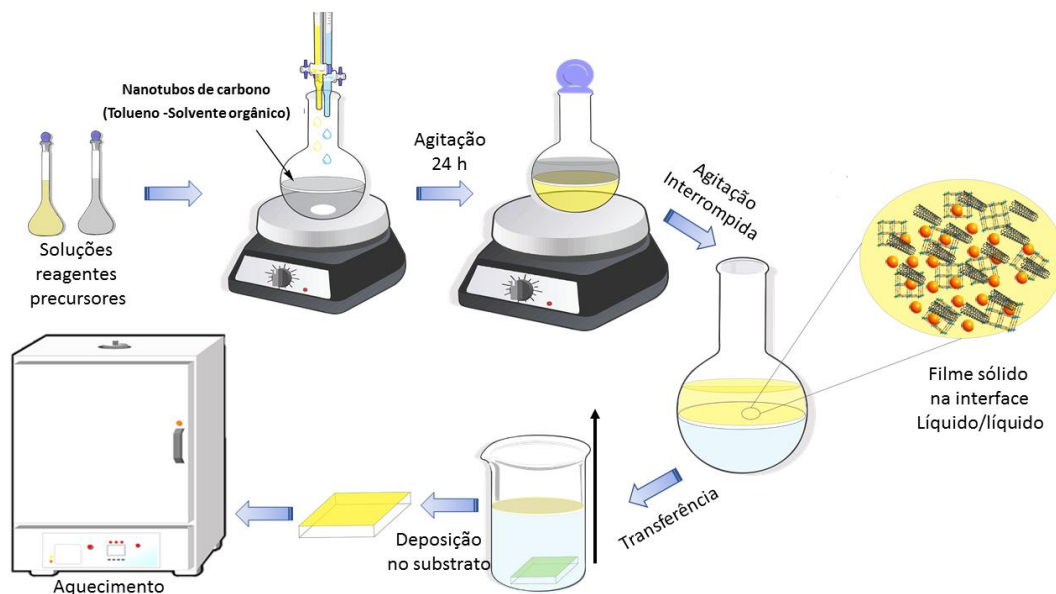
3.4 Síntese dos filmes de hexacianoferrato de cobalto, níquel e cobre com nanotubos de carbono

Filmes finos de hexacianoferrato de cobalto, níquel e cobre com nanotubos de carbono, denominados HCFCo/NTC, HCFNi/NTC, HCFCu/NTC, respectivamente, foram preparados conforme o método interfacial líquido-líquido (Fig. 18). Para o preparo dos filmes nanocompósitos 0,3 mg de nanotubos de carbono foram dispersos em 20 mL de tolueno em um banho de ultrassom durante 45 minutos. Em seguida, a dispersão é transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL. Em duas buretas foram adicionados 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ do sal precursor (CoCl₂ para o preparo do HCFCo, NiCl₂ para o preparo do HCFNi, e CuCl₂ para o preparo do HCFCu) e 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], que foram constantemente gotejadas simultaneamente (por 5 minutos) no balão contendo a dispersão de nanotubos de carbono, compondo assim a fase aquosa do sistema de duas fases. Então o sistema é mantido em agitação constante por 24 h. A seguir, a agitação é interrompida e os filmes são espontaneamente formados na interface entre os dois líquidos. A fase aquosa é removida e substituída por água destilada, para retirar quaisquer impurezas.

O sistema de duas fases contendo o filme HCFCo/NTC, HCFNi/NTC ou HCFCu/NTC é então transferido com o auxílio de uma pipeta para um béquer contendo água e 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.

Figura 18. Representação esquemática da síntese dos filmes nanocompósitos entre AAP e NTCs.



3.5 Síntese dos filmes de óxido de grafeno reduzido

A síntese do filme de 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 tolueno num banho de ultrassom durante 30 min. Em seguida, a dispersão é transferida para um balão de fundo redondo de capacidade de 50 mL contendo 20 mL de água destilada. O procedimento então segue as mesmas especificações descritas anteriormente.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

***Síntese e caracterização dos nanocompósitos entre
análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono***

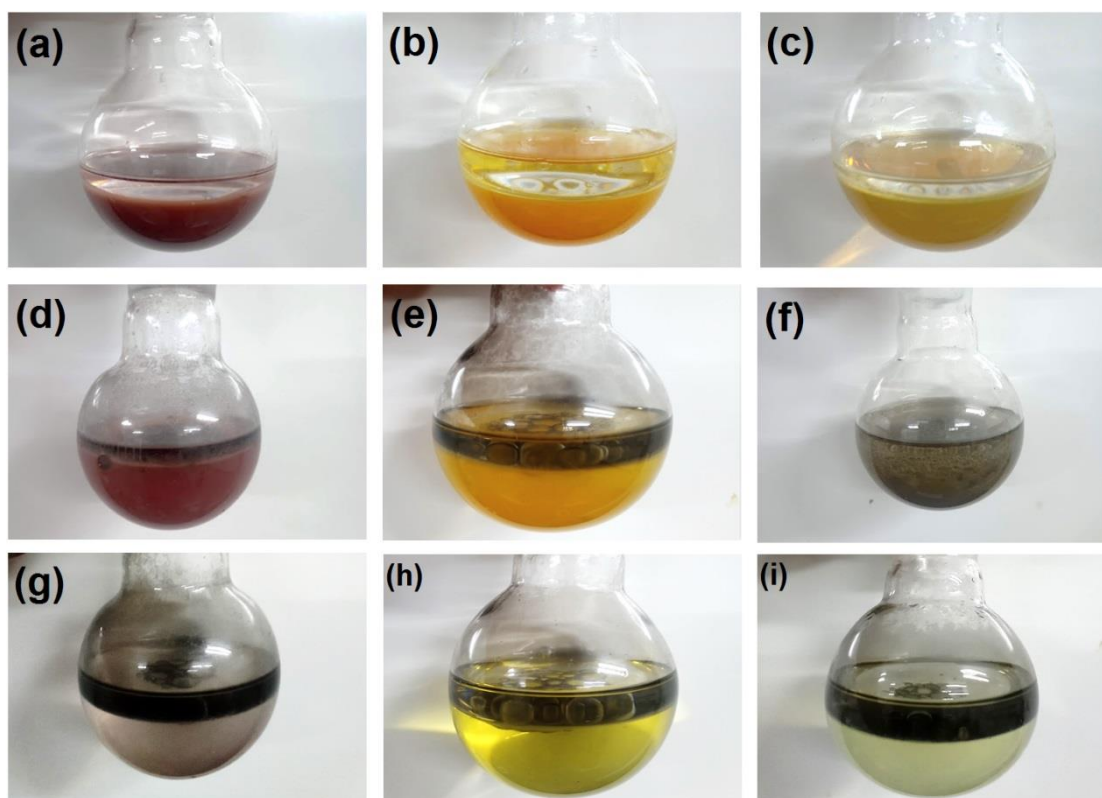
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO –

4.1 Síntese e caracterização dos nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono

4.1.1 Síntese

O preparo de filmes puros de AAP sem a presença de nanotubos de carbono foi inicialmente testado utilizando o método interfacial L/L, a fim de se obter um material de controle em relação aos materiais nanocompósitos propostos. No procedimento de síntese é observada a alteração de coloração do meio reacional à medida que as soluções dos reagentes precursores são adicionadas, uma coloração bordô é observada no preparo do HCFCo, e colorações amarelas são observadas no preparo do HCFNi e HCFCu. Após 24 h de reação, a agitação foi cessada e foi possível observar uma dispersão estável dos produtos formados na fase aquosa agora com coloração bordô para o HCFCo, amarela para o HCFNi e amarelo-amarronzado para o HCFCu (Fig. 19 d-f). Contudo, devido a dispersão estável formada pelas partículas na fase aquosa não foi possível observar a formação de nenhum filme na interface do sistema.

Figura 19. Frascos reacionais após 24 h sob agitação constante, (a)HCFCo, (b)HCFNi, (c)HCFCu, (d) HCFCo/NTC, (e) HCFNi/NTC, (f) HCFCu/NTC e após a lavagem da fase aquosa (g) HCFCo/NTC, (h) HCFNi/NTC, (i) HCFCu/NTC



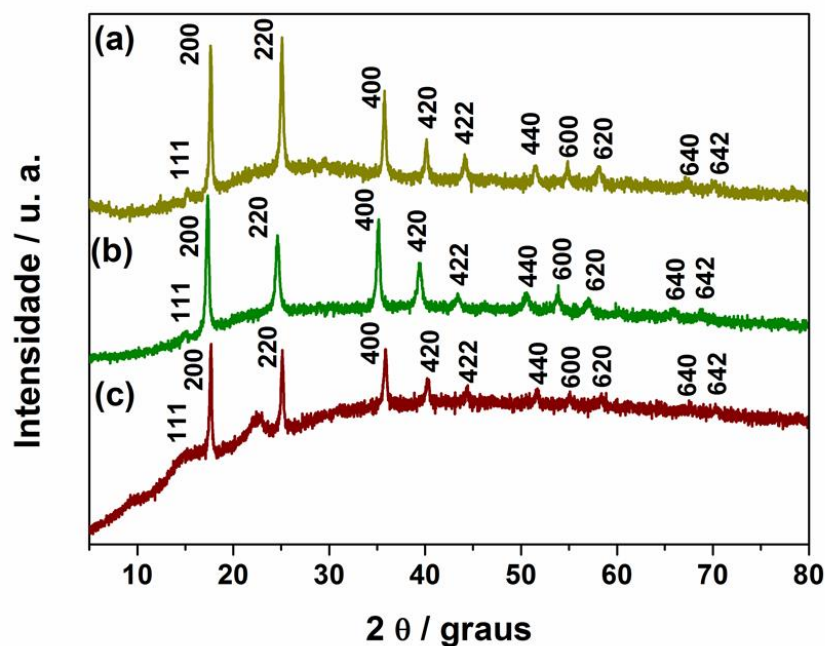
A rota interfacial L/L de formação dos nanocompósitos do tipo AAP/NTCs utilizada emprega uma reação de co-precipitação entre um cátion metálico (Co^{2+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+}) presente na solução e espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, onde os NTCs atuam suportando a formação das nanopartículas dos AAP em sua superfície e estabilizando a formação do filme na interface do sistema bifásico L/L, sendo este um dos fatores que favorece o emprego de nanoestruturas de carbono na rota interfacial L/L. Após a síntese dos nanocompósitos é possível observar a formação dos filmes na interface do balão de fundo redondo (Fig. 19 a-c). Os filmes foram então transferidos para o substrato de interesse e submetidos a técnicas de caracterização e estudo do comportamento eletroquímico.

4.1.2 Difração de raios X (DRX) e Método de refinamento Rietveld

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados. A figura 20 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais nanocompósitos sintetizados. Para todas as amostras é possível observar que os hexacianoferratos de cobalto, de níquel e de cobre apresentaram ordem a longa distância e, portanto, são materiais cristalinos.

Para todas as amostras, foram observados picos de difração referentes a estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) referentes aos planos hkl (111), (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600), (620), (640) e (642), indexados em concordância com as fichas cristalográficas JCPDS n° 46-907 para o HCFCo, n° 46-906 para o HCFNi e n° 86-499 para HCFCu, todos pertencentes ao grupo espacial $F-43m$ ^{130,131}. Picos referentes à formação de fase secundária não foram observados, desta forma, pôde-se afirmar que o emprego do método interfacial L/L foi eficiente para obtenção de uma única fase dos AAP. Contudo, é possível observar um pico largo na região de 2θ para a amostra de HCFCo/NTC, esse pico pode ser associado ao plano (002) relacionado à distância interplanar das paredes dos nanotubos de carbono¹³².

Figura 20. Difratogramas dos materiais sólidos obtidos da interface líquido-líquido pós síntese. (a) HCFCu/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCo/NTC.

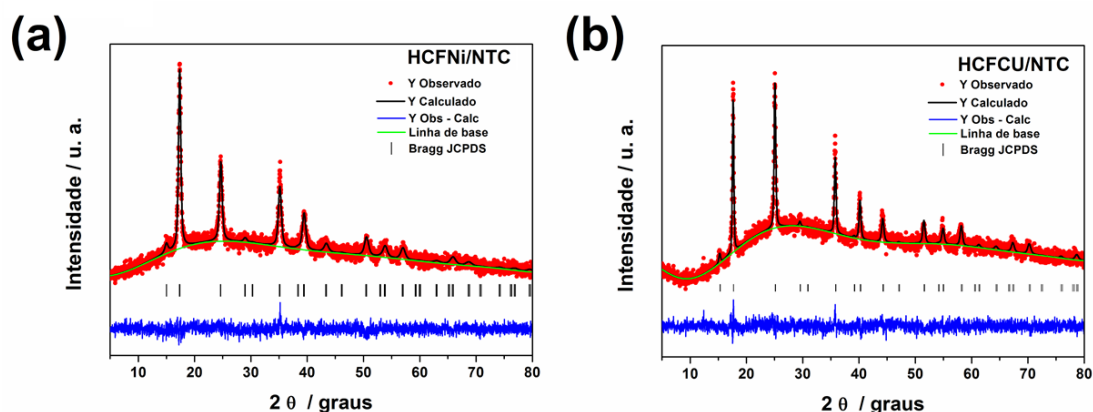


Para uma melhor análise dos dados obtidos através da técnica de difratometria de raios X, e com a finalidade de se obter informações estruturais, tais como valores de parâmetros de rede e volume de célula unitária, foi possível realizar o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.

As estruturas foram refinadas utilizando o software GSAS com interface gráfica EXPGUI¹³³. Nessa análise, a estrutura cristalina é refinada de forma que o difratograma calculado e o difratograma obtido experimentalmente sejam o mais semelhante possível entre si, obtendo, assim, a melhor resolução para o refinamento e também a estrutura real da amostra.

Os difratogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC podem ser observados na figura 21 (a – b) e apresentam perfis de difração calculado e observado nas medidas de DRX, a curva residual (diferença entre os perfis de difração calculado e observado) e as posições de Bragg referentes ao HCFNi e HCFCu. Nota-se que, qualitativamente, os difratogramas resultantes do refinamento foram ajustados de forma consistente aos dados experimentais.

Figura 21. Difratomogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de (a) HCFNi/NTC e (b) HCFCu/NTC.



Os valores dos índices de confiabilidade do refinamento (R_{wp} , R_p e χ^2) e os valores calculados para os parâmetros de rede da fase cúbica, a partir do método Rietveld, para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC estão listados na Tabela 4. Os valores de χ^2 e dos coeficientes de confiabilidade (R_p , R_{wp}) indicam uma boa qualidade de refinamento¹³⁴.

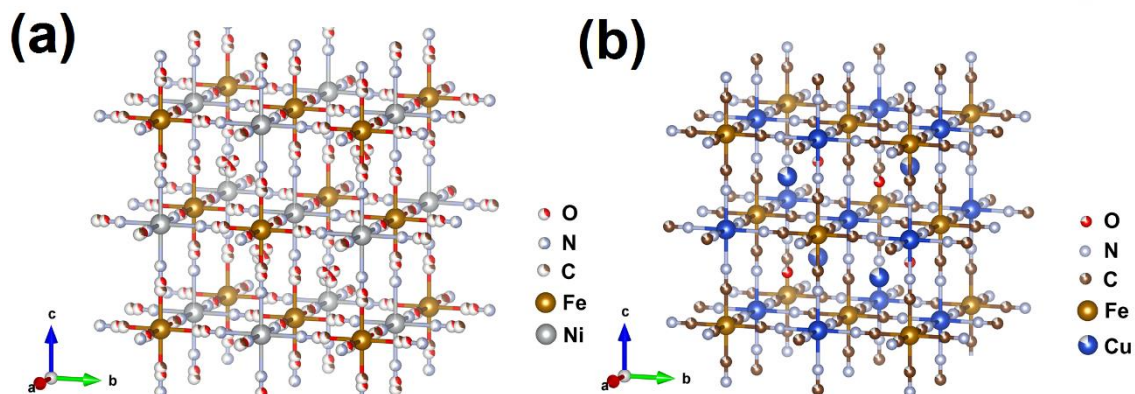
Tabela 4. Índices de confiabilidade do refinamento utilizando o método Rietveld para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.

Amostra	Parâmetros de célula (Å)	Grupo espacial	ρ_{Cal} (g/cm ³)	Índices de confiabilidade		
				R_{wp}	R_p	χ^2
HCFNi/NTC	$a=b=c=10,22900$	F - 43 m	1,475	0,0342	0,0271	1,181
HCFCu/NTC	$a=b=c=10,02200$	F - 43 m	2,378	0,0336	0,0266	1,230

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram um aumento nos parâmetros de rede e diminuição da densidade da amostra HCFNi/NTC em relação à amostra de HCFCu/NTC. A partir dos resultados do refinamento Rietveld, verifica-se que existem moléculas de água na estrutura cúbica do HCFNi/NTC e do HCFCu/NTC localizadas nos canais intersticiais da estrutura. Para a estrutura do HCFCu/NTC ainda verifica-se a presença de átomos de Cu localizados em posições intersticiais da estrutura cúbica. Como resultado, a amostra HCFNi/NTC exibe uma fase cúbica com grupo espacial F-43m e $a=b=c=10,229$ Å e a amostra HCFCu/NTC exibe uma fase cúbica com grupo espacial F-43m e $a=b=c=10,022$ Å. Através do refinamento Rietveld é possível obter uma aproximação da fórmula química para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC representada como $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,667} \cdot \text{H}_2\text{O}_{3,333}$ para o HCFNi/NTC e $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,5} \text{H}_2\text{O}$ para o HCFCu/NTC. No entanto, as vacâncias nas amostras e consequentemente a

correta estequiometria dos materiais são difíceis de serem definidas apenas com a técnica de difração de raios X. As estruturas de difração de raios X refinado para as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC como representativos da fase cúbica são mostradas na Figura 22.

