

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA

RODRIGO MARTINS ALVES

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE COMPÓSITO DO TIPO ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO E HEXACIANOFERRATO DE LANTÂNIO VISANDO A APLICAÇÃO EM  
SUPERCAPACITORES

Uberlândia

2024

RODRIGO MARTINS ALVES

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE COMPÓSITO DO TIPO ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO COM HEXACIANOFERRATO DE LANTÂNIO VISANDO A APLICAÇÃO  
EM SUPERCAPACITORES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia como requisito parcial  
para a obtenção do título de licenciado em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Uberlândia

2024

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

A474 2024	<p>Alves, Rodrigo Martins, 1996- SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE COMPÓSITO DO TIPO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E HEXACIANO FERRATO DE LANTÂNIO VISANDO A APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES [recurso eletrônico] / Rodrigo Martins Alves. - 2024.</p> <p>Orientador: Edson Nossol. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



### ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química licenciatura Noturno				
Defesa de:	GQL042 - Trabalho de Conclusão de Curso				
Data:	07/11/2024	Hora de início:	14:03	Hora de encerramento:	15:54
Matrícula do Discente:	11711QMI220				
Nome do Discente:	Rodrigo Martins Alves				
Título do Trabalho:	Síntese eletroquímica de compósito do tipo óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato de lantânio visando a aplicação em supercapacitores.				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se de modo online pelo link: [https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting\\_NjVIZDk1ZjEtYjU1MS00MTdlLWJiN2UtYTFmODAxNmNiZGVh%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22b5fd40c0-d90d-4348-8474-18461fc9d26c%22%7d](https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_NjVIZDk1ZjEtYjU1MS00MTdlLWJiN2UtYTFmODAxNmNiZGVh%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22b5fd40c0-d90d-4348-8474-18461fc9d26c%22%7d), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Química Licenciatura Noturno, assim composta: Professores: Prof. Dr. Edson Nossol (IQUFU) orientador do candidato; Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci (IQUFU) e Dra. Raquel Gomes da Rocha (IQUFU).

Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, Dr. Prof. Dr. Edson Nossol, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), 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 curso.

A seguir o(a) 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(a) Nota [92] (Somente números inteiros)

OU

Aprovado(a) sem nota.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/11/2024, às 16:01, 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 07/11/2024, às 16:02, 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 **Raquel Gomes da Rocha, Usuário Externo**, em 07/11/2024, às 16:58, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5828326** e o código CRC **7DCF3209**.

**Referência:** Processo nº 23117.071268/2024-08

SEI nº 5828326

Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão e minha namorada pelo apoio, carinho e suporte no desenvolvimento deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor e amigo Edson Nossol pelo incentivo, motivação e orientação nesta caminhada acadêmica.

Agradeço aos amigos e colegas de laboratório, pela ajuda com a pesquisa, momentos e felizes e muitas risadas.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa concedida durante o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço também a todos que desejaram o meu sucesso e torceram para minha felicidade.

“Saruman acredita que apenas um grande poder pode manter o mal sob controle, mas não é o que descobri. Descobri que são as pequenas coisas, as tarefas diárias de pessoas comuns que mantêm o mal afastado, simples ações de bondade e amor.”

(Tolkien, 1937)

## RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado, em uma única etapa, um filme fino de um nanocompósito do tipo óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de lantânio (OGr/LaHCF) sobre um eletrodo de carbono vítreo (CV) e, posteriormente, foi realizada a avaliação quanto ao seu desempenho como material catódico em dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitor. A síntese do compósito foi realizada a partir da eletrorredução de uma dispersão aquosa de óxido de grafeno (OG)  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , contendo  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de ferricianeto de potássio  $\text{K}_3[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$  e  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrato de lantânio hexahidratado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , utilizando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio (KCl) como eletrólito de suporte. O filme foi caracterizado através de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, e verificou-se que no valor de  $\text{pH} = 2$ , apresentou o maior acúmulo de carga e um perfil pseudocapacitivo do material. A microscopia eletrônica de varredura mostra a existência do filme de OGr/LaHCF, onde foi possível identificar as partículas de LaHCF recobertas pelas folhas de OGr. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia confirmou a presença de todos os elementos esperados na formação do nanocompósito. Na espectroscopia Raman observou-se as bandas D e G referentes aos materiais carbonáceos, bem como a presença do modo vibracional associado a ligação tripla do grupo ciano. A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier apresentou resultados que corroboram com os observados na espectroscopia Raman. A avaliação da capacitância específica foi realizada com sucesso, obtendo-se valores de 81 e  $62 \text{ F g}^{-1}$  sob densidades de corrente de 0,5 e  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, os testes de carga e descarga apresentaram uma eficiência coulômbica de 93,37%, demonstrando que o nanocompósito tem uma boa propensão para ser utilizado em supercapacitores.