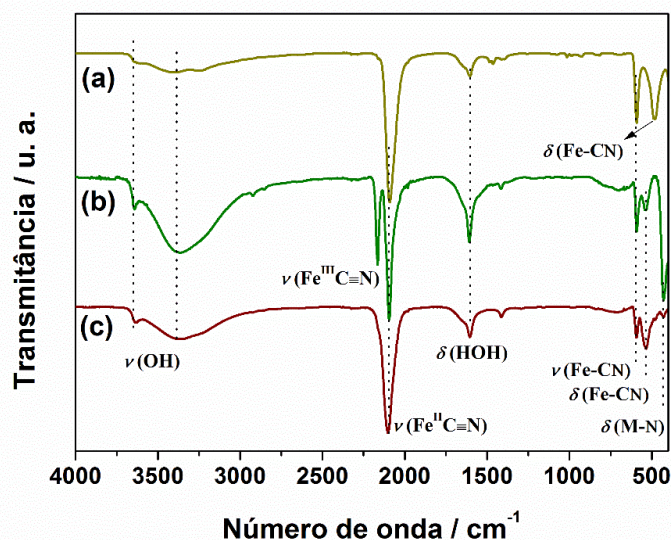
Figura 22. Visualização das células unitárias das estruturas otimizadas a partir do software Vesta referentes ao (a) HCFNi e (b) HCFCu.



4.1.3 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Espectroscopia IV)

Os nanocompósitos preparados neste trabalho também foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Fig. 23). Por meio dessa técnica foi possível obter informações a respeito da estrutura organizacional a curto alcance dos filmes sintetizados.

Figura 23. Espectros de infravermelho para os compostos de HCFCo/NTC (a), HCFNi/NTC (b) e HCFCu/NTC (c).



Os espectros IV de hexacianoferrato são bem documentados¹³⁵. São compostos por três bandas de absorção de vibrações relacionadas à unidade octaédrica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{FeCN})$, $\nu(\text{FeC})$, e dois de água cristalizada, $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$. Na tabela 4 estão as frequências dessas bandas para os materiais estudados. Não foram observadas vibrações oscilantes de moléculas de água em ponte, o que sugere que a água está coordenada a apenas um centro de coordenação. O $\nu(\text{CN})$ em hexacianoferratos permite uma diferenciação inequívoca entre ferrocianetos e ferricianetos. Um maior estado de oxidação fortalece a ligação σ , aumentando a frequência de vibração $\nu(\text{CN})$. Em todos os compostos estudados, é observado a banda do $\nu(\text{CN})$ em torno de 2094 cm^{-1} , associado à presença de ferrocianetos, enquanto somente para o HCFNi/NTC ocorre a presença da banda associada a ferricianetos em 2164 cm^{-1} ¹³⁶, o que corrobora com os dados obtidos por difratometria de raios X, que indicam a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} para os hexacianoferratos de HCFCu e HCFNi, respectivamente.

As diferentes bandas observadas em números de ondas abaixo de 600 cm^{-1} estão associadas às vibrações de ligações M-NC (onde M = Co, ou Ni, ou Cu). Para o HCFCo/NTC são observadas bandas na região de 429 e 531 cm^{-1} associadas a $\delta(\text{Co-N})$ e $\nu(\text{Co-CN-Fe})$, respectivamente¹³⁷. Para o HCFNi/NTC são observadas bandas na região de 429 e 535 cm^{-1} associadas a $\delta(\text{Ni-N})$ e $\nu(\text{Ni}(\text{CN})_6)$, respectivamente¹³⁸. Já para o HCFCu é observada uma banda na região de 483 cm^{-1} associada a $\delta(\text{FeCN})$.

Tabela 5. Frequência (em cm^{-1}) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.

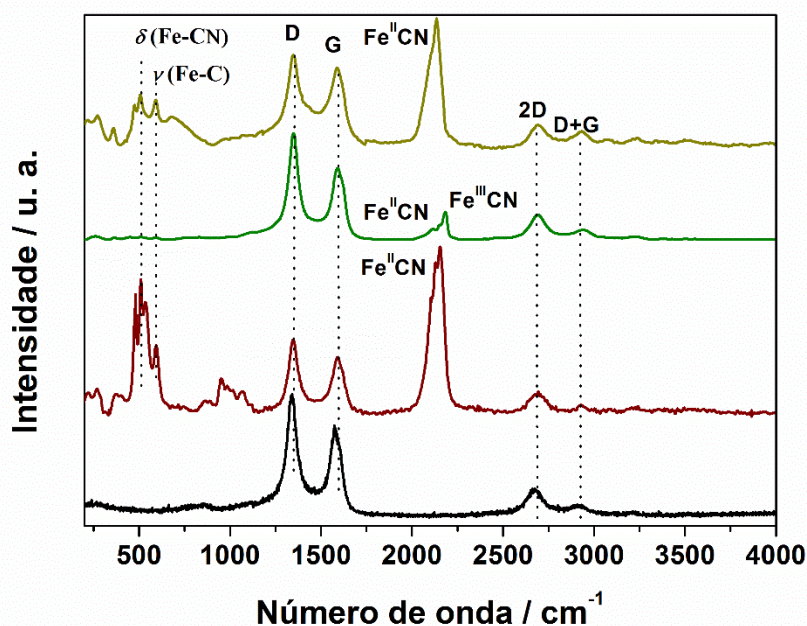
Amostra	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{FeCN})$	$\nu(\text{FeC})$	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{HOH})$
HCFCo/NTC	2100	531	594	3392/3639	1600
HCFNi/NTC	2088/2164	535	586	3392/3639	1600
HCFCu/NTC	2088	483	586	3431/3639	1600

4.1.4 Caracterização por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização muito empregada para análise de materiais carbonáceos, devido a sua alta sensibilidade para materiais que possuem ligação sp^2/sp^3 . Além disso, essa técnica é capaz de detectar defeitos e desordem,

além de ser capaz de apresentar informações sobre o estado de oxidação em AAP. Os espectros Raman dos filmes – coletados usando-se um laser com comprimento de onda de 532 nm – são apresentados na Figura 24.

Figura 24. Espectros Raman dos diferentes materiais preparados utilizando o laser de $\lambda=532$ nm.



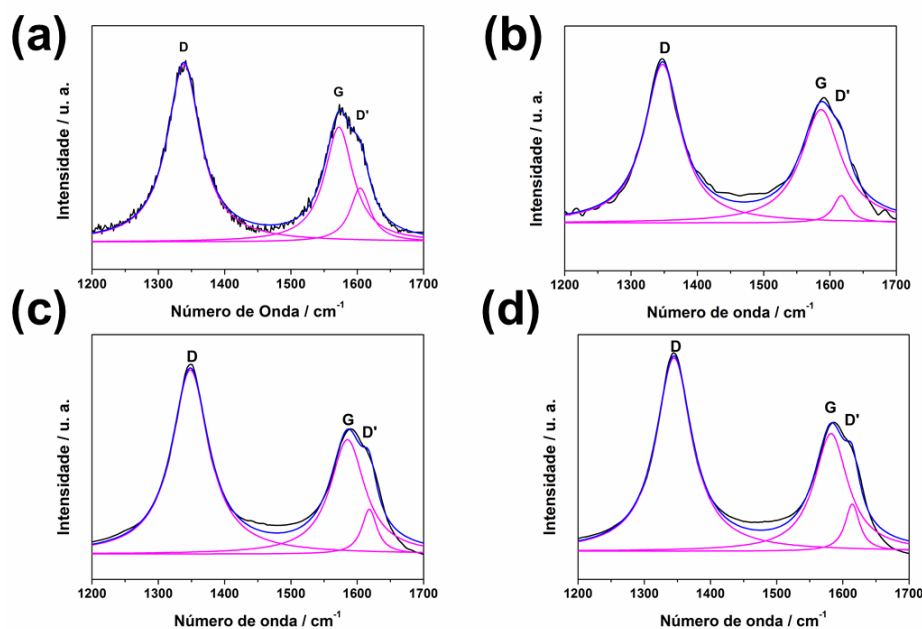
Em todos os espectros é possível notar a presença de bandas nas regiões de 1348, 1595, 2692 e 2931 cm^{-1} , denominadas bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente. Estas bandas estão associadas à estrutura dos nanotubos de carbono. A banda D é ativada no processo de espalhamento de primeira ordem de carbonos sp^2 pela presença de vacâncias, contornos de grão e por efeitos de tamanho finito na rede de carbonos sp^2 . Esta associação da banda D com fenômenos de quebra de simetria resulta em uma intensidade da banda D que é proporcional à densidade de fônons dos estados¹³⁹.

A banda G, corresponde à zona de vibração do centro dos átomos de carbono uns contra os outros nos planos das camadas. Esta banda é uma boa medida da grafitização da amostra. A banda 2D também denominada G', é gerada por um espalhamento de segunda ordem associada a um sobretom da banda D, e quanto maior a frequência no número de onda, maior é o grau de grafitização do material¹⁴⁰.

A razão entre as intensidades das bandas D e G pode ser usada como parâmetro de desordem das estruturas dos NTC (Fig. 25). A razão I_D/I_G obtida para os materiais pode ser observada na tabela 5. Todos os valores obtidos se encontram bem próximos,

indicando que não houve alteração estrutural e/ou aumento de defeitos nos NTC após o processo de síntese dos nanocompósitos.

Figura 25. Deconvolução das bandas presentes na região de 1200 a 1700 cm^{-1} dos nanomateriais (a) NTC, (b) HCFCo/NTC, (c) HCFNi/NTC e (d) HCFCu/NTC.



A presença de bandas associadas à estrutura dos AAP pode ser observada em valores de número de onda abaixo de 600 cm^{-1} , e na região entre 2030 e 2200 cm^{-1} (tabela 5), estas últimas atribuídas a uma espécie A_{1g} , de vibração totalmente simétrica $\nu(\text{CN})$. Assim como na espectroscopia de IV a espectroscopia Raman é sensível aos estados de oxidação dos metais ligados ao grupo ciano. Neste sentido, os picos de baixo número de onda observados para os três nanocompósitos são característicos de estiramentos do grupo ciano em compostos de coordenação octaédrica $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN}$, enquanto a única banda em número de onda mais alto observado no espectro de HCFNi/NTC é característico do estiramento do grupo ciano coordenado ao ferro oxidado¹⁴¹. Para todos os filmes sintetizados é observado a presença de bandas características tanto dos NTC quanto dos AAP, indicando que a metodologia utilizada foi eficiente para a preparação dos filmes nanocompósitos. Além disso, os dados obtidos pela espectroscopia Raman corroboram com as estruturas sugeridas anteriormente por DRX e IV.

Tabela 6. Resumo das bandas discutidas e razão I_D/I_G dos espectros Raman

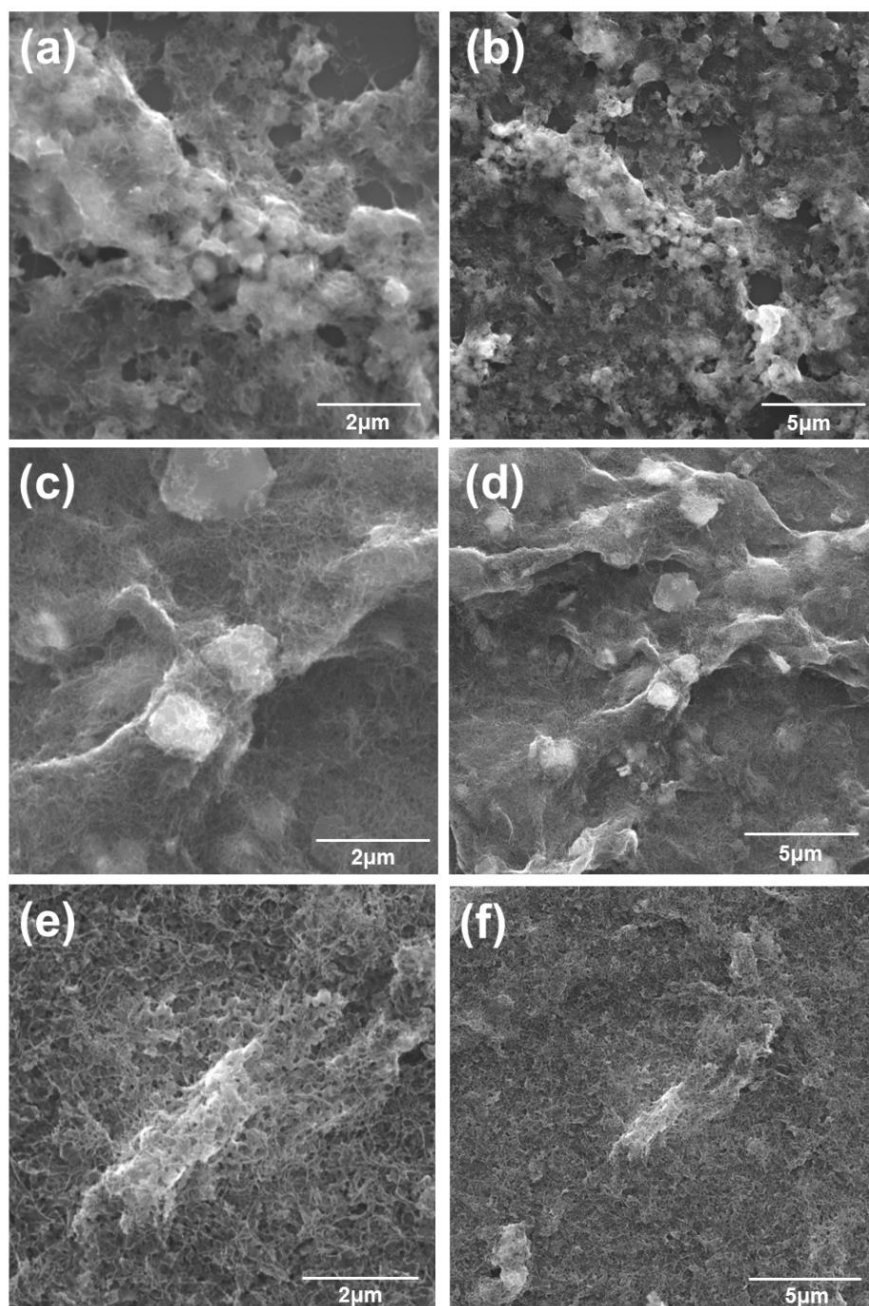
Amostra	NTC			Razão I_D/I_G	AAP		
	Banda D	Banda G	Banda D'		$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{FeCN})$	$\nu(\text{FeC})$
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
HCFCo/NTC	1347	1586	1617	1,70	2157	512	594
HCFNi/NTC	1348	1585	1618	1,71	2115/2184	–	–
HCFCu/NTC	1344	1582	1614	1,75	2130	498	587
NTC	1338	1572	1604	1,81	–	–	–

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Visando investigar a morfologia, disposição e distribuição das partículas de AAP formadas em cada material, os filmes nanocompósitos HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC foram avaliados por MEV (Fig. 26).

Nota-se no HCFCo/NTC a presença de uma grande quantidade de partículas distribuídas entre um emaranhado de nanotubos de carbono, o mesmo acontece com as amostras de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC alterando-se a quantidade, morfologia e tamanhos das partículas dos AAP. A partir das imagens é possível observar a formação de filmes homogêneos e distribuição regular de NTC e AAP indicando que o método de síntese utilizado contribui na uniformidade dos filmes preparados.

Figura 26. Imagens de MEV dos filmes de (a-b) HCFCo/NTC, (c-d) HCFNi/NTC e (e-f) HCFCu/NTC.

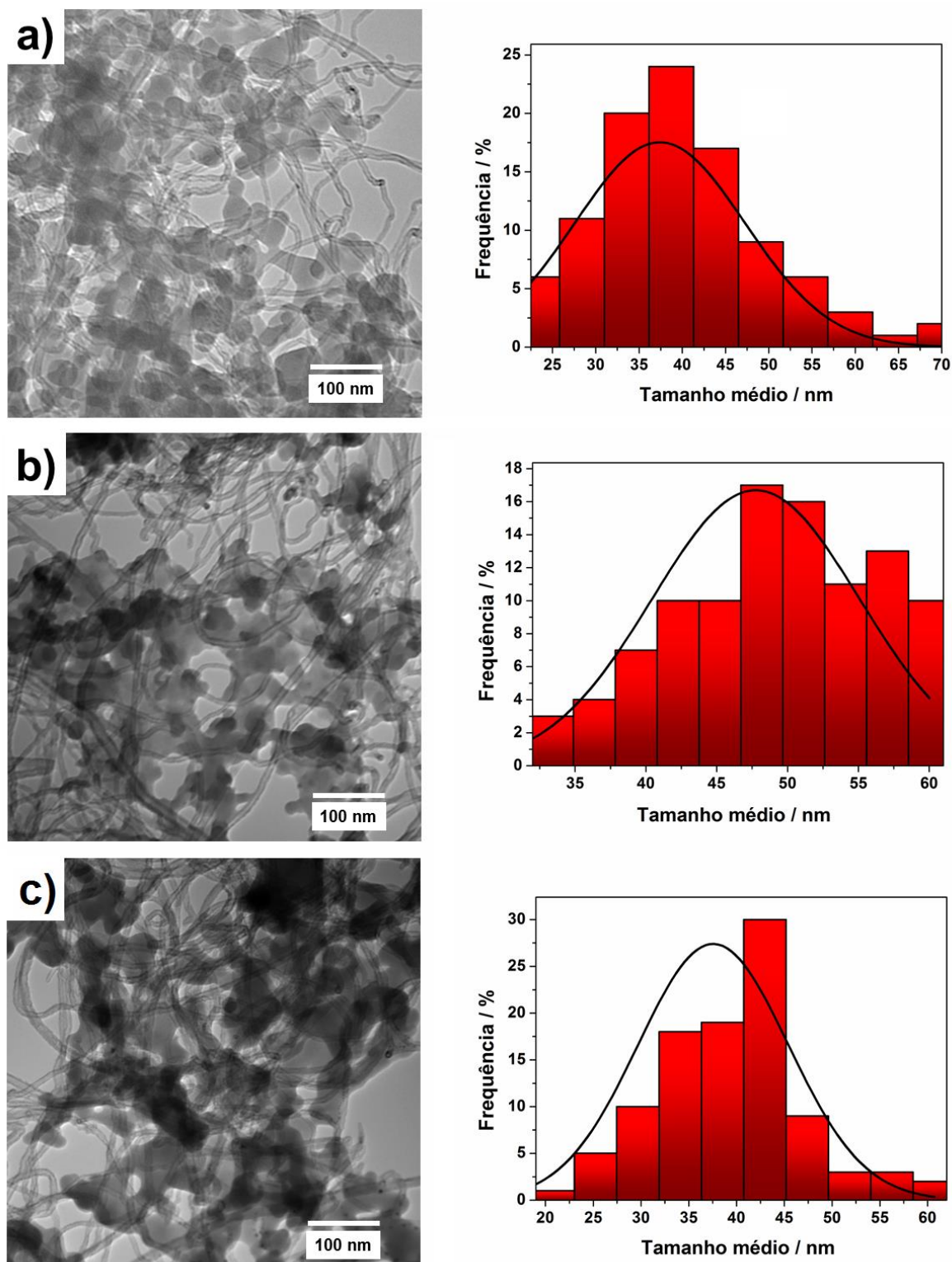


4.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A fim de analisar com maior clareza o tamanho e morfologia dos materiais sintetizados, todos os materiais foram analisados por MET. De acordo com as imagens de MET (Fig. 27) dos filmes nanocompósitos, observa-se a presença de nanopartículas de morfologia indefinida para todos os AAP, dispostas entre os nanotubos de carbono que exibem um formato denominado *spaghetti-like* (fios sobrepostos). O tamanho médio das

partículas pode ser observado nos histogramas obtidos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas apresentados junto com as imagens de MET.