**Palavras-chave:** supercapacitores; hexacianoferrato de lantânio; óxido de grafeno reduzido.

## ABSTRACT

Reduced graphene oxide and lanthanum hexacyanoferrate (rGO/LaHCF) nanocomposite thin film was synthesized in a single step on a glassy carbon electrode (GCE), and subsequently, its performance as a cathodic material in energy storage devices, such as supercapacitors, was evaluated. The synthesis was carried out through the electroreduction of an aqueous dispersion of graphene oxide (GO) at  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ , containing  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  potassium ferricyanide  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  lanthanum nitrate hexahydrate  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , using  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  potassium chloride (KCl) as the supporting electrolyte. The film was characterized by electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, where it was observed that at  $\text{pH} = 2$ , the material exhibited the highest charge accumulation and a pseudocapacitive profile. Scanning electron microscopy revealed the presence of the rGO/LaHCF film, where LaHCF particles coated with rGO sheets could be identified. Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of all expected elements in the formation of the nanocomposite. Raman spectroscopy showed the typical D and G bands of carbonaceous materials, as well as the signal corresponding to the vibrational mode associated with the triple bond of the cyanide group. Fourier transform infrared spectroscopy results corroborated those observed in Raman spectroscopy. The specific capacitance was successfully evaluated, yielding values of 81 and  $62 \text{ F g}^{-1}$  under current densities of 0.5 and  $1.0 \text{ A g}^{-1}$ , respectively. Additionally, the charge-discharge tests presented a coulombic efficiency of 93.37%, demonstrating that the nanocomposite has good potential for use in supercapacitors.

**Keywords:** Supercapacitors; lanthanum hexacyanoferrate; reduced graphene oxide.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Estruturas do azul da Prússia “insolúvel” e “solúvel”..	17
<b>Figura 2:</b> Desenho estereoscópico do $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com três moléculas de água coordenadas..	18
<b>Figura 3:</b> (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.....	19
<b>Figura 4:</b> (a) Estrutura do OG (b) estrutura do OGr. ....	20
<b>Figura 5:</b> Abordagens top-down e bottom-up na produção de grafeno.....	21
<b>Figure 6:</b> Esquema dos métodos de oxidação e redução química para preparação do OGr a partir do grafite. ....	22
<b>Figura 7:</b> Esquema ilustrativo do método eletroquímico de obtenção do OGr..	23
<b>Figura 8:</b> Esquema da síntese em uma única etapa do filme de OGrLaHCF. ....	29
<b>Figura 9:</b> Voltamograma da síntese do OGrLaHCF a partir de uma dispersão aquosa contendo 1,0 mg mL <sup>-1</sup> de Ogr, 2,0 mmol L <sup>-1</sup> de nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 2,0 mmol L <sup>-1</sup> de $\text{K}_3[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$ e 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KCl, potencial de 0,8 a -1,5V por 10 ciclos à 100 mV s <sup>-1</sup> . ...	30
<b>Figura 10:</b> Espectros Raman dos materiais produzidos ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). ....	31
<b>Figura 11:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de OGr (a-b), LaHCF (c-d) e OGrLaHCF (e-f).....	35
<b>Figura 12:</b> Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de OGr. ....	36
<b>Figure 13:</b> Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de LaHCF. ....	37
<b>Figura 14:</b> Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de OGrLaHCF. ....	38
<b>Figura 15:</b> Espectros na região do infravermelho dos materiais produzidos.....	33
<b>Figura 16:</b> Teste de estabilidade eletroquímica para o filme de OGrLaHCF, com velocidade de varredura de 100 mV. s <sup>-1</sup> , utilizando eletrólito suporte de KCl 0,1 Mol . L <sup>-1</sup> e com valores de pH = 2,0; 4,5; 7,0; e 9,0.....	39
<b>Figura 17:</b> (a) Curvas de carga e descarga do OGrLaHCF sob $j = 5,2, 1,0, 0,75, 0,5, 0,2$ e 0,1 A g <sup>-1</sup> em 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl (pH = 2,0). (b). Gráfico de capacitância específica para diferentes valores de j.....	40
<b>Figure 18:</b> Capacidade de retenção por 500 ciclos de CDG.....	41