Figura 27. Imagens de MET e os respectivos histogramas das amostras de (a) HCFCo/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCu/NTC.

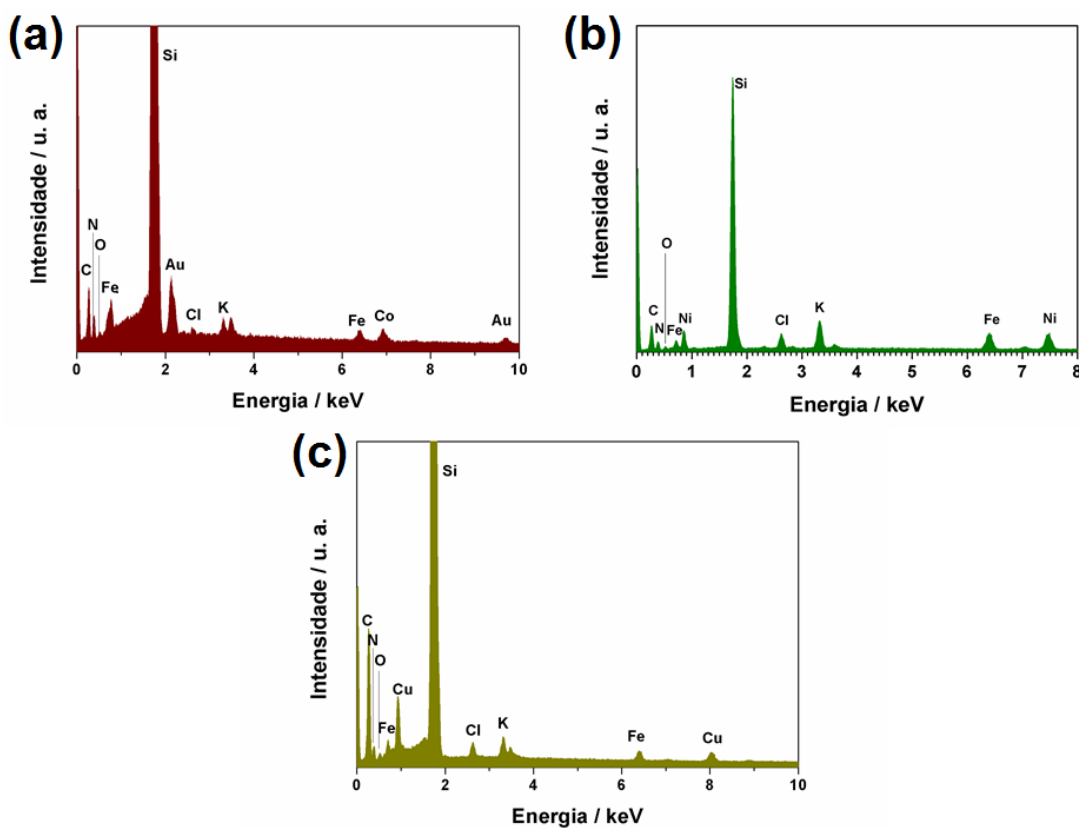


Observa-se que todas as amostras exibiram boa uniformidade de distribuição de tamanho e que a variação do tipo de AAP levou a variações no tamanho das partículas. A amostra de HCFCo/NTC é constituída de partículas com tamanho médio em torno de 40 nm, já para o HCFNi/NTC e HCFCu/NTC os tamanhos de partículas encontrados foram de 50 e 45 nm, respectivamente.

4.1.7 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A composição elementar dos materiais sintetizados foi analisada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Fig. 28). Para a realização dessa medida de caracterização todos os filmes nanocompósitos foram depositados em substratos *waffer* de sílicio e recobertos com ouro, motivo pelo qual o elemento sílicio (Si) e ouro (Au) aparecem em todos os espectros. A presença de potássio (K) e cloro (Cl) se dá pela utilização do ferricianeto de potássio $K_3[Fe(CN)_6]$ e sais cloretos como reagente precursor dos AAP.

Figura 28. EDX dos filmes sintetizados (a) HCFCo/NTC, (b) HCFNi/NTC, (c) HCFCu/NTC



O filme de HCFCo/NTC apresentou, além dos picos já discutidos, sinais referentes ao ferro (Fe), cobalto (Co), nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O), elementos que compõem a estrutura do hexacianoferrato de cobalto e dos nanotubos de carbono. A mesma composição de elementos é observada para os demais filmes, substituindo-se a presença de cobalto por níquel (Ni) para o filme de HCFNi/NTC e por cobre (Cu) para o filme de HCFCu/NTC. O pico referente ao oxigênio confirma a presença de moléculas de água presente na estrutura dos AAP.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussão

*Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes
de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO –

5.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC

Para a avaliação do comportamento e desempenho eletroquímico dos materiais nanocompósitos preparados foi realizado um planejamento fatorial para se determinar as melhores condições de trabalho para os eletrodos modificados. Para cada filme foram criados dois planejamentos fatoriais, onde foram colocados como variáveis o cátion presente no eletrólito de suporte, a concentração do eletrólito de suporte e o pH do eletrólito de suporte.

O potencial para a inserção de diferentes cátions em AAP é fortemente dependente do raio iônico e do raio hidratado dos cátions, o qual delimita a inserção/extração de íons no interior da rede dos AAP. A intercalação na rede dos AAP tem como finalidade a manutenção da neutralidade do sistema durante o processo reacional. Desse modo, a avaliação de diferentes cátions é um importante parâmetro para a avaliação do desempenho eletroquímico dos AAP. A concentração do eletrólito de suporte também se torna um importante fator para avaliação do desempenho dos AAP, visto que a variação da quantidade de cátions disponíveis em solução pode influenciar no desempenho eletroquímico dos filmes de AAP. Por fim, o valor de pH é um parâmetro importante em relação à estabilidade do filme, uma vez que valores de pH alcalinos estão relacionados com o processo de hidrólise dos AAP, ocorrendo um decréscimo da corrente anódica e catódica causada pela degradação do filme.

Sendo assim, para a construção do primeiro planejamento fatorial foram variados os cátions (Na^+ e K^+), a concentração (1 e 3 mol L⁻¹) e os valores de pH (3 e 7) do eletrólito de suporte. Na construção do segundo modelo de planejamento fatorial alterou-se algumas variáveis a fim de se ter um panorama maior do comportamento eletroquímico dos filmes sintetizados, sendo variados os cátions (Zn^{2+} e Al^{3+}), a concentração (0,1 e 1 mol L⁻¹) e os valores de pH (3 e 7) no eletrólito de suporte. A técnica utilizada para a avaliação do planejamento fatorial foi a voltametria cíclica e foram avaliados a amplitude da intensidade de corrente e a estabilidade do filme ao final de cem ciclos, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ nas condições experimentais propostas.

O planejamento fatorial foi realizado para todos os filmes e o desempenho de cada filme será discutido isoladamente a seguir, de forma a se elucidar de maneira mais clara o comportamento e desempenho de cada material frente às condições propostas.

5.1.1 Avaliação do comportamento e desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos frente a eletrólitos monovalente

Os AAP são conhecidos por intercalar cátions reversivelmente durante as transformações redox eletroquímicas. Nos AAP os cátions podem mover-se livremente entre os interstícios da rede cristalina, no qual os ciclos de inserção/extração não devem ser acompanhados por nenhuma dissolução dos compostos sólidos. Desse modo, parâmetros como raio e concentração do cátion no eletrólito de suporte, além do valor de pH, podem influenciar nos valores de intensidade de corrente, reversibilidade e estabilidade do AAP. Desse modo, a partir do planejamento fatorial 2^3 proposto para avaliar o desempenho eletroquímico do filme de HCFCo/NTC frente a eletrólitos de suporte contendo cátions monovalentes apresentados na Tabela 7, pode-se observar que o melhor desempenho apresentado para o filme de HCFCo/NTC foi obtido utilizando como eletrólito o KCl a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um valor de pH igual a 3,0 (Experimento 2).

Tabela 7. Planejamento Fatorial 2^3 para o filme de HCFCo/NTC (Cátions monovalentes).

Variável		(-)	(+)				
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R (I) A g^{-1}	R (I) $\mu\text{A cm}^{-2}$	R (ΔE_p) V
1	-	-	-	34,91	39,38	730,45	0,11
2	+	-	-	72,41	32,80	608,37	0,109
3	-	+	-	69,02	17,26	320,25	0,51
4	+	+	-	90,31	35,28	659,81	0,908

5	-	-	+	48,04	20,56	381,43	0,035
6	+	-	+	53,76	27,63	512,43	0,072
7	-	+	+	84,74	19,68	364,93	0,117
8	+	+	+	33,00	10,94	208,35	0,188

O comportamento eletroquímico do filme de HCFCo/NTC caracterizado por voltametria cíclica mostra um processo redox reversível com valores de ΔE_p próximos (0,1 V) com exceção do experimento 3 e 4 ambos realizados em solução de NaCl a uma concentração de 1 mol L⁻¹ (Fig. 29). Os comportamentos eletroquímicos associados ao filme de HCFCo/NTC envolvem geralmente dois processos redox, atribuídos ao Fe^{II}/Fe^{III} em menores valores de potencial e ao Co^{II}/Co^{III} em maiores valores de potencial. A equação de redução do HCFCo pode ser descrita como:

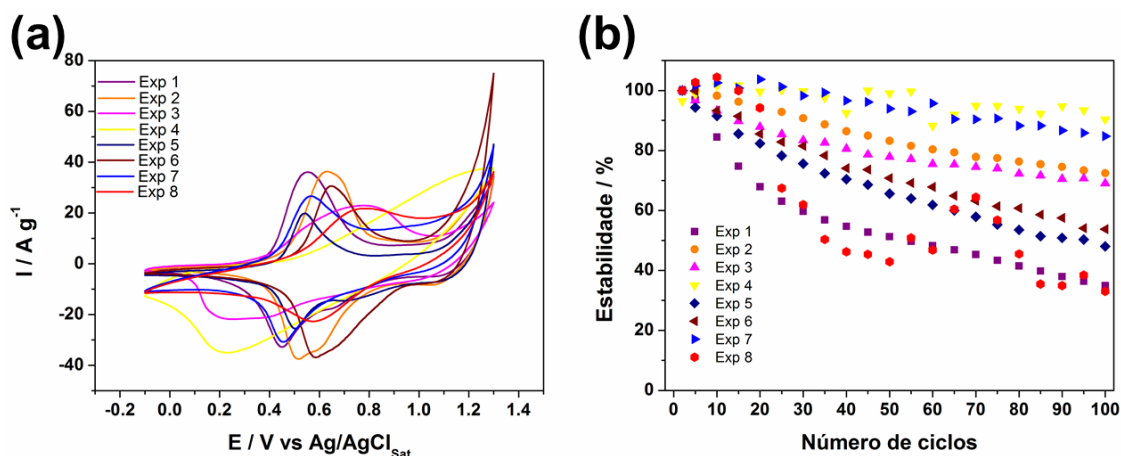


Nesse sentido, independentemente de qual átomo de metal está na forma oxidada a notação (CoFe)^{nox} usada na equação (3) representa a situação real do hexacianoferrato de cobalto, em que tanto os íons metálicos Co^{III} quanto os Fe^{III} com uma razão diferente podem coexistir, dependendo da rota sintética. Nesta classe de compostos, o sítio Fe^{III} é sempre eletroquimicamente ativo, enquanto o processo redox relacionado ao par Co^{III}/Co^{II} torna-se permitido apenas para compostos cristalizados na forma chamada insolúvel. A forma insolúvel apresenta defeitos causados pela ausência de 1/4 dos grupos Fe(CN)₆, substituídos por moléculas de água, o que permite a mudança na estrutura causada pela contração do comprimento da ligação Co-N, enquanto o cobalto passa para o estado 2+. Amostras reais geralmente são constituídas por uma solução sólida na qual coexistem as formas insolúveis e solúveis, dando origem a voltametrias cíclicas que apresentam uma morfologia mais complexa devido a atividade de ambos os pares redox Fe^{II}/Fe^{III} e Co^{III}/Co^{II}⁸⁵. Do ponto de vista cinético, o processo limitante geralmente é a inserção/extração dos íons presentes na solução, necessários para o balanço de carga HCFCo.

A estabilidade da resposta de intensidade de corrente frente a 100 ciclos de voltametria cíclica também foi avaliada para o filme de HCFCo/NTC. Após 100 ciclos, o experimento 4 foi o que apresentou maior estabilidade com cerca de 90,31 %. Contudo,

foi o experimento que apresentou um maior ΔE_p , sendo este um indicativo de baixa reversibilidade quando comparado aos valores apresentados para os demais filmes. Em seguida, bons desempenhos de estabilidade foram encontrados para as condições do experimento 7, além de alto valor de densidade de corrente e um valor de $\Delta E_p = 0,117$, um indicativo de boa reversibilidade e alta estabilidade do filme nessas condições.

Figura 29. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCo/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.



Da mesma forma, o filme de HCFNi/NTC foi avaliado através do planejamento fatorial 2^3 , com as mesmas condições experimentais utilizadas para o HCFCo/NTC. Todos os experimentos apresentaram excelentes desempenhos tanto na estabilidade, assumindo valores superiores a 74% ao final de 100 ciclos, quanto nos parâmetros de reversibilidade (ΔE_p) e intensidade de corrente, com valores superiores a $4,0 \text{ A g}^{-1}$ (Tabela 8). Entretanto, os melhores desempenhos foram obtidos para os experimentos 7 e 8 que apresentaram valores de estabilidade superiores aos demais experimentos testados, 89,81% e 87,81%, respectivamente; e valores de densidade de corrente superiores ($8,47$ e $12,94 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente), ambos em valor de pH igual a 7 e concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Tais resultados podem ser justificados pela maior concentração de cátions disponíveis em solução, o que facilita o processo de migração iônica.

Tabela 8. Planejamento Fatorial 2^3 para o filme de HCFNi/NTC (Cátions monovalentes).

Variável	(-)	(+)
pH	3,0	7,0

Eletrólito		NaCl			KCl		
Concentração		1,0 mol L ⁻¹			3,0 mol L ⁻¹		
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R (I) A g ⁻¹	R (I) μA cm ⁻²	R (ΔE _p) V
1	-	-	-	78,85	10,14	138,90	0,054
2	+	-	-	89,78	5,51	75,55	0,045
3	-	+	-	74,55	5,42	74,3	0,047
4	+	+	-	80,23	4,01	55,01	0,045
5	-	-	+	76,76	6,98	95,58	0,032
6	+	-	+	85,47	7,68	105,22	0,035
7	-	+	+	89,81	8,47	115,99	0,040
8	+	+	+	87,81	12,94	177,39	0,036

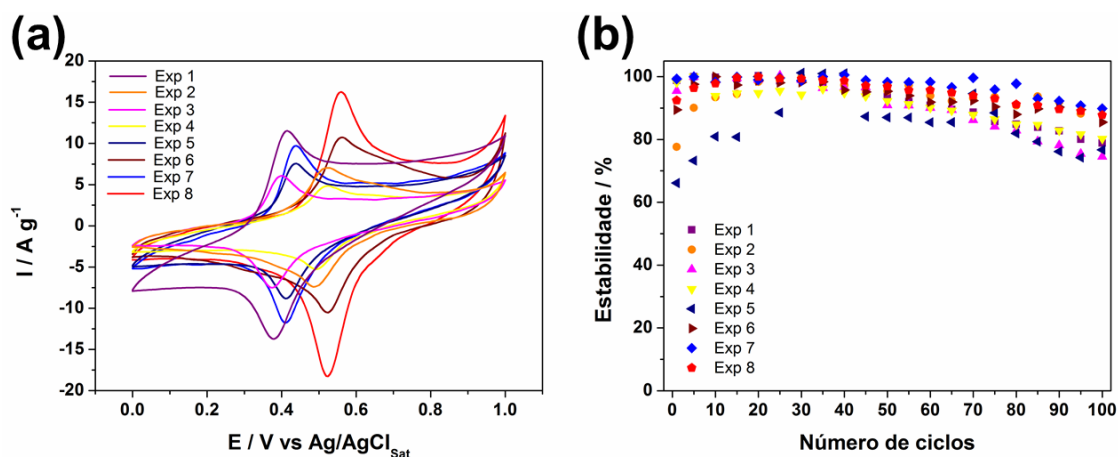
Diferente dos demais AAP, o HCFNi é caracterizado por respostas bem definidas, reversíveis e reprodutíveis em eletrólitos de suporte contendo cátions de metais alcalinos. A Figura 30 mostra os voltamogramas cíclicos nas diferentes condições testadas e a estabilidade ao longo de 100 ciclos. A partir da voltametria cíclica é possível notar a presença de um par de picos redox bem definido, que podem ser atribuídos à conversão reversível entre Fe^{III} e Fe^{II} acompanhada pela intercalação/extração de cátions (Na⁺ e K⁺) na estrutura do HCFNi/NTC.