## SUMÁRIO

1.	Introdução .....	15
1.1.	Problemática .....	15
1.2.	Azul da Prússia e seus análogos .....	16
1.3.	Grafeno e seus derivados .....	19
1.4.	Compósitos de óxido de grafeno reduzido e análogos do azul da Prússia. ....	24
2.	Objetivos.....	26
2.1.	Objetivos específicos: .....	26
3.	Parte experimental .....	27
3.1.	Instrumentação .....	27
3.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura.....	27
3.1.2.	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	27
3.1.3.	Espectroscopia Raman.....	27
3.1.4.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	27
3.2.	Medidas eletroquímicas .....	27
3.3.	Preparação dos materiais .....	28
4.	Resultados e discussões .....	29
4.1.	Preparação dos materiais .....	29
4.2.	Caracterizações .....	30
4.2.1.	Espectroscopia Raman.....	30
4.2.2.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	32
4.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	34
4.2.4.	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	36
4.3.	Medidas eletroquímicas .....	38

4.3.1. Teste de estabilidade em diferentes valores de pH.....	38
4.3.2. Avaliação da capacitância específica.....	39
4.3.3. Avaliação da capacidade de retenção e eficiência coulômbica .....	40
5. Conclusão .....	41
6. Referências .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Problemática

O aumento da população mundial traz consigo uma série de consequências, dentre elas a escassez de recursos hídricos e energéticos.<sup>1</sup> Entre os anos 1990 e 2000, o consumo de energia no Brasil aumentou em 49%, enquanto a capacidade das instalações foi ampliada em apenas 35%.<sup>2</sup> Portanto, faz-se necessário não só a pesquisa para o desenvolvimento de novos meios de produção de energia, mas também em dispositivos que armazenem e disponibilizem essa energia de forma mais eficiente.<sup>3</sup> No cenário socioeconômico atual, a maior parte do consumo energético é baseada em fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis, uma vez que sua queima resulta em gases estufa como o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Fontes renováveis de energia, como a solar, a hídrica e a eólica, têm se apresentado como alternativas mais amigáveis ao meio ambiente em relação ao uso de combustíveis fósseis. Contudo, o uso de tecnologias para o armazenamento dessa energia é parte essencial para um funcionamento adequado de sistemas de energia renováveis.<sup>4</sup>

Os capacitores, assim como as baterias, são uma classe de dispositivos amplamente utilizados no processo de armazenamento de energia. Eles são constituídos de duas placas paralelas (eletrodos) polarizados em um sistema eletrolítico e separados por um material dielétrico (isolante). Os capacitores eletroquímicos podem ser carregados através da inserção de carga elétrica, o que faz com que as superfícies dos eletrodos fiquem eletricamente polarizadas. Isso gera uma força eletrostática que atrai íons de carga oposta, formando uma dupla camada elétrica que remete aos capacitores físicos. Com os dois eletrodos carregados, o capacitor funciona como uma fonte que fornece uma corrente voltaica que vai fluir até o balanço de cargas ser atingido. Diferente das baterias onde a corrente gerada é derivada de reações químicas de oxidação e redução, o capacitor eletroquímico armazena energia elétrica apenas pela formação eletrostática da dupla camada elétrica.<sup>4,5</sup> A natureza desses fenômenos de transferência de carga dependem das propriedades que derivam das estruturas dos materiais envolvidos no processo. Nanoestruturas de carbono têm sido abundantemente aplicados como componentes de dispositivos armazenadores de energia, principalmente devido às suas notáveis condutividade elétrica e área superficial.

De uma forma geral, as baterias apresentam um comportamento de corrente predominantemente faradaica, possuem alta densidade energética e baixa densidade de potência. Enquanto os capacitores, possuem baixa densidade energética e uma alta densidade de potência.<sup>6</sup> Os supercapacitores podem se distinguir por possuírem uma densidade de energia

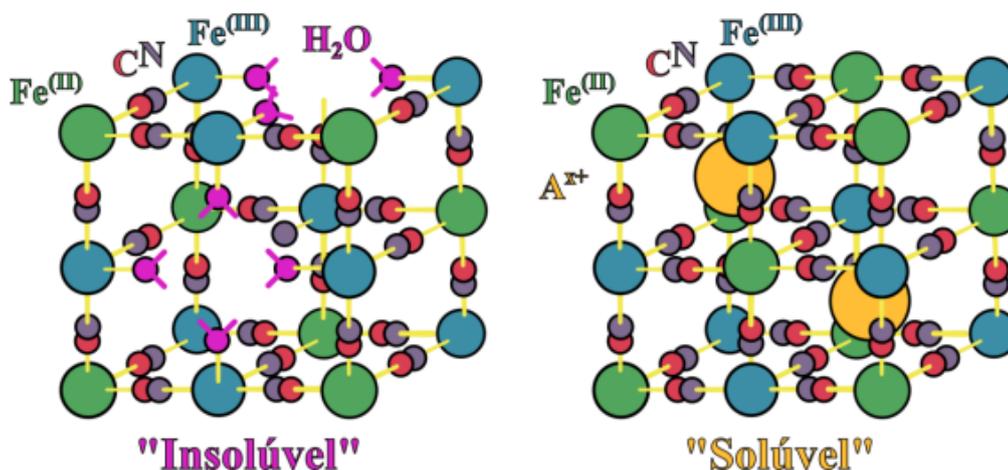
maior em relação aos capacitores convencionais, bem como valores elevados de capacidade e uma excelente estabilidade de ciclos. Eles podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de armazenamento de carga e divididos em duas classes: capacitores eletroquímicos de dupla-camada e pseudocapacitores.<sup>7</sup> Nos capacitores eletroquímicos de dupla-camada, o comportamento eletroquímico ocorre através de um processo não faradaico onde o armazenamento de cargas se dá na interface eletrodo/eletrólito, estabelecendo uma dupla-camada eletroquímica. Já nos pseudocapacitores, o comportamento eletroquímico em termos de corrente não é totalmente capacitivo nem inteiramente faradaico. Esses eletrodos são caracterizados por reações de oxidação e redução que ocorrem de maneira rápida e reversível, envolvendo tanto processos de intercalação quanto a movimentação de íons na superfície. As curvas de voltametria cíclica exibem um perfil quase retangular, enquanto as curvas de carga-descarga galvanostática apresentam um comportamento próximo ao linear.<sup>8</sup>

A utilização de materiais carbonáceos, como o grafeno, vem sendo abundantemente empregados em dispositivos armazenadores de energia, como as baterias e os supercapacitores, devido à propriedades eletroquímicas destacáveis, como elevada capacidade de retenção de carga e cinética de transferência de carga facilitada.<sup>4</sup> Assim como o grafeno e outras nanoestruturas de carbono, o azul da Prússia e seus análogos também têm sido empregados como componentes de dispositivos armazenadores de energia. Dada a sua estrutura cúbica de face centrada com interstícios, ele permite uma alta taxa de capacidade de condução de íons, tornando-os promissores candidatos na utilização destes dispositivos.<sup>5</sup>

## 1.2. Azul da Prússia e seus análogos

O hexacianoferrato de ferro, mais conhecido como azul da Prússia (AP), possui fórmula geral  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ , com o átomo de ferro(III) coordenado com o átomo de nitrogênio e o átomo de ferro(II) coordenado com o átomo de carbono, gerando uma estrutura cúbica de face centrada.<sup>9</sup> Originalmente ele foi produzido no início do século XVIII como pigmento, e foi muito utilizado em pinturas e obras de arte devido ao seu tom azul característico bastante intenso. Ele pode ser classificado em dois tipos de estruturas, a “insolúvel” que possui fórmula química  $(\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  ( $x = 14 - 16$ ), e a “solúvel”, que tem a fórmula molecular  $A(\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O})$  ( $x = 1 - 5$ ), onde A pode ser representado por cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos. A diferença de nomenclatura se dá pela capacidade do AP “solúvel” formar suspensões coloidais aquosas com maior facilidade e estabilidade, visto que ambas são praticamente insolúveis apresentando um produto de solubilidade aquosa na ordem de  $10^{-41}$ .<sup>10</sup>