A posição dos pares de picos redox é deslocada para maiores valores de potencial para os experimentos que utilizaram como eletrólito de suporte uma solução de KCl e para menores valores de potencial nos experimentos que utilizaram como eletrólito de suporte a solução de NaCl. Esse comportamento foi primeiramente interpretado por Sholtz *et al.*, que sugeriram que a mudança na energia livre de Gibbs devido a inserção do íon alcalino ΔG_i (correspondente ao potencial de inserção: $\Delta G_i = -nF\Delta E_i$) é igual a diferença entre a energia livre de Gibbs de “solvatação” do íon alcalino na rede do HCFNi (ΔG_l) e a energia de solvatação do íon alcalino no solvente (ΔG_s):

$$\Delta G_i = -nF \Delta E_i = \Delta G_l - \Delta G_s \quad (4)$$

ΔG_i corresponde à energia livre de qualquer hidratação residual do íon alcalino após a inserção. A magnitude deste valor é menor do que a energia livre de solvatação em solução (ΔG_s) porque os íons de inserção são principalmente desidratados à medida que entram na estrutura. Assim, a variação no potencial de inserção para diferentes íons de inserção é principalmente uma função da energia livre de Gibbs de solvatação (hidratação no caso da água) do íon de inserção. O valor de ΔG_i diminui à medida que o raio iônico do íon aumenta ao longo do Grupo 1 da tabela periódica, uma vez que íons maiores têm energias de hidratação mais baixas em solução¹⁴². A densidade de corrente sugere que a inserção iônica tanto do K^+ quanto do Na^+ beneficia a cinética de reação e a estabilidade cíclica do HCFNi/NTC.

Figura 30. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFNi/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.



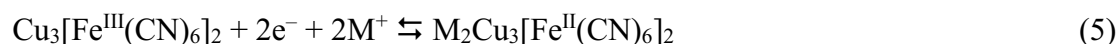
A resposta eletroquímica dos filmes de HCFCu/NTC frente aos diferentes experimentos do planejamento fatorial podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Planejamento Fatorial 2^3 para o filme de HCFCu/NTC (Cátions monovalentes).

Variável	(-)	(+)
pH	3,0	7,0
Eletrólito	NaCl	KCl
Concentração	1,0 mol L ⁻¹	3,0 mol L ⁻¹

Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R	R	R	R
				(estabilidade) %	(I) A g ⁻¹	(I) μA cm ⁻²	(ΔE _p) V
1	-	-	-	78,64	2,14	58,16	0,03
2	+	-	-	47,64	6,24	175,00	0,05
3	-	+	-	4,653	1,86	50,79	0,08
4	+	+	-	28,76	10,03	281,80	0,07
5	-	-	+	42,85	0,68	29,82	0,22
6	+	-	+	58,40	8,96	243,4	0,05
7	-	+	+	69,03	2,44	74,12	0,027
8	+	+	+	41,47	11,49	312,36	0,049

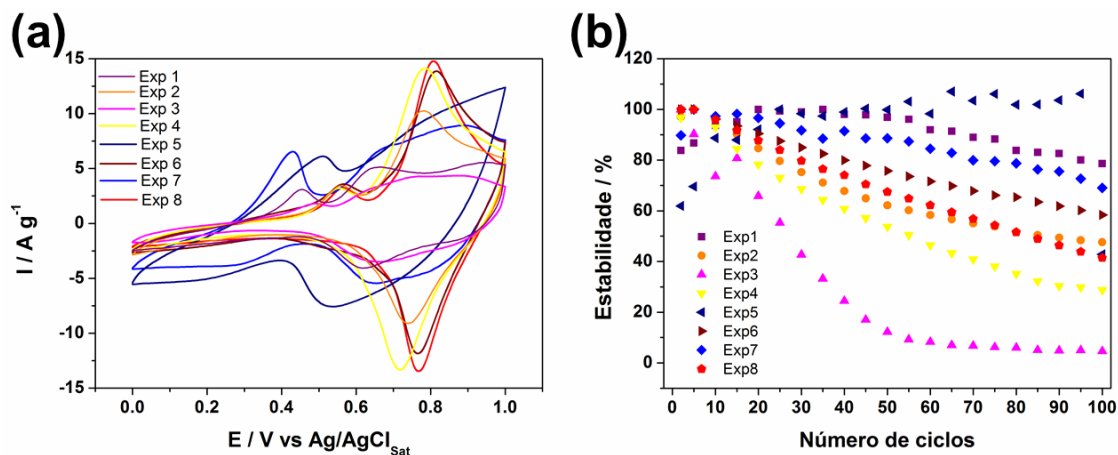
Um par redox comum a todos os experimentos é observado em maiores valores de potencial para todos os experimentos (Fig. 31). Este comportamento é provavelmente devido ao processo do eletrodo que pode ser formalmente apresentado pela reação:



Em que M representa o cátion de metal alcalino investigado¹⁴³. Além disso, a ocorrência de um segundo processo eletroquímico no sítio de cobre em menores valores de potencial, que parece muito menos reversível, pode ser associado ao processo redox Cu^{II}/Cu^{III}. A grande diferença de potencial entre características anódicas e catódicas ainda não é totalmente compreendida. Makowski *et al.* propõem que no processo redox global que envolve o filme de HCFCu/NTC, os íons de cobre podem ocupar posições estruturais ou intersticiais, em um sistema complexo que parece ser acompanhado por uma reorganização estrutural^{144,145}.

Pode-se observar também que os picos são mais bem definidos e as densidades de corrente são maiores no eletrólito contendo K⁺, mas as respostas no eletrólito Na⁺ apresentam estabilidade ao longo de 100 ciclos superior nos experimentos 1 e 7.

Figura 31. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCu/NTC em diferentes condições utilizando cátions monovalentes.



5.1.2 Avaliação do comportamento e desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos frente a eletrólitos bivalentes e trivalentes

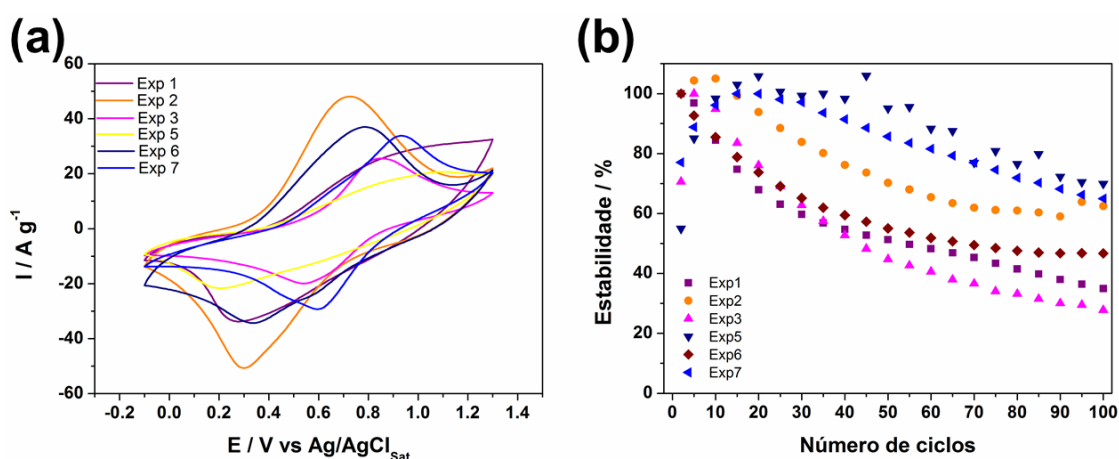
A fim de avaliar o comportamento eletroquímico do filme de HCFCo/NTC frente a reversibilidade de cátions bivalentes e trivalentes, foi proposto um planejamento fatorial onde utilizou-se como variáveis o eletrólito de suporte (ZnSO_4 e AlCl_3), a concentração ($0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e o valor de pH ($3,0$ e $7,0$). É importante ressaltar que neste segundo planejamento fatorial não foi possível efetuar os experimentos 4 e 8, o que se deve a hidrólise salina que ocorre ao dissolver o AlCl_3 em água, o que torna a solução instável em meios neutros e básicos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10 e na figura 32.

Tabela 10. Planejamento Fatorial 2² para o filme de HCFCo/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).

Variável	(-)	(+)					
pH	3,0	7,0					
Eletrólito	ZnSO_4	AlCl_3					
Concentração	$0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \text{ mol L}^{-1}$					
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade)	R	R	R

				%	(I) A g ⁻¹	(I) μA cm ⁻²	(ΔE _p) V
1	-	-	-	38,40	6,54	15,15	0,739
2	+	-	-	62,47	36,50	677,05	0,732
3	-	+	-	27,75	14,08	261,29	0,316
4	+	+	-	—	—	—	—
5	-	-	+	69,93	3,50	65,01	0,88
6	+	-	+	46,72	34,50	639,87	0,315
7	-	+	+	64,92	17,00	315,43	0,739
8	+	+	+	—	—	—	—

Figura 32. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCo/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.



Os resultados obtidos mostram que o melhor desempenho se deu no experimento 2, que se utilizou como eletrólito de suporte o AlCl_3 0,1 mol L⁻¹ em um valor de pH igual a 3. Além disso, o resultado é diferente do comportamento dos íons monovalentes (Na^+ e K^+), com picos largos em uma ampla faixa de potencial. Desse modo, sugere-se a partir da relação entre a energia de hidratação e o potencial de inserção dos íons hóspedes, que há um processo de desidratação durante a inserção do íon trivalente. Esse comportamento único pode ser atribuído ao efeito estérico de íons Al^{3+} hidratados ao serem inseridos na estrutura do HCFCo. O íon Al^{3+} hidratado possui um raio de 4,8 Å, enquanto os canais que conectam os sítios dos íons hospedeiros têm apenas cerca de 1,6 Å de tamanho. Portanto, o processo de dessolvatação de íons Al^{3+} hidratados é necessário antes do

processo de inserção e difusão no filme de HCFCo. Após a inserção na estrutura do HCFCo, os íons Al^{3+} residem nas cavidades intersticiais, que são apenas parcialmente ocupadas por estes íons para manter a neutralidade de carga no estado oxidado do HCFCo. Além disso, os largos picos anódicos/catódicos na curva de voltametria cíclica indicam que a mobilidade do íon Al^{3+} na estrutura do HCFCo é limitada devido à forte ligação entre os íons Al^{3+} e os ligantes CN. Ainda assim, a química de inserção do Al^{3+} no HCFCo é realizada porque a água zeolítica residual pode proteger a concentração de carga de forma eficaz¹⁴⁶.

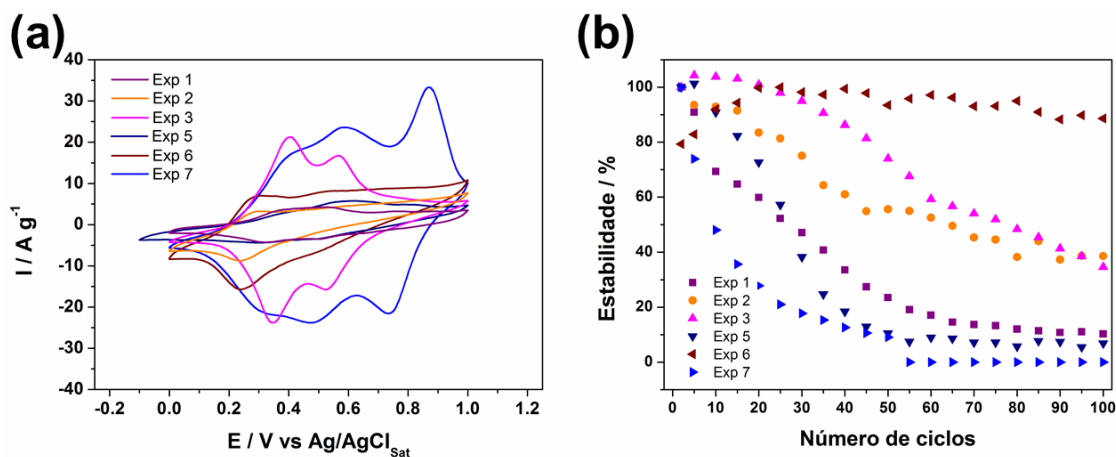
Assim como para o HCFCo/NTC o desempenho eletroquímico do filme de HCFNi/NTC frente aos íons Zn^{2+} e Al^{3+} foi avaliado por um segundo planejamento fatorial. O desempenho do filme de HCFNi/NTC pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11. Planejamento Fatorial 2^3 para o filme de HCFNi/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).

Variável		(-)		(+)			
pH		3,0		7,0			
Eletrólito		ZnSO_4		AlCl_3			
Concentração		0,1 mol L ⁻¹		1,0 mol L ⁻¹			
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R (I) A g ⁻¹	R (I) μA cm ⁻²	R (ΔE _p) V
1	-	-	-	10,28	4,02	55,05	0,04
2	+	-	-	38,59	3,67	50,29	1,55
3	-	+	-	34,61	18,61	254,96	0,07
4	+	+	-	—	—	—	—
5	-	-	+	6,86	3,62	49,67	0,17
6	+	-	+	88,60	6,45	88,43	0,06
7	-	+	+	0	21,80	298,66	0,14

Os resultados apresentados na tabela 11 e na figura 33 mostram que os altos valores de potencial, baixa densidade de corrente e principalmente a baixa estabilidade indicam que a inserção de íons Al^{3+} e Zn^{2+} no HCFNi/NTC não é fácil, o que pode limitar a configuração da bateria usando íons Zn^{2+} e Al^{3+} como obturador em eletrólito aquoso. É provável que o aumento da interação eletrostática e o efeito estérico entre íons de inserção e os átomos hospedeiros resultam na baixa atividade eletroquímica e cinética lenta quando inseridos na estrutura aberta do HCFNi/NTC¹⁴⁷.

Figura 33. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFNi/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.



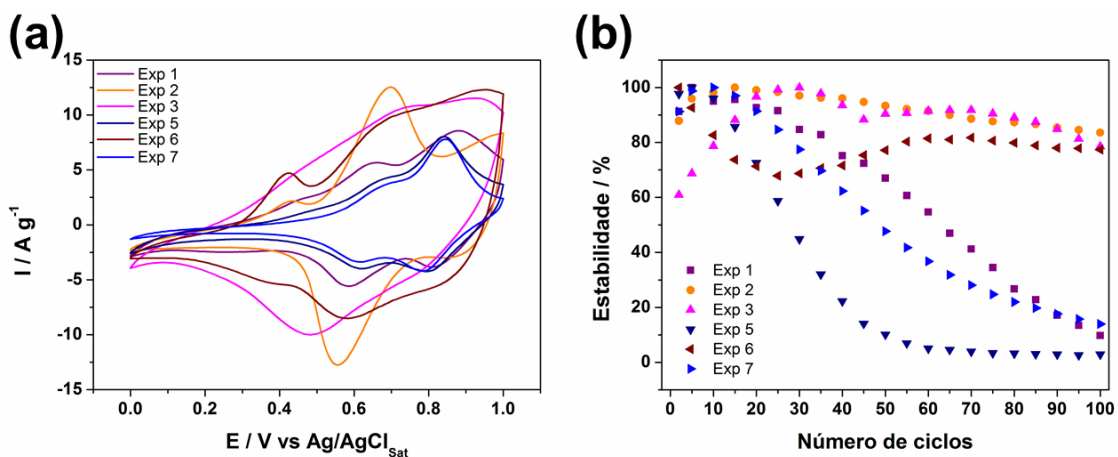
Da mesma forma o filme de HCFCu/NTC foi avaliado através do planejamento fatorial 2³. A Tabela 12 e figura 34 mostram o desempenho eletroquímico para do filme de HCFCu/NTC.

Tabela 12. Planejamento Fatorial 2³ para o filme de HCFCu/NTC (Cátions bivalentes e trivalente).

Variável	(-)	(+)
pH	3,0	7,0
Eletrólito	ZnSO ₄	AlCl ₃
Concentração	0,1 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹

Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R	R	R	R
				(estabilidade)	(I)	(I)	(ΔE_p)
				%	A g ⁻¹	$\mu\text{A cm}^{-2}$	V
1	-	-	-	9,78	3,40	92,50	0,035
2	+	-	-	83,60	7,22	196,18	0,13
3	-	+	-	78,56	2,93	130,74	0,19
4	+	+	-	—	—	—	—
5	-	-	+	2,88	5,13	142,8	0,06
6	+	-	+	77,38	3,34	90,97	0,09
7	-	+	+	13,91	5,34	159,1	0,065
8	+	+	+	—	—	—	—

Figura 34. (a) Voltamogramas cíclicos e (b) teste de estabilidade para o filme de HCFCu/NTC em diferentes condições utilizando cátions bivalentes e trivalentes.



A partir dos resultados, é possível notar um melhor desempenho do HCFCu/NTC nos experimentos 2 e 6, ambos utilizando AlCl_3 como eletrólito de suporte. Este resultado se torna bastante expressivo pelo fato do cátion Al^{3+} ser trivalente de raio hidratado de 4,8 Å, o que sugere que as cavidades do HCFCu/NTC assim como o HCFCo/NTC são seletivos à intercalação desse íon, permitindo sua livre intercalação sem a destruição da rede cristalina.

5.2 Considerações acerca do comportamento eletroquímico dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC

Os resultados voltamétricos revelaram comportamentos eletroquímicos distintos para as diferentes condições propostas para os filmes nanocompósitos. Todos os materiais testados apresentaram atividade eletroquímica, sendo que os melhores resultados em termos de estabilidade eletroquímica do filme, densidade de corrente e reversibilidade estão listados na Tabela 13 para cada material.

Tabela 13. Melhores condições apresentadas para os filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC

Amostra	Planejamento fatorial 1	Planejamento fatorial 2
HCFCo/NTC	NaCl – 3 mol L ⁻¹ – pH=7	AlCl ₃ – 0,1 mol L ⁻¹ – pH=2
HCFNi/NTC	NaCl – 3 mol L ⁻¹ – pH=7	AlCl ₃ – 1 mol L ⁻¹ – pH=2
	KCl – 3 mol L ⁻¹ – pH=7	
HCFCu/NTC	NaCl – 3 mol L ⁻¹ – pH=7	AlCl ₃ – 0,1 mol L ⁻¹ – pH=2
	KCl – 3 mol L ⁻¹ – pH=7	

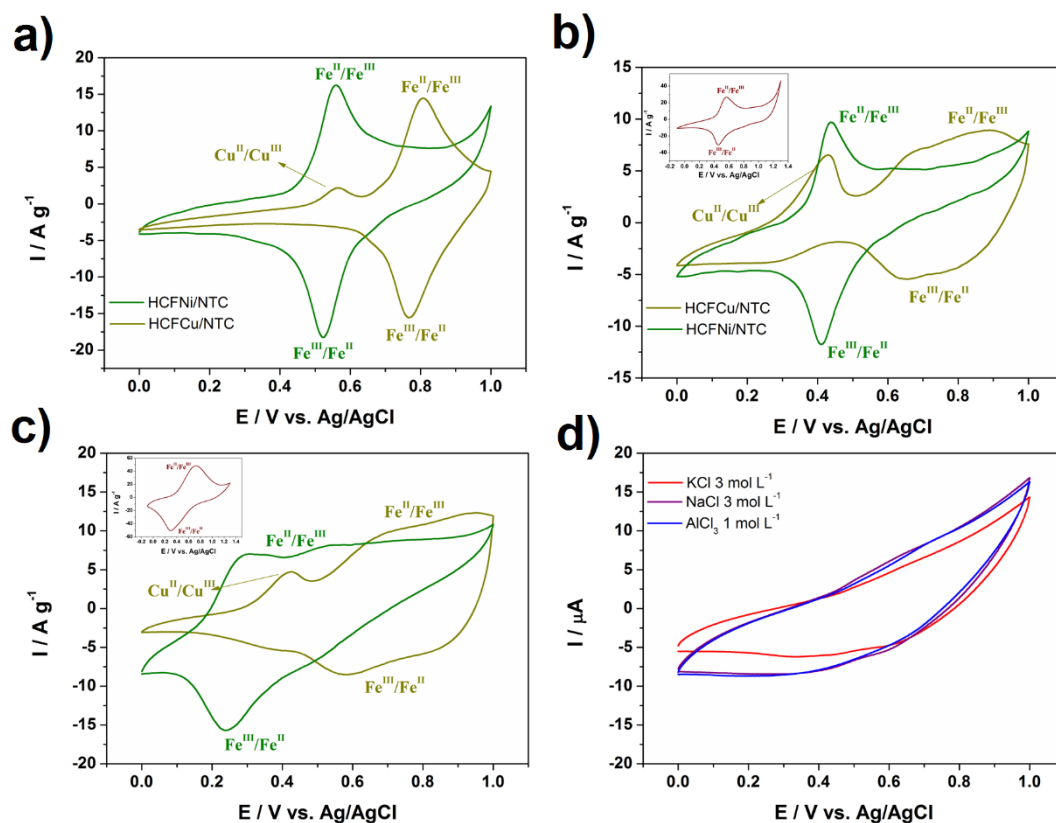
Na Figura 35, são ilustrados os voltamogramas cíclicos dos filmes nanocompósitos nas melhores condições definidas na Tabela 13. Nos filmes de HCFCo/NTC e HCFNi/NTC é observado um par de processos redox principal, característico da oxidação e redução do sítio de ferro da estrutura. O filme de HCFCu/NTC apresenta dois pares redox principais em menores valores de potencial, um pico de oxidação é observado associado à transferência eletrônica Cu²⁺/Cu³⁺, e em maiores valores de potencial à transferência eletrônica do Fe²⁺/Fe³⁺. A Figura 35 d) mostra o voltamograma cíclico nos diferentes eletrólitos de suporte para um filme de nanotubos de carbono, e como esperado para o material carbonáceo, nenhum processo redox ocorre na faixa de potencial estudado.

De maneira geral, o alto desempenho dos filmes nanocompósitos pode ser justificado, em primeiro lugar, pelos canais intersticiais com grande espaço aberto presentes nos três AAP testados, o que proporciona baixa energia de ativação para

migração de cátions de diferentes tamanhos. Em segundo lugar, o tamanho nanométrico médio das espécies de AAP está entre 40 e 50 nm, proporcionando caminhos de difusão curtos para os cátions. Em terceiro lugar, os nanotubos de carbono nos nanocompósitos atuam como uma rede eletrônica 3D para diminuir a resistência entre as nanopartículas de AAP, o que facilita a transferência de elétrons.

Além disso, por se tratar de filmes finos, as nanopartículas de AAP junto aos NTCs são empilhadas em várias camadas, de modo que uma superfície muito grande em relação aos seus volumes seja exposta ao eletrólito. Esta grande superfície eletroquimicamente ativa é responsável pela maior parte da corrente.

Figura 35. Voltametria cíclica dos filmes nanocompósitos nos diferentes eletrólitos (a) KCl 3 mol L⁻¹, (b) NaCl 3 mol L⁻¹ (*insert* filme de HCFCo/NTC), (c) AlCl₃ 1 mol L⁻¹ (*insert* filme de HCFCo/NTC AlCl₃ 0,1 mol L⁻¹) e (d) filme de NTC em diferentes eletrólitos de suporte.



CAPÍTULO 6

Resultados e discussão

Filmes nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono como eletrodos em baterias de inserção iônica

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO –

6.1 Baterias de inserção de íons Na⁺

Devido ao bom desempenho eletroquímico obtido pelos filmes HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC nas condições do experimento 7 do primeiro planejamento fatorial (NaCl 3,0 mol L⁻¹ com pH = 7), estes filmes nanocompósitos foram escolhidos para serem aplicados como eletrodos de trabalho em medidas de carga e descarga galvanostáticas a fim de observar o desempenho desses filmes como possíveis candidatos a materiais catódicos em baterias de inserção de íons Na⁺.

Para a realização das medidas de GCD foi montado um sistema de três eletrodos, utilizando um eletrodo de Ag/AgCl_{sat} como eletrodo de referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e os filmes depositados sobre um substrato de óxido de índio dopado com estanho (ITO do inglês “*indium tin oxide*”) com eletrodo de trabalho. Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução 3 mol L⁻¹ de NaCl com um valor de pH = 7. A área do eletrodo de trabalho foi delimitada pela célula eletroquímica utilizada (Fig. 17), com área geométrica ativa de 0,110 cm². Para o cálculo da massa do eletrodo foi realizada a deposição do filme em um substrato de polietileno tereftalato (PET) de área 22,606 cm² e massa igual a 0,25891 g. Após a deposição, o substrato foi novamente pesado e a massa do filme foi obtida pela diferença da massa do substrato com o filme depositado subtraindo a massa do substrato limpo. Esse processo foi realizado em triplicata para diferentes frascos reacionais e os resultados são apresentados na tabela 13.

Tabela 14. Massa dos filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC.

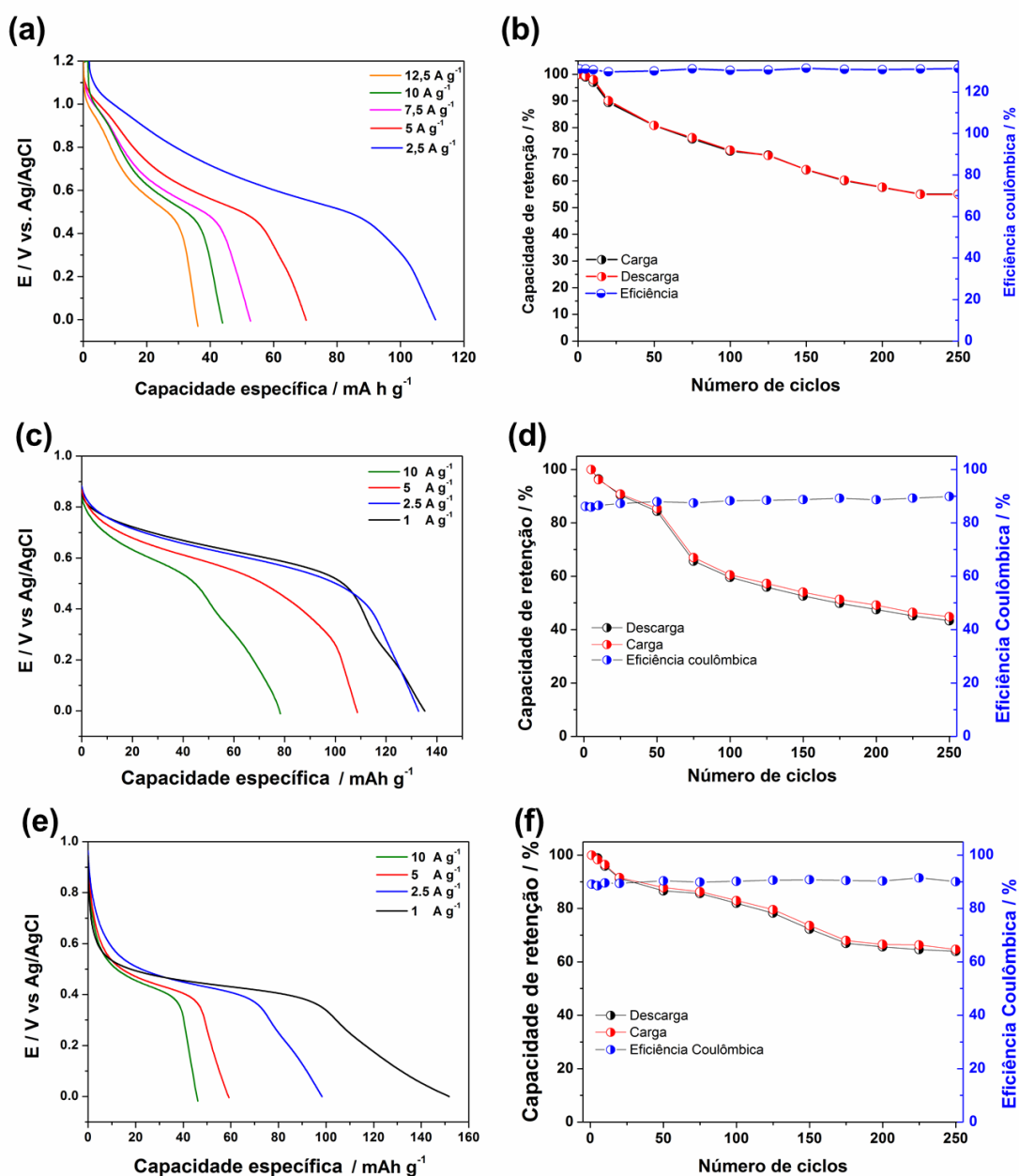
Amostra	Massa do filme (g cm ⁻²)	Massa do filme sobre a área ativa do substrato (mg)
HCFCo/NTC	1,854 E-5 ± 3,9 E-6	0,002040
HCFNi/NTC	1,137 E-5 ± 5,4 E-6	0,001507
HCFCu/NTC	2,712 E-5 ± 7,2 E-6	0,002988

Os testes de GCD foram realizados a uma janela de potencial de 0 a 1,2 V para o filme de HCFCo/NTC e 0 a 1 V para os filmes de HCFCu/NTC e HCFNi/NTC, 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 específica, a qual é a carga que o material armazena por unidade de massa. Os valores de capacidade foram calculados pela equação (2), descrita na introdução, sendo utilizada apenas a massa ativa do filme de HCFNi/NTC e do HCFCu/NTC.

Os perfis de GCD, em diferentes densidades de corrente, estão presentes na Figura 35.

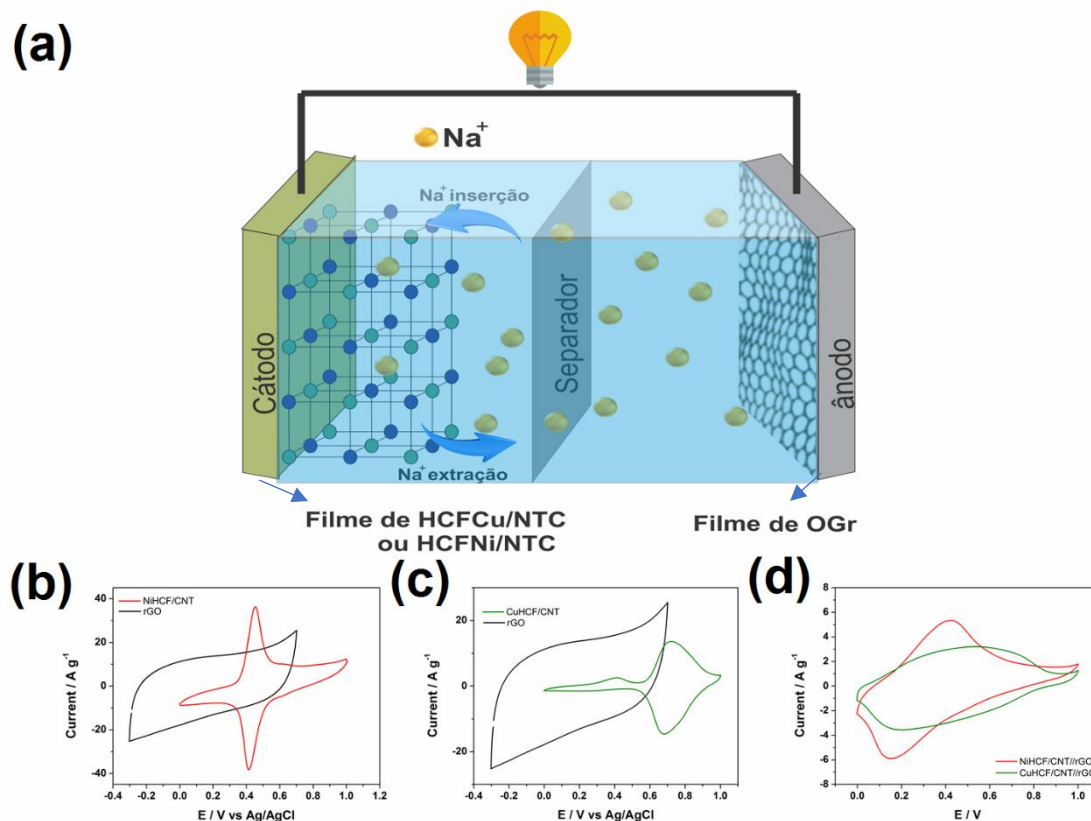
Figura 36. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFCo/NTC, (c) HCFCu/NTC (e) filme HCFNi/NTC. Teste de estabilidade para (b) filme HCFCo/NTC (d) filme HCFCu/NTC (f) filme HCFNi/NTC



Para o HCFCo/NTC foram testados valores de densidade de corrente variando de 12,5 a 2,5 A g⁻¹, sendo que os valores de capacidade específica encontrados foram de 36, 44, 52, 70 e 111 mA h g⁻¹ a 12,5, 10, 7,5, 5 e 2,5 A g⁻¹, respectivamente. Para o filme de HCFNi/NTC foram obtidos valores de capacidade específica de 46, 59, 98, e 152 mA h g⁻¹ a 10, 5, 2,5 e 1 A g⁻¹, respectivamente, enquanto para o HCFCu/NTC foram encontrados valores de capacidade específica de 78, 108, 132, 135 mA h g⁻¹ a uma densidade de corrente 10, 5, 2,5 e 1 A g⁻¹, respectivamente. Além disso, mesmo com um valor elevado de densidade de corrente (5 A g⁻¹), uma capacidade de retenção de 55%, 65% e 55% foram obtidas ao final de 250 ciclos para os filmes de HCFCo/NTC, HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, respectivamente. O alto desempenho apresentado pelos diferentes materiais pode ser associado à rápida intercalação de íons Na⁺ em abundância na solução. Além disso, tendo uma dispersão homogênea das nanopartículas de hexacianoferratos e, portanto, mais sítios ativos, e a presença de NTC proporciona um aumento da condutividade dos AAP, como fator principal.

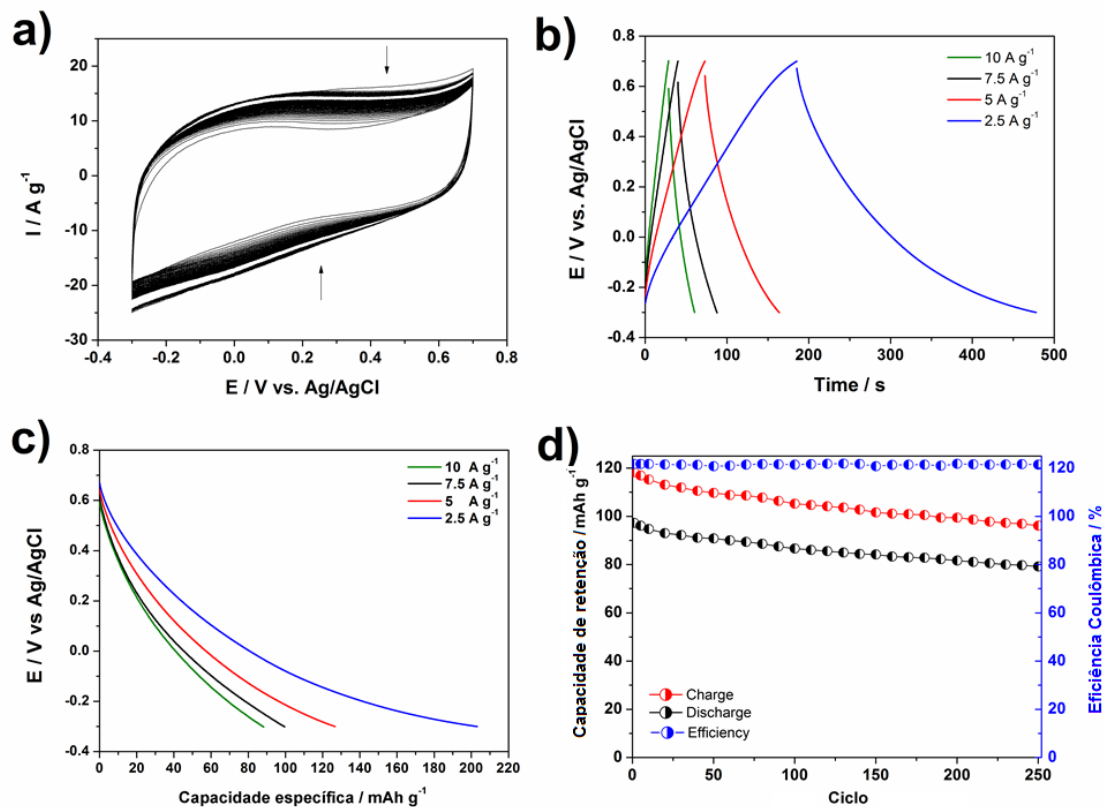
Para avaliar a aplicação potencial dos filmes de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC como material catódico em baterias de inserção de íons sódio, um protótipo de célula completa de íons Na⁺ foi montado, denominado MHCF/NTC//OGr (M= Ni ou Cu), utilizando como cátodo os filmes de HCFNi/NTC ou HCFCu/NTC e ânodo de filme de OGr (Fig. 37 (a)). Através da voltametria cíclica nos sistemas montados é observado uma queda significativa da corrente dos processos redox quando transportado para o sistema de 2 eletrodos em relação ao sistema de 3 eletrodos (Fig. 37). Ocorre também um alargamento do pico, principalmente no sentido catódico, quando ocorre a desintercalação dos cátions no contra eletrodo, indicando que esse processo é dificultado. Nesse sistema durante o processo de carregamento, o íon Na⁺ é extraído da estrutura do HCFNi/NTC ou HCFCu/NTC, enquanto que no lado do eletrodo negativo, o Na⁺ é adsorvido ao OGr. Durante o processo de descarga, ocorre o inverso, o Na⁺ é inserido de volta na estrutura do HCFNi/NTC ou HCFCu/NTC.