**Figura 1:** Estruturas do azul da Prússia “insolúvel” e “solúvel”.

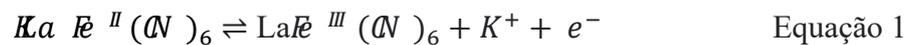


Fonte: Reproduzido de Borges.<sup>11</sup>

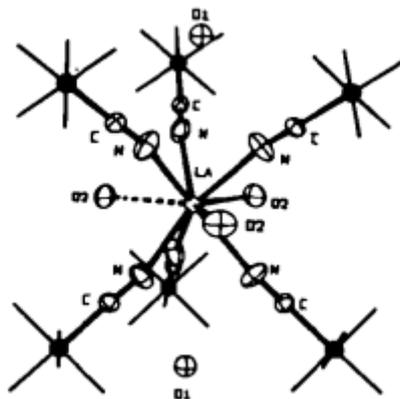
O AP tem um arranjo estrutural que permite a substituição dos sítios de ferro por outros metais de transição, gerando compostos que têm estruturas semelhantes, mas que possuem composições diferentes. Conhecidos como análogos do azul da Prússia (AAP), os hexacianoferratos metálicos (MHCF) possuem propriedades controláveis de acordo com sua composição e estrutura, podendo apresentar arranjos romboédricos e monocínicos além dos cúbicos. Existem diversas possibilidades de novas composições a partir da substituição do sítio de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na estrutura do azul da Prússia. Isso permite uma variabilidade nas propriedades desses materiais, fazendo com que o campo de atuação dos PBA tenha inúmeras aplicações.<sup>12</sup>

A composição e a organização atômica dos compostos de MHCF são diretamente influenciadas pelos métodos de preparação utilizados. Normalmente, o produto é obtido através da reação entre um sal de ferri/ferrocianeto e um sal do metal precursor em meio aquoso, resultando em uma rápida precipitação devido à sua insolubilidade. No entanto, vários métodos são aplicados para controlar a formação e o crescimento das partículas dessas espécies, permitindo, assim, a obtenção de diferentes características e propriedades. Dentre as principais rotas de preparação encontram-se a: coprecipitação,<sup>13</sup> microemulsão,<sup>14</sup> sonoquímica,<sup>15</sup> hidrotérmica<sup>16</sup> e eletroquímica.<sup>17</sup> Esse último método destaca-se pela capacidade de controlar alguns parâmetros de síntese, como a velocidade de varredura e a faixa de potencial a ser aplicada, resultando em materiais com diferentes aspectos. Além da acomodação direta do material em um substrato e pela eliminação de etapas como a purificação ou separação. A variedade de materiais análogos que podem ser preparados por este método é extensa, com exemplos na literatura incluindo hexacianoferratos de  $\text{Fe}$ ,<sup>18</sup>  $\text{Ru}$ ,<sup>19</sup>  $\text{Ag}$  e  $\text{Cu}$ ,<sup>20</sup>  $\text{Co}$ ,<sup>21</sup> dentre outros.

Neste trabalho, o análogo de azul da Prússia empregado foi o hexacianoferrato de lantânio. Utilizando análise de raios X de monocristais, Bailey Williams e Milligan (1973) confirmaram a fórmula do composto como sendo  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{22}$  e que havia a presença de moléculas de água coordenadas e não coordenadas na estrutura. Onde apenas três moléculas de água coordenavam-se ligando ao íon de lantânio e duas moléculas de água não coordenadas exerciam a função de preencher os interstícios na estrutura, resultando numa estrutura onde os sítios metálicos estão coordenados octaédricamente por grupos ciano, conforme mostra a Figura 2. A atividade eletroquímica do material de interesse advém da capacidade dos sítio de ferro oxidarem e reduzirem, acompanhados da intercalação de cátions de metais alcalinos conservando a integridade estrutural. Esse processo é representado pela reação química demonstrada na equação 1.<sup>23</sup>



**Figura 2:** Desenho estereoscópico do  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com três moléculas de água coordenadas.