Figura 37. Princípio de funcionamento de OGr//HCFCu/NTC e OGr//HCFNi/NTC: (a) diagrama esquemático da estrutura de célula, (b) curvas VV de OGr e HCFNi/NTC; (c) curvas VC de OGr e HCFCu/NTC e (d) curvas VC célula completa para sistema OGr//HCFNi/NTC e OGr//HCFNi/NTC a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



A reversibilidade eletroquímica e a estabilidade do ânodo de filme rGO preparado foram investigadas pela primeira vez em um sistema de três eletrodos (Fig. 38). Como visto na Fig. 38c, as capacidades específicas são 88, 99, 127 e 203 mA h g^{-1} a 10, 7,5, 5 e $2,5 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente. Após 250 ciclos de carga-descarga galvanostáticos, a capacidade específica permanece em 96 mA h g^{-1} a 5 A g^{-1} , com uma retenção de capacidade de 75,6% (Fig. 38 d).

Figura 38. Desempenho eletroquímico do ânodo de filme rGO: (a) Curvas CV a uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} dentro da faixa de tensão de $-0,2-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (100 varreduras); (b) Perfis de tensão galvanostáticas em diferentes densidades de corrente do filme rGO; (c) Capacidade de taxa do filme rGO; (d) desempenho de ciclagem a 5 A g^{-1} de filme rGO.

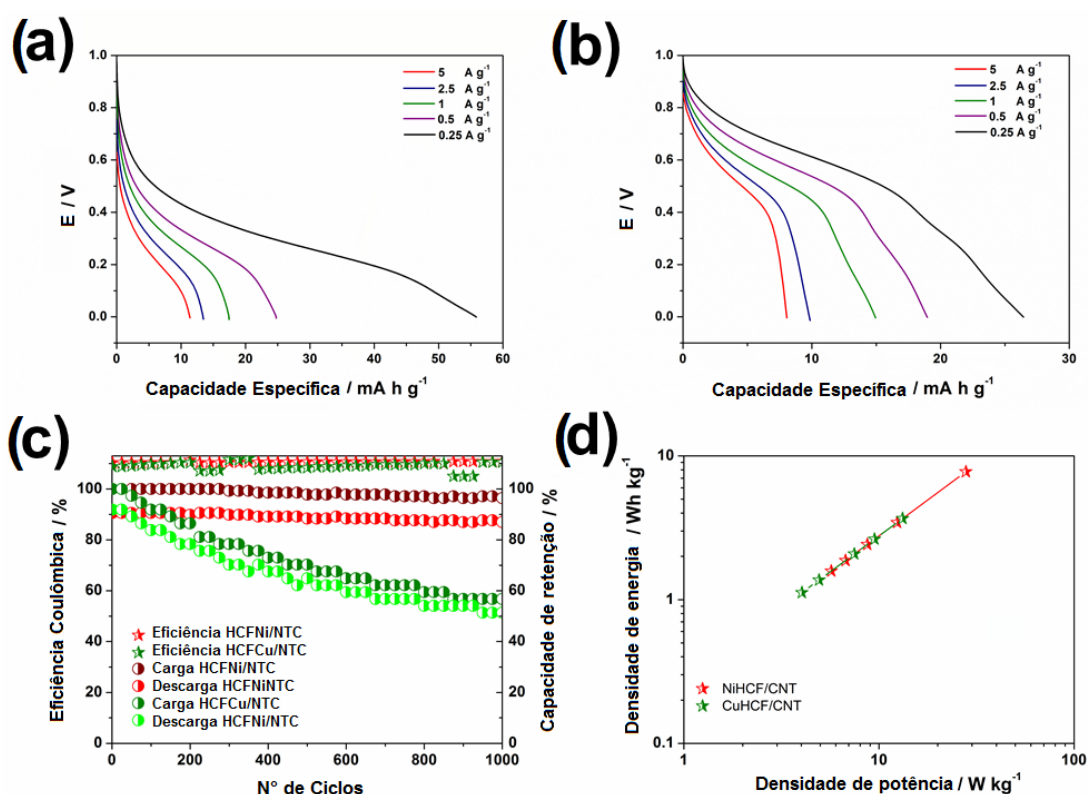


O perfil de GCD de ambas as baterias mostrou uma diminuição da capacidade específica, o que era esperado devido ao perfil apresentado pela voltametria cíclica que caracteriza a formação de um sistema híbrido entre capacitores (filme de OGr) e baterias (filme de HCFNi/NTC e/ou filme de HCFCu/NTC). O teste em diferentes densidades de corrente mostra um longo platô nas curvas de descarga para os dois materiais apresentando capacidades específicas de descarga de 56 mA h g^{-1} e 26 mA h g^{-1} para o HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, respectivamente, entregues em uma densidade de corrente de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ (Fig. 39). Além disso, o ciclo de vida da célula completa realizada a $2,5 \text{ A g}^{-1}$ foi fornecida na Figura 39 (c). Para a célula HCFNi/NTC//OGr a capacidade de retenção foi de 87% ao final de 1000 ciclos, já para a célula HCFCu/NTC|OGr a capacidade específica decaiu para 51% ao final de 1000 ciclos.

Os valores de energia específica e potência específica de ambos os sistemas foram calculados e estão apresentados na figura 39 (d) que mostra o gráfico de Ragone para os materiais obtidos. Nas condições avaliadas, a bateria HCFNi/NTC//OGr apresentou

densidade de energia de $7,75 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma densidade de potência de $27,92 \text{ W kg}^{-1}$, enquanto a bateria HCFCu/NTC//OGr apresentou uma densidade de energia de $3,67 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma densidade de potência de $13,21 \text{ W kg}^{-1}$.

Figura 39. Propriedades eletroquímicas dos sistemas HCFNi/NTC//OGr e HCFCu/NTC//OGr: (a) curvas de carga e descarga em várias densidades de corrente de HCFNi/NTC//OGr; (b) curvas de carga e descarga em várias densidades de corrente de HCFCu/NTC//OGr (c) desempenho de ciclagem a uma densidade de corrente de $2,5 \text{ A g}^{-1}$, e (d) gráfico de Ragone.



De maneira geral, o desempenho eletroquímico da bateria de inserção de íons Na^+ tendo por base eletrodos de filmes finos nanocompósitos de AAP e NTC e eletrodo de filme de OGr, se encontra próximo a demais sistemas de baterias de inserção de íons Na^+ utilizando AAP como materiais catódicos, tais como, os descritos na tabela 1. Assim, o emprego desse sistema dadas as características físicas do eletrodo, torna possível o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia leves, flexíveis, seguros, de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

6.2 Baterias de inserção de íons K^+

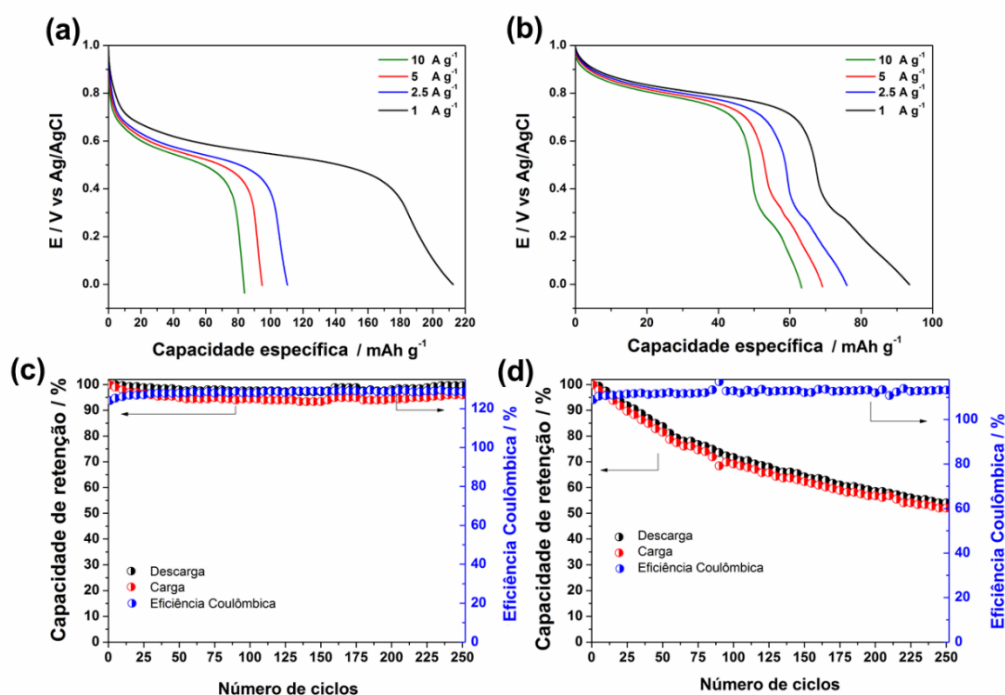
Para as baterias de inserção de íons K^+ , novamente foram utilizados os filmes de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC em um sistema de 3 eletrodos, utilizando como eletrólito

solução de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a um valor de pH igual a 7,0. A massa média dos filmes foi a mesma calculada na seção anterior, de $0,001507 \text{ mg}$ para o filme de HCFNi/NTC e $0,002988 \text{ mg}$ para o filme de HCFCu/NTC, sendo este valor utilizado para os cálculos de capacidade específica.

Foram realizadas medidas variando as densidades de corrente ($1, 2,5, 5$ e 10 A g^{-1}) afim de avaliar a variação das capacidades entre os filmes. A Figura 40 apresenta a curva de GCD para os filmes de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC. Em relação a descarga dos eletrodos, o filme de HCFNi/NTC apresentou valores de capacidade específica superior ao filme de HCFCu/NTC, chegando a uma capacidade específica de 212 mA h g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} , enquanto o filme de HCFCu/NTC atingiu um valor de 93 mA h g^{-1} nas mesmas condições.

Quando avaliados ao longo de ciclos de carga e descarga, observa-se que a um decaimento progressivo para o filme de HCFCu/NTC ao longo dos ciclos, atingindo uma capacidade de retenção de 52% ao final de 250 ciclos, enquanto o filme de HCFNi/NTC apresenta alta estabilidade decaindo apenas 4% ao longo de 250 ciclos. É observado também que todos os filmes apresentaram um perfil similar de reversibilidade de processos, com eficiência coulômbica em torno de 100% ao longo de todos os ciclos.

Figura 40. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme HCFNi/NTC (b) filme HCFCu/NTC. Teste de estabilidade para (c) filme HCFNi/NTC (d) filmes HCFCu/NTC



Nesse sentido, assume-se que a formação de ambos os nanocompósitos, e principalmente do filme HCFNi/NTC, apresentam ótimas condições no armazenamento de carga utilizando a inserção de íons K^+ na estrutura cristalina do AAP.

6.3 Baterias de inserção de íons Al^{3+}

As baterias de inserção de íon de Al^{3+} possuem um potencial de densidade de energia volumétrica extraordinária e maior capacidade específica, sendo comparáveis às baterias de íon lítio em densidade de energia gravimétrica. Além disso, como o alumínio é o elemento metálico mais abundante e de fácil acessibilidade, as baterias de íons Al^{3+} tornam-se um candidato ideal para um sistema de armazenamento de energia em larga escala, combinando o fácil manuseio e a reatividade relativamente baixa do metal Al^{145} .

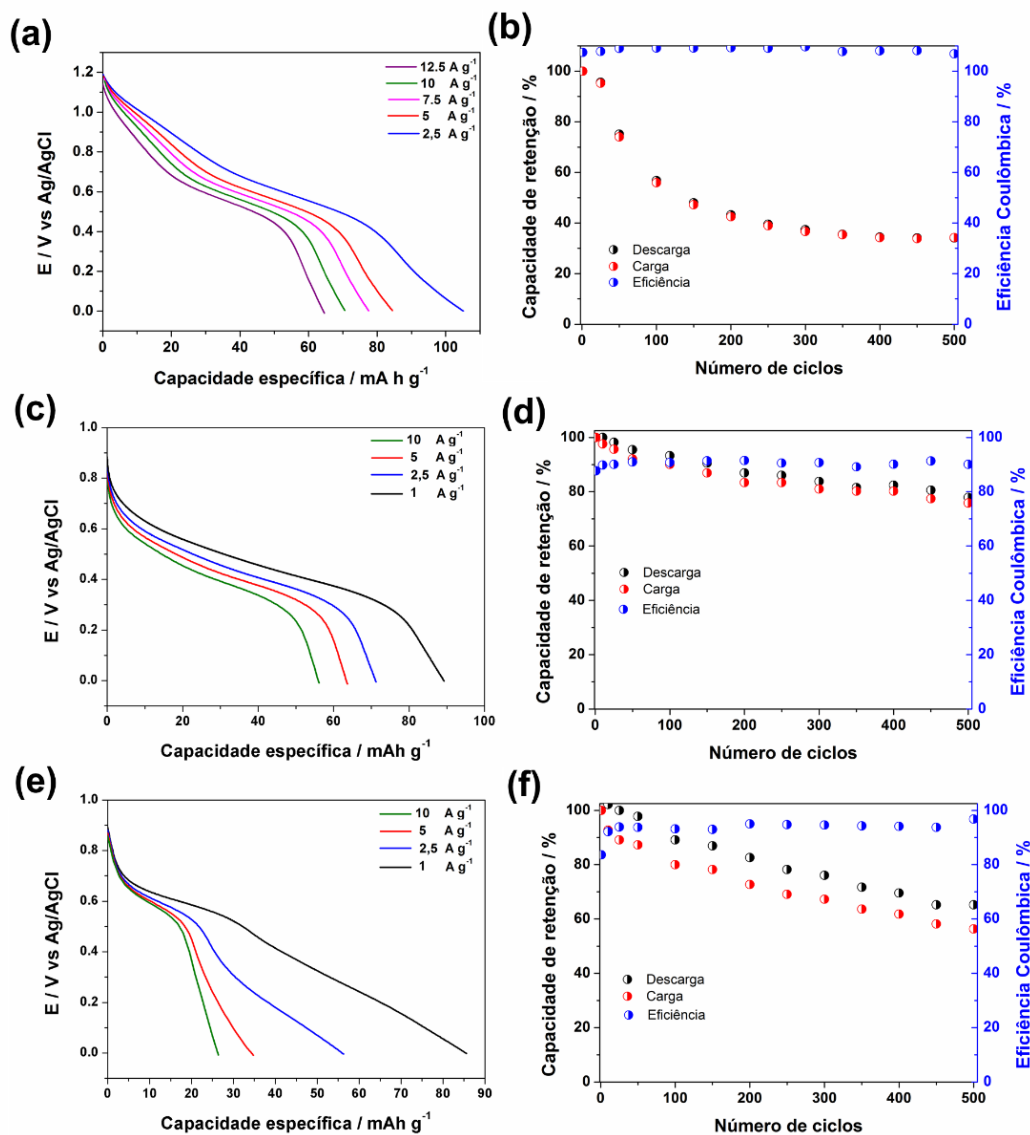
A avaliação dos efeitos da inserção de íons Al^{3+} na estrutura dos três filmes nanocompósitos foi realizada através de medidas de GCD utilizando diferentes densidades de corrente (2,5, 5, 7,5, 10 e 12,5 $A g^{-1}$ para o HCFCo/NTC e 1, 2,5, 5 e 10 $A g^{-1}$ para o HCFNi/NTC e HCFCu/NTC) em uma faixa de potencial de 0 a 1,2 V para o HCFCo/NTC e de 0 a 1,0 V para os demais materiais. As medidas foram realizadas em um sistema de 3 eletrodos, assim como nos estudos de voltametria cíclica, todos os materiais foram testados em meio ácido (pH = 3), com solução de $AlCl_3$, variando-se as concentrações, para o HCFCo/NTC e HCFCu/NTC foi utilizado uma solução com concentração 0,1 $mol L^{-1}$, já para o HCFNi/NTC foi utilizado uma concentração de 1,0 $mol L^{-1}$.

Para os procedimentos em GCD, o filme de HCFCo/NTC foi submetido inicialmente a 30 ciclos de voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura de 50 $mV s^{-1}$, para estabilização do eletrodo. Já os filmes de HCFNi/NTC e HCFCu/NTC não foi necessária essa estabilização prévia dos materiais. A Figura 41 exibe as curvas de descarga para os três filmes nanocompósitos. O comportamento do material ativo do filme de HCFCo/NTC quando submetido a diferentes densidades de corrente mostravalores de 64,6, 70,6, 77,5, 84,4 e 105,1 $mA h g^{-1}$ a uma densidade de corrente de 12,5, 10, 7,5, 5 e 2,5 $mA g^{-1}$, respectivamente, apresentando uma capacidade de retenção de 39% a uma alta densidade de corrente de 10 $mA g^{-1}$ após 500 ciclos.

Nas densidades de corrente de 1 e 10 $A g^{-1}$ foram observadas respectivamente as seguintes capacidades específicas: 89,3 e 56,1 $mA h g^{-1}$ (HCFNi/NTC) com capacidade de retenção de 79% ao final de 500 ciclos a uma densidade de corrente 5 $A g^{-1}$; e de 85,5

e $26,3 \text{ mA h g}^{-1}$ (HCFCu/NTC) com capacidade de retenção de 65% ao final de 500 ciclos a uma densidade de corrente 5 A g^{-1} . Os resultados obtidos apontam que os materiais presentes nos filmes apresentam boa estabilidade e atuam em uma ampla faixa de densidade de corrente, tornando estes resultados interessantes ao observar que após uma longa ciclagem os materiais ainda apresentam altos valores de capacidade de retenção, o que indica que apesar do tamanho do íon Al^{3+} hidratado, os interstícios dos AAP sintetizados permitem a intercalação desses íons sem a destruição da estrutura cristalina, além de ter a capacidade de transferência de três elétrons ao mesmo tempo, tornando-os promissores na aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

Figura 41. Curvas de descarga em diferentes valores de densidade de corrente para (a) filme de HCFCo/NTC (c) filme HCFNi/NTC (e) filme HCFCu/NTC. Teste de estabilidade para filme de HCFCo/NTC (b) filme HCFNi/NTC e (d) filmes HCFCu/NTC utilizando como eletrólito AlCl_3



CAPÍTULO 7

Resumo da discussão e conclusão

7 Resumo da Discussão e Conclusão

Nesta tese, as propriedades de filmes nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono preparados a partir da rota interfacial líquido-líquido foram exploradas com foco principal nos processos eletroquímicos para utilização como materiais em eletrodos catódicos em baterias aquosas de inserção iônica. A metodologia utilizada permitiu a síntese dos análogos de azul da Prússia e preparo do filme nanocompósito com nanotubos de carbono em uma única etapa. A presença de filmes de NTC na interface líquido-líquido mostrou-se essencial para a imobilização das nanopartículas de AAP na forma de filme, com a consequente formação de um nanocompósito, onde os AAP se depositam sobre uma rede de NTCs, demonstrando que os NTC agem como ambientes de suporte e crescimento para os AAP.

Conforme apresentado no capítulo 4, todos os materiais propostos inicialmente foram sintetizados. Os difratogramas de raios X dos materiais preparados mostram alta cristalinidade e a formação de uma única fase para todos os filmes sintetizados, associados aá estrutura cúbica com grupo espacial $F - 43m$, sendo que as caracterizações evidenciam a presença de água na estrutura cristalina dos AAPe indicam que ambos os sítios metálicos possuem estado de oxidação $2+$. As técnicas espectroscópicas de IV e EDS confirmaram a síntese dos AAP propostos. Além disso, através da técnica de espectroscopia Raman foi possível confirmar a formação dos filmes nanocompósitos, com a presença de bandas associadas tanto à estrutura dos NTC quanto aos AAP. As imagens de MEV e MET evidenciam a interação dos NTC com as nanopartículas de AAP, com recobrimento e distribuição uniforme na superfície do substrato.

O comportamento eletroquímico dos filmes sintetizados foi estudado em diferentes condições através de um planejamento fatorial 2^3 , onde foi observado que o desempenho dos AAP é suscetível tanto à variação dos tipos e concentração dos cátions utilizados como eletrólito de suporte quanto à variação dos valores de pH. Os resultados mostraram que para cátions monovalentes uma maior concentração desses no eletrólito de suporte e a utilização de um valor de pH mais neutro melhora o desempenho dos materiais sintetizados. Para o segundo planejamento fatorial, foi observado que o desempenho dos filmes preparados ocorreu em condições de pH mais ácidos e com o $AlCl_3$ como eletrólito de suporte.

Tendo em vista os melhores desempenhos dos filmes sintetizados avaliados pelo planejamento fatorial, os filmes foram estudados quanto à aplicabilidade em sistemas de

armazenamento de energia. Para o sistema de inserção de íons Na^+ , foram observados altos valores de capacidade específica tanto no sistema utilizando três eletrodos quanto no sistema com dois eletrodos (cátodo: filme de AAP; ânodo: filme OGr), sendo que o desempenho do filme de HCFNi/NTC se mostrou superior ao desempenho do filme de HCFCu/NTC, tanto em relação aos valores de capacidade específica (152 mA h g^{-1} e 135 mA h g^{-1} para HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, respectivamente, a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1}), quanto em relação à capacidade de retenção (65% e 55% para HCFNi/NTC e HCFCu/NTC, respectivamente, a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1}). Desempenho semelhante foi observado para ambos os nanocompósitos no sistema de inserção de íons K^+ , onde novamente um desempenho superior do filme de HCFNi/NTC (212 mAh g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} e 96% de capacidade de retenção) foi obtido em relação ao filme de HCFCu/NTC (93 mA h g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} e 52% de capacidade de retenção), além de apresentarem valores de capacidade específica superior para ambos os nanocompósitos ao sistema de inserção de íons Na^+ . Quando testados frente à intercalação de íons Al^{3+} , temos que o filme de HCFCo/NTC apresentou melhores resultados de capacidade específica (105 mA h g^{-1} a densidade de corrente de $2,5 \text{ A g}^{-1}$), seguidos pelo filme de HCFNi/NTC ($89,3 \text{ mA h g}^{-1}$ a densidade de corrente de 1 A g^{-1}) e HCFCu/NTC ($85,5 \text{ mA h g}^{-1}$ a densidade de corrente de 1 A g^{-1}). Contudo, quanto à estabilidade dos filmes, o nanocompósito HCFNi/NTC apresentou maior capacidade de retenção (79%), seguido pelos filmes de HCFCu/NTC (65%) e HCFCo/NTC (39%) ao final de 500 ciclos. Até onde sabemos, os valores de capacidade específica encontrados estão entre os mais altos de AAP já relatados. Uma comparação detalhada com trabalhos anteriores está listada na Tabela 15.

Tabela 15. Desempenhos de AP/AAPs como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção iônica recentemente relatados.

Material	Capacidade Especifica (mA h g⁻¹)	Janela de potencial (V)	Estabilidade (%) / N° de ciclos	Ref.
Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons Na⁺				
m-NiHCF	70.01/100 mA g ⁻¹	0.0 – 1.0 V vs. Ag/AgCl	97/8000	108
NiHCF@CNT	52/ 10 A g ⁻¹	0.0 – 1.0 V vs SHE	80/10000	109
VHCF	90,4/ 100 mA g ⁻¹	0,4/1,3 V vs. SHE	80,2/1000	110
microcube-like K ₂ Zn ₃ (Fe(CN) ₆) ₂ ·9H ₂ O	0,76 mAh cm ⁻² / 0,5 mA cm ⁻²	0 – 1,2 V	57,9/35	111
K _{0.05} Ni[Fe(CN) ₆] _{0.69} · 3.04H ₂ O	60 / 1C rate	0,1 – 1,0 V vs. NHE	92/1000	111
Na _{1.90} Cu _{0.95} [Fe(CN) ₆] · 1.9 H ₂ O	93/ 2C	0,0 – 1,0 V vs. SCE	91/250	112
NaCr[Fe(CN) ₆]	64 (0.33 C)	0,21 – 1,21	----	112
CoHCF	122/ 2 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	84,5/500	113
HCFCo/NTC	111/ 2,5 A g ⁻¹	0,0 – 1,2 V vs. Ag/AgCl	55/250	Este trabalho

HCFNi/NTC	152/1 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	65/250	Este trabalho
HCFCu/NTC	135/1 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	55/250	Este trabalho

Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons K⁺

CoHCF	90,4/20 mA g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	92,48/200	114
K ₂ NiFe(CN) ₆ · 1,2H ₂ O	77,4/5 C	0-1 vs. SCE	100/1000	115
KCo[Fe(CN) ₆]	89,2/ 100 mA g ⁻¹	-0,65 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	87/1400	116
HCFNi/NTC	212/ 1 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	96/250	Este trabalho
HCFCu/NTC	135/ 1 A g ⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	52/250	Este trabalho

Desempenho de AAP como materiais catódicos em baterias aquosas de inserção de íons Al³⁺

K ₂ CoFe(CN) ₆	50/ 0,1 A g ⁻¹	0,0 – 1,2 V vs. Hg/Hg ₂ Cl ₂	76/1600	122
CuHCF	69,35/70 mA g ⁻¹	0,16 – 1,36 V vs. SHE	96/3000	123

HCFCo/NTC	105/2,5 A g⁻¹	0,0 – 1,2 V vs. Ag/AgCl	39/500	Este trabalho
HCFNi/NTC	89,3/1 A g⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	79/500	Este trabalho
HCFCu/NTC	85/1 A g⁻¹	0,0 – 1,0 V vs. Ag/AgCl	65/500	Este trabalho

Os AAP geralmente apresentam uma excelente capacidade de taxa, de 40 – 4000 C, o que é um mérito atraente para baterias de armazenamento¹⁴⁸. Essa excelente cinética de inserção de íons decorre principalmente dos canais abertos 3D favoráveis dos AAP e da alta condutividade iônica de eletrólitos aquosos ($\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$)^{149,150}. Por outro lado, o excelente desempenho de taxa também ocorre às custas da carga de massa ativa. Devido à condutividade eletrônica moderada dos AAPs ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)¹⁴⁹, a maioria dos trabalhos anteriormente relatados usou grandes quantidades de aditivos de carbono (10 – 20% em massa) e carga de massa relativamente baixa (1,5 – 10 mg cm⁻²), o que compromete sensivelmente a capacidade do eletrodo. Neste trabalho, apesar de utilizarmos um baixo teor de nanotubos de carbono para melhorar a condutividade eletrônica dos AAPs ($\sim 0,5\%$ em massa), a carga de massa ativa é baixa como relatado anteriormente (Tabela 13), exibindo uma capacidade por área baixa $< 1 \text{ mA h cm}^{-2}$. Em contraste, as baterias comerciais de íons lítio adotaram um baixo teor de carbono (por exemplo, 2% em massa) e aglutinante (por exemplo, 2% em massa) com alta carga de massa ativa, por exemplo, 20 mg cm⁻², o que resulta em uma capacidade por área de 4,0 mA h cm⁻² para os cátodos LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂¹⁵¹.

Contudo, vale ressaltar que os resultados obtidos pelo presente trabalho abrem um grande leque de possibilidades no aperfeiçoamento e desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia eficientes, leves e flexíveis. A forma de deposição de materiais como filmes finos possibilita que a maioria das nanopartículas eletroativas estejam dispostas em uma fina camada, de modo que uma superfície muito grande em relação aos

seus volumes seja exposta ao eletrólito. Esta grande superfície eletroquimicamente ativa é responsável pela obtenção de uma alta densidade de corrente, o que não acontece para eletrodos catódicos e anódicos em baterias comerciais atualmente, que são arquitetados a partir de um “*slurry*” formado por um alto teor de material ativo, um aglutinante e um material carbonáceo com objetivo de aumentar a condutividade eletrônica. Nesse aspecto, tanto os materiais empregados nesse trabalho quanto a metodologia de obtenção tornam-se uma alternativa às tecnologias atuais, pois reduz a massa total do produto final, importante em diversas aplicações, e utiliza eletrólitos aquosos tendo como base materiais mais abundantes e de menor custo que o lítio, além de serem mais seguros e menos agressivos ao meio-ambiente.

Finalmente, pode-se concluir que os objetivos gerais propostos foram atingidos, preparando filmes nanocompósitos entre AAP e NTC como eletrodos em baterias de inserção iônica aquosas. Como resultados, esse conjunto de dados contribui para um melhor entendimento dos compostos que podem ser aplicados em dispositivos de armazenamento de energia e dos fenômenos físico-químicos recorrentes nessa área.

Como perspectivas futuras, pretende-se a montagem de um dispositivo de armazenamento de energia com base em dois eletrodos para os sistemas de inserção de íons K^+ e Al^{3+} para todos os filmes nanocompósitos sintetizados atuando como eletrodo catódico e filmes de OGr atuando como eletrodo anódico. Além disso, pretende-se a deposição dos filmes em um substrato flexível e a avaliação do desempenho eletroquímico desse sistema.

CAPÍTULO 8

Referências bibliográficas

8 Referências bibliográficas

1. Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chem. Soc. Rev.** 35, 583-592 (2006). <https://doi.org/10.1039/b502142c>
2. Yan, Q. L., Gozin, M., Zhao, F. Q., Cohen, A. & Pang, S. P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. **Nanoscale** 8, 4799-4851 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5NR07855E>
3. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** 354, 56-58 (1991). <https://doi.org/10.1038/354056a0>
4. Nessim, G. D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale** 2, 1306-1323 (2010). <https://doi.org/10.1039/b9nr00427k>
5. Graham, A. P. et al. How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap? **Appl. Phys. A** 80, 1141-1151 (2005). <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3151-7>
6. Tersoff, J. & Ruoff, R. S. Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal. **Phys. Rev. Lett.** 73, 676 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.676>
7. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Appl. Phys. Lett.** 60, 2204 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.107080>
8. Negri, V., Pacheco-Torres, J., Calle, D. & López-Larrubia, P. Carbon Nanotubes in Biomedicine. **Top. Curr. Chem.** 378, 1-41 (2020). <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0278-8>
9. Chatzichristos, A. & Hassan, J. Current Understanding of Water Properties inside Carbon Nanotubes. **Nanomater.** 12, 174 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12010174>

10. Xu, Z., Bai, X., Wang, Z. L. & Wang, E. Multiwall carbon nanotubes made of monochirality graphite shells. **J. Am. Chem. Soc.** 128, 1052-1053 (2006). <https://doi.org/10.1021/ja057303j>
11. Venkataraman, A., Amadi, E. V., Chen, Y. & Papadopoulos, C. Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications. **Nanoscale Res. Lett.** 14, 1-47 (2019). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3046-3>
12. Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon N. Y.** 39, 507-514 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
13. Chen, W., Liu, P., Liu, Y., Wang, Q. & Duan, W. A temperature-induced conductive coating via layer-by-layer assembly of functionalized graphene oxide and carbon nanotubes for a flexible, adjustable response time flame sensor. **Chem. Eng. J.** 353, 115-125 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.110>
14. Li, F., Cheng, H. M., Bai, S., Su, G. & Dresselhaus, M. S. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. **Appl. Phys. Lett.** 77, 3161 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.1324984>
15. Lourie, O. & Wagner, H. D. Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy. **J. Mater. Res.** 13, 2418-2422 (2001). <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0336>
16. Yang, D. J. et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. **Phys. Rev. B** 66, 165440 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165440>
17. Hone, J. et al. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. **Appl. Phys. A** 74, 339-343 (2002). <https://doi.org/10.1007/s003390201277>
18. Wang, X. et al. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. **Nano Lett.** 9, 3137-3141 (2009). <https://doi.org/10.1021/nl901260b>

19. Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T. & Avouris, P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. **Appl. Phys. Lett.** 73, 2447 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.122477>
20. Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. **Nature** 424, 654-657 (2003). <https://doi.org/10.1038/nature01797>
21. Wei, B. Q., Vajtai, R. & Ajayan, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Appl. Phys. Lett.** 79, 1172 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1396632>
22. Subramaniam, C. et al. One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite. **Nat. Commun.** 4, 1-7 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3202>
23. Louisia, S. et al. Sequential catalytic growth of sulfur-doped carbon nanotubes and their use as catalyst support. **Catal. Commun.** 109, 65-70 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.024>
24. Jo, J. W., Jung, J. W., Lee, J. U. & Jo, W. H. Fabrication of highly conductive and transparent thin films from single-walled carbon nanotubes using a new non-ionic surfactant via spin coating. **ACS Nano** 4, 5382-5388 (2010). <https://doi.org/10.1021/nn1009837>
25. Qi, P., Zhao, C., Wang, R., Fei, T. & Zhang, T. High-Performance QCM Humidity Sensors Using Acidized-Multiwalled Carbon Nanotubes as Sensing Film. **IEEE Sens. J.** 18, 5278-5283 (2018). <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2839110>
26. Lee, E. et al. Design of lithium cobalt oxide electrodes with high thermal conductivity and electrochemical performance using carbon nanotubes and diamond particles. **Carbon** 129, 702-710 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.061>
27. Adeniran, B. & Mokaya, R. Low temperature synthesized carbon nanotube superstructures with superior CO₂ and hydrogen storage capacity. **J. Mater. Chem. A** 3, 5148-5161 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4TA06539E>

28. Silva, M. N. T., Ardisson, J. D., Fabrisa, J. D. & Nossol, E. Zinc Hexacyanoferrate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Films for Rechargeable Aqueous Batteries. **J. Braz. Chem. Soc.** 31, 1787-1795 (2020). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200064>
29. Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T. & Kumar, M. Growing carbon nanotubes. **Mater. Today** 7, 22-29 (2004). [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00446-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00446-8)
30. Ajayan, P. M. & Iijima, S. Smallest carbon nanotube. **Nature** 192 3586381 358, 23-23 (1992). <https://doi.org/10.1038/358023a0>
31. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature** 193 3636430 363, 603-605 (1993). <https://doi.org/10.1038/363603a0>
32. Bethune, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature** 3636430 363, 605-607 (1993). <https://doi.org/10.1038/363605a0>
33. Awasthi, K., Srivastava, A. & Srivastava, O. N. Synthesis of carbon nanotubes. **J. Nanosci. Nanotechnol.** 5, 1616-1636 (2005). <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.407>
34. Hafner, J. H. et al. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. **Chem. Phys. Lett.** 296, 195-202 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01024-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01024-0)
35. Lebedkin, S. et al. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. **Carbon N. Y.** 40, 417-423 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00119-1)
36. Dai, H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chem. Phys. Lett.** 260, 471-475 (1996). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00862-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7)
37. Azam, M. A., Manaf, N. S. A., Talib, E. & Bistamam, M. S. A. Aligned carbon nanotube from catalytic chemical vapor deposition technique for energy storage device: a review. **Ionics** 1911 19, 1455-1476 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0979-x>

38. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. **Phys. Rev.** 71, 622 (1947). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
39. Mermin, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. **Phys. Rev.** 176, 250 (1968). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>
40. Fradkin, E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. **Phys. Rev. B** 33, 3263 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3263>
41. Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C. & Comsa, G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. **Surf. Sci.** 264, 261-270 (1992). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90183-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90183-7)
42. Ohashi, Y., Koizumi, T., Yoshikawa, T., Hironaka, T. & Shiiki, K. Size Effect in the In-plane Electrical Resistivity of Very Thin Graphite Crystals. **TANSO**, 235-238 (1997). <https://doi.org/10.7209/tanso.1997.235>
43. Novoselov, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science** (80-). 306, 666-669 (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
44. Yang, G., Li, L., Lee, W. B. & Ng, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. **Sci.Tec. Adv. Mat.** 19, 613-648 (2018). <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>
45. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science** (80-). 321, 385-388 (2008). <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
46. McCann, E. Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene. **Graphene nanoelectronics** 237-275 (2011) https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8_8
47. Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature** 438, 201-204 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature04235>

48. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature** 4387065 438, 197-200 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature04233>
49. Li, X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. **Nano Lett.** 9, 4359-4363 (2009). <https://doi.org/10.1021/nl902623y>
50. Cai, W., Zhu, Y., Li, X., Piner, R. D. & Ruoff, R. S. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. **Appl. Phys. Lett.** 95, 123115 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3220807>
51. Balandin, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Lett.** 8, 902-907 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
52. Morozov, S. V. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. **Phys. Rev. Lett.** 100, 016602 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
53. Bolotin, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Commun.** 146, 351-355 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
54. Rozhkov, A. V., Sboychakov, A. O., Rakhmanov, A. L. & Nori, F. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. **Phys. Rep.** 648, 1-104 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003>
55. Edwards, R. S. & Coleman, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale** 5, 38-51 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2NR32629A>
56. Brennan, R. O. & Mulligan, J. F. Two-Center Heteronuclear Hybrid Coulomb-Exchange Integrals. **J. Chem. Phys.** 20, 1635 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1700230>
57. Novoselov, K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature** 4907419 490, 192-200 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11458>
58. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.** 80, 1339 (1958). <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

59. Arnal, P. M., Weidenthaler, C. & Schüth, F. Highly monodisperse zirconia-coated silica spheres and zirconia/ silica hollow spheres with remarkable textural properties. **Chem. Mater.** 18, 2733-2739 (2006). <https://doi.org/10.1021/cm052580a>
60. Lurf, A., He, H., Riedl, T., Forster, M. & Klinowski, J. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. **Solid State Ionics** 101-103, 857-862 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00319-6)
61. Buchsteiner, A., Lurf, A. & Pieper, J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. **J. Phys. Chem. B** 110, 22328-22338 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0641132>
62. Wang, S., Sun, H., Ang, H. M. & Tadé, M. O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. **Chem. Eng. J.** 226, 336-347 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>
63. Shang, Y. U., Zhang, D., Liu, Y. & Guo, C. Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. **Bull. Mater. Sci.** 38, 7-12 (2015). <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0794-7>
64. Lee, X. J. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 98, 163-180 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>
65. Ivanov, V. D. Four decades of electrochemical investigation of Prussian blue. **Ionics** 262 26, 531-547 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03292-y>
66. You, Y., Wu, X. L., Yin, Y. X. & Guo, Y. G. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. **Energy Environ. Sci.** 7, 1643-1647 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3EE44004D>
67. Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **J. Electrochem. Soc.** 125, 886-887 (1978). <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
68. Wu, X. et al. Highly Crystallized Na₂CoFe(CN)₆ with Suppressed Lattice Defects as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 8, 5393-5399 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12620>

69. Paoletta, A. et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. **J. Mater. Chem. A** 5, 18919-18932 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TA05121B>
70. Wang, B. et al. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **iScience** 3, 110-133 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.008>
71. López, N. L., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L. & Reguera, E. New Cubic Phases for $T_2M[CN]_6 \cdot xH_2O$ with $T = Ni, Cu$ and $M = Ru, Os$: Improving the Robustness and Modulating the Electron Density at the Cavity Surfaces. **Eur. J. Inorg. Chem.** 3023-3032 (2019). <https://doi.org/10.1002/ejic.201900462>
72. Ma, F., Li, Q., Wang, T., Zhang, H. & Wu, G. Energy storage materials derived from Prussian blue analogues. **Sci. Bull.** 62, 358-368 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.030>
73. Rodríguez-Hernández, J. et al. An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. **J. Phys. Chem. Solids** 68, 1630-1642 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.054>
74. Kulesza, P. J. et al. Hybrid Metal Cyanometallates Electrochemical Charging and Spectrochemical Identity of Heteronuclear Nickel/Cobalt Hexacyanoferrate. **J. Electrochem. Soc.** 146, 3757-3761 (1999). <https://doi.org/10.1149/1.1392545>
75. Okubo, M., Long, J., Talham, D. R. & Lescouëzec, R. Solid-state electrochemistry of metal cyanides. **Comptes Rendus Chim.** 22, 483-489 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.04.005>
76. Liu, J. et al. Zinc-modulated Fe-Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium. **J. Mater. Chem. A** 5, 3284-3292 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6TA10016C>
77. Sriman Narayanan, S. & Scholz, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferrates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis** 11: 465-469. (1999). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199906\)11:7%3C465::AID-ELAN465%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199906)11:7%3C465::AID-ELAN465%3E3.0.CO;2-%23)

78. Kulesza, P. J. et al. Countercation-Sensitive Electrochromism of Cobalt Hexacyanoferrate Films. **J. Electrochem. Soc.** 143, L10-L12 (1996). <https://doi.org/10.1149/1.1836374>
79. Hurlbutt, K., Wheeler, S., Capone, I. & Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. **Joule** 2, 1950-1960 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.017>
80. Ying, S. et al. Synthesis and Applications of Prussian Blue and Its Analogues as Electrochemical Sensors. **Chem. Plus. Chem.** 86, 1608-1622 (2021). <https://doi.org/10.1002/cplu.202100423>
81. Karyakin, A. A. Advances of Prussian blue and its analogues in (bio)sensors. **Curr. Opin. Electrochem.** 5, 92-98 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.006>
82. Lu, H. C. et al. Durable Electrochromic Devices Driven at 0.8 v by Complementary Chromic Combination of Metallo-Supramolecular Polymer and Prussian Blue Analogues for Smart Windows with Low-Energy Consumption. **ACS Appl. Electron. Mater.** 3, 2123-2135 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00132>
83. Wang, Z. et al. Stability improvement of Prussian blue in nonacidic solutions via an electrochemical post-treatment method and the shape evolution of Prussian blue from nanospheres to nanocubes. **Analyst** 139, 1127-1133 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3an02071a>
84. Lezna, R. O., Romagnoli, R., De Tacconi, N. R. & Rajeshwar, K. Cobalt Hexacyanoferrate: Compound Stoichiometry, Infrared Spectroelectrochemistry, and Photoinduced Electron Transfer. **J. Phys. Chem. B** 106, 3612-3621 (2002). <https://doi.org/10.1021/jp013991r>
85. Berrettoni, M. et al. Synthesis and characterization of nanostructured cobalt hexacyanoferrate. **J. Phys. Chem. C** 114, 6401-6407 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp100367p>
86. Chen, W., Tang, J. & Xia, X. H. Composition and shape control in the construction of functional nickel hexacyanoferrate nanointerfaces. **J. Phys. Chem. C** 113, 21577-21581 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp908112u>

87. Zhang, X. et al. Copper hexacyanoferrate as ultra-high rate host for aqueous ammonium ion storage. **Chem. Eng. J.** 421, 127767 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127767>
88. Baioni, A. P., Vidotti, M., Fiorito, P. A. & Córdoba de Torresi, S. I. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: A versatile tool for biosensors. **J. Electroanal. Chem.** 622, 219-224 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.06.009>
89. Vo, V. et al. Synthesis and characterization of Co-Fe Prussian blue nanoparticles within MCM-41. **Mater. Res. Bull.** 44, 78-81 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.033>
90. Xia, W., Mahmood, A., Zou, R. & Xu, Q. Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. **Energy Environ. Sci.** 8, 1837-1866 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5EE00762C>
91. Schandl, H. et al. Decoupling global environmental pressure and economic growth: scenarios for energy use, materials use and carbon emissions. **J. Clean. Prod.** 132, 45-56 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.100>
92. Kanemoto, K., Moran, D. & Hertwich, E. G. Mapping the Carbon Footprint of Nations. **Environ. Sci. Technol.** 50, 10512-10517 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03227>
93. Gonçalves, J. M. et al. Multifunctional spinel MnCo₂O₄ based materials for energy storage and conversion: a review on emerging trends, recent developments and future perspectives. **J. Mater. Chem. A** 9, 3095-3124 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0TA11129E>
94. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.** 41, 797-828 (2012). <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
95. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **Adv. Mater.** 30, 1800561 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>

96. Cao, D. et al. Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations. **Matter** 3, 57-94 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.03.015>
97. Birkel, C. R., Roberts, M. R., McTurk, E., Bruce, P. G. & Howey, D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells. **J. Power Sources** 341, 373-386 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>
98. Huggins, R. A. Advanced batteries: Materials science aspects. **Adv. Batter. Mater. Sci. Asp.** 1-474 (2009). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76424-5>
99. Sood, A. et al. Electrochemical ion insertion from the atomic to the device scale. **Nat. Rev. Mater.** 2021 69 6, 847-867 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00314-y>
100. Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D. & Aurbach, D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. **Mater. Today** 17, 110-121 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.014>
101. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature** 414, 359-367 (2001). <https://doi.org/10.1038/35104644>
102. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. **Mater. Today** 19, 109-123 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>
103. Braun, P. V., Cho, J., Pikul, J. H., King, W. P. & Zhang, H. High power rechargeable batteries. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.** 16, 186-198 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>
104. Deng, Z., Mo, Y. & Ong, S. P. Computational studies of solid-state alkali conduction in rechargeable alkali-ion batteries. **NPG Asia Mater.** 2016 83 8, e254-e254 (2016). <https://doi.org/10.1038/am.2016.7>
105. Xie, B. et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. **Coord. Chem. Rev.** 460, 214478 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214478>

106. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nat. Commun.** 11, 1-9 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
107. Chen, J. et al. Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion. **Energy Storage Mater.** 25, 585-612 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.024>
108. Shen, L. et al. High-stability monoclinic nickel hexacyanoferrate cathode materials for ultrafast aqueous sodium ion battery. **Chem. Eng. J.** 388, 124228 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124228>
109. Yuan, Y. et al. Intercalation Pseudocapacitive Nanoscale Nickel Hexacyanoferrate@Carbon Nanotubes as a High-Rate Cathode Material for Aqueous Sodium-Ion Battery. **ACS Sustain. Chem. Eng.** 8, 3655-3663 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06588>
110. Jiang, P. et al. Polyethylene Glycol-Na⁺ Interface of Vanadium Hexacyanoferrate Cathode for Highly Stable Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Battery. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 11, 28762-28768 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04849>
111. He, B. et al. Conversion Synthesis of Self-Standing Potassium Zinc Hexacyanoferrate Arrays as Cathodes for High-Voltage Flexible Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **Small** 15, 1905115 (2019). <https://doi.org/10.1002/sml.201905115>
112. Wang, B., Wang, X., Liang, C., Yan, M. & Jiang, Y. An All-Prussian-Blue-Based Aqueous Sodium-Ion Battery. **Chem. Electro. Chem.** 6, 4848-4853 (2019). <https://doi.org/10.1002/celec.201901223>
113. Choi, Y. M., Kim, J., Li, L. & Chun, S. E. Enhanced lifespan and rate capability of cobalt hexacyanoferrate in aqueous Na-ion batteries owing to particle size reduction. **J. Power Sources** 556, 232407 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232407>
114. Zhu, K., Li, Z., Jin, T. & Jiao, L. Low defects potassium cobalt hexacyanoferrate as a superior cathode for aqueous potassium ion batteries. **J. Mater. Chem. A** 8, 21103-21109 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0TA06979E>

115. Ren, W., Chen, X. & Zhao, C. Ultrafast Aqueous Potassium-Ion Batteries Cathode for Stable Intermittent Grid-Scale Energy Storage. **Adv. Energy Mater.** 8, 1801413 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201801413>
116. Liu, H. et al. Cobalt hexacyanoferrate enhanced by common ion effect for aqueous potassium-ion batteries. **Appl. Surf. Sci.** 604, 154654 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154654>
117. Xue, Y. et al. Decoration of nickel hexacyanoferrate nanocubes onto reduced graphene oxide sheets as high-performance cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. **J. Colloid Interface Sci.** 609, 297-306 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.014>
118. Cao, T. et al. Cubic Manganese Potassium Hexacyanoferrate Regulated by Controlling of the Water and Defects as a High-Capacity and Stable Cathode Material for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 13, 26924-26935 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c04129>
119. Ni, G. et al. Tuning the Electrochemical Stability of Zinc Hexacyanoferrate through Manganese Substitution for Aqueous Zinc-Ion Batteries. **ACS Appl. Energy Mater.** 4, 602-610 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02496>
120. Zhang, Y., Wang, Y., Lu, L., Sun, C. & Yu, D. Y. W. Vanadium hexacyanoferrate with two redox active sites as cathode material for aqueous Zn-ion batteries. **J. Power Sources** 484, 229263 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229263>
121. Chae, M. S. & Hong, S. T. Prototype System of Rocking-Chair Zn-Ion Battery Adopting Zinc Chevrel Phase Anode and Rhombohedral Zinc Hexacyanoferrate Cathode. **Batter.** Vol. 5, Page 3 5, 3 (2019). <https://doi.org/10.3390/batteries5010003>
122. Ru, Y., Zheng, S., Xue, H. & Pang, H. Potassium cobalt hexacyanoferrate nanocubic assemblies for high-performance aqueous aluminum ion batteries. **Chem. Eng. J.** 382, 122853 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122853>
123. Li, X., Wu, A., Gao, C., Li, Z. & Lee, S. W. Copper hexacyanoferrate as a long-life cathode for aqueous aluminum ion batteries. **Mater. Today Energy** 31, 101205 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101205>

124. Zhou, G., Li, F. & Cheng, H. M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. **Energy Environ. Sci.** 7, 1307-1338 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3EE43182G>
125. Seshan, K. **Handbook of Thin Film Deposition: Techniques, Processes, and Technologies**: Third Edition. Handb. Thin Film Depos. Tech. Process. Technol. Third Ed. 1-392 (2012) <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64359-2>
126. Rocha, D. P. et al. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors Actuators B Chem.** 269, 293-303 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.147>
127. Castro, S. V. F. et al. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Anal. Chim. Acta** 1035, 14-21 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>
128. Lopes, L. C., Husmann, S. & Zarbin, A. J. G. Chemically synthesized graphene as a precursor to Prussian blue-based nanocomposite: A multifunctional material for transparent aqueous K-ion battery or electrochromic device. **Electrochim. Acta** 345, 136199 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136199>
129. Zarbin, A. J. G. Liquid-liquid interfaces: a unique and advantageous environment to prepare and process thin films of complex materials. **Mater. Horizons** 8, 1409-1432 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0MH01676D>
130. Ratuszna, A., Juszczyk, S. & Matecki, G. Crystal structure of the three-dimensional magnetic network of type $\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$. **Powder Diffr.** 10, 300-305 (1995). <https://doi.org/10.1017/S0885715600015037>
131. Khristolyubov, D. O. et al. Ferromagnetism of the $\text{Me}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compounds, where $\text{Me}=\text{Ni}$ and Co . **J. Phys. Condens. Matter** 6, 5697 (1994). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/29/012>
132. Soomro, S. A., Gul, I. H., Naseer, H., Marwat, S. & Mujahid, M. Improved Performance of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanohybrid as an Anode Material for Lithium-ion

Batteries Prepared Via Facile One-step Method. **Curr. Nanosci.** 15, 420-429 (2018).
<https://doi.org/10.2174/1573413714666181115122016>

133. Toby, B. H. & IUCr. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS.** *urn:issn:0021-8898* 34, 210-213 (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>

134. Mccusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. & Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. **J. Appl. Crystallogr.** 32, 36-50 (1999).
<https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>

135. Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** Handb. Vib. Spectrosc. (2006)
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>

136. Gerber, S. J. & Erasmus, E. Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study. **Mater. Chem. Phys.** 203, 73-81 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.029>

137. Yang, J., Luo, X., Yan, T. & Lin, X. Recovery of cesium from saline lake brine with potassium cobalt hexacyanoferrate-modified chrome-tanned leather scrap adsorbent. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 537, 268-280 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.015>

138. Krishnamoorthy, K. et al. A High-Energy Aqueous Sodium-Ion Capacitor with Nickel Hexacyanoferrate and Graphene Electrodes. **Chem. Electro. Chem.** 4, 3302-3308 (2017). <https://doi.org/10.1002/celec.201700690>

139. Brown, S. D. M. et al. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. **Phys. Rev. B** 63, 155414 (2001).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155414>

140. Jorio, A. & Saito, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **J. Appl. Phys.** 129, 021102 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0030809>

141. Steen, W. A., Jeerage, K. M. & Schwartz, D. T. Raman Spectroscopy of Redox Activity in Cathodically Electrodeposited Nickel Hexacyanoferrate Thin Films. **Appl. Spectrosc.** 56, 1021-1029 (2016). <https://doi.org/10.1366/000370202760249756>

142. Lee, H. W., Pasta, M., Wang, R. Y., Ruffo, R. & Cui, Y. Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrate electrodes. **Faraday Discuss.** 176, 69-81 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4FD00147H>
143. Chen, R. et al. Selective removal of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate nanofilms in an electrochemical system. **Electrochim. Acta** 87, 119-125 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.124>
144. Giorgetti, M., Guadagnini, L., Tonelli, D., Minicucci, M. & Aquilanti, G. Structural characterization of electrodeposited copper hexacyanoferrate films by using a spectroscopic multi-technique approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 14, 5527-5537 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2cp24109a>
145. Makowski, O., Stroka, J., Kulesza, P. J., Malik, M. A. & Galus, Z. Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites. **J. Electroanal. Chem.** 532, 157-164 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00965-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00965-8)
146. Liu, S., Pan, G. L., Li, G. R. & Gao, X. P. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries. **J. Mater. Chem. A** 3, 959-962 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4TA04644G>
147. Lu, K., Song, B., Zhang, J. & Ma, H. A rechargeable Na-Zn hybrid aqueous battery fabricated with nickel hexacyanoferrate and nanostructured zinc. **J. Power Sources** 321, 257-263 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.003>
148. Qiu, S., Xu, Y., Wu, X. & Ji, X. Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries. **Electrochem. Energy Rev.** 2021 52 5, 242-262 (2021). <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00088-x>
149. Bin, D. et al. Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **Adv. Energy Mater.** 8, 1703008 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201703008>
150. Chao, D. et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications. **Sci. Adv.** 6, (2020). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba4098>

151. Niu, C. et al. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles. **Nature Energy** 47 4, 551-559 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0390-6>