Fonte: Reproduzido de Mullica *et al.*<sup>22</sup>

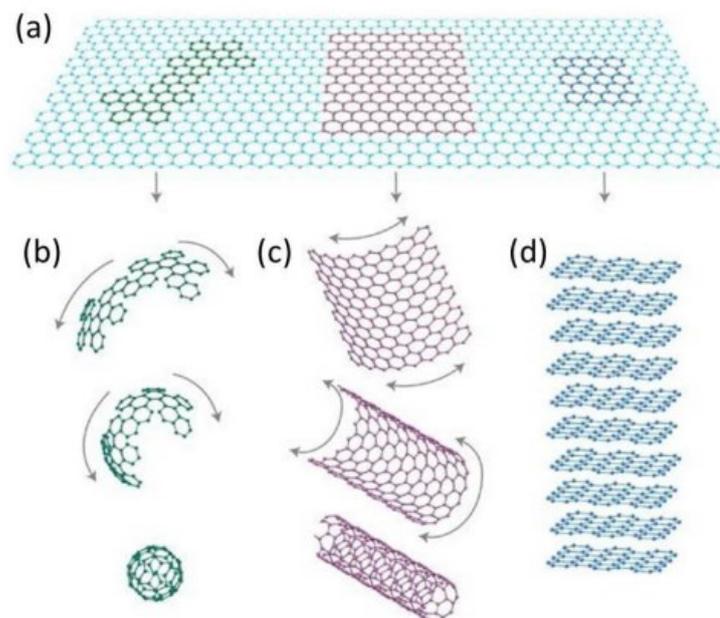
Apesar do azul da Prússia e seus análogos possuírem um campo de aplicação bem extenso, eles enfrentam algumas desvantagens, como a baixa condutividade e instabilidade em meios neutro e alcalino. Esta última limitação é causada pela precipitação de hidróxido de ferro devido à presença de íons hidroxila. No entanto, ambos os problemas podem ser amenizados combinando esses compostos com materiais de suporte que lhes conferem propriedades capazes de superar essas adversidades. A formação de compósitos desses compostos com nanomateriais carbonáceos têm se mostrado uma solução eficaz,<sup>24,25</sup> pois suas grandes áreas superficiais e notável condutividade elétrica proporcionam suporte para as partículas de MHCF, que se

formam de maneira mais regular e homogênea. Isso promove o contato indireto entre as unidades dos compostos, melhorando sua condutividade e facilitando a transferência de elétrons, o que favorece o mecanismo cinético de reações eletroquímicas.

### 1.3. Grafeno e seus derivados

O grafeno é um material que tem sido estudado há mais de 40 anos devido à sua ampla gama de propriedades e aplicações.<sup>26</sup> Dentre suas propriedades físicas destacam-se a elevada área superficial teórica, podendo chegar à  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para uma folha monoatômica de grafeno,<sup>27</sup> uma mobilidade elétrica a temperatura ambiente de  $250.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>28,29</sup> e possui também uma alta condutividade térmica de  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,<sup>30</sup> dentre outras. O grafeno é um alótropo do carbono que foi isolado pela primeira vez na forma de monocamada por Geim e Novoselov.<sup>31</sup> Sua estrutura apresenta átomos de carbono com hibridização do tipo  $\text{sp}^2$  formando uma camada de átomos única arranjada em forma de “colmeia”, onde as ligações carbono-carbono medem aproximadamente  $0,142 \text{ nm}$ .<sup>32</sup> Essa rede de átomos de carbono  $\text{sp}^2$  bidimensional do grafeno também está presente em outros alótropos do carbono, como o grafite, fulereno e nanotubos de carbono,<sup>33</sup> como é mostrado na Figura 3:

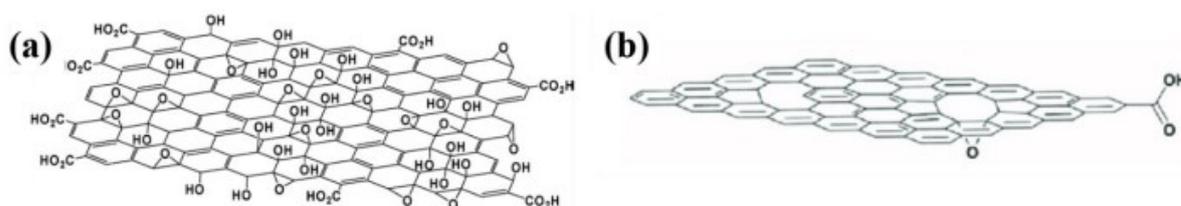
**Figura 3.** (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.



Um dos derivados do grafeno que tem ganhado destaque na comunidade científica é o óxido de grafeno (OG). Assim como o grafeno, ele é formado por uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, conforme é apresentado na Figura 4. No entanto, o óxido de grafeno se distingue pela presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da estrutura. Ele foi desenvolvido como uma alternativa para produção em larga escala de um material similar ao grafeno por uma via mais rentável e acessível, visto que ele pode ser convertido para o óxido de grafeno reduzido por meio de métodos de redução, como as vias química, eletroquímica e o tratamento térmico.<sup>35</sup> Estudos empregando ressonância magnética nuclear de carbono-13 forneceram informações sobre a distribuição dos grupos funcionais,<sup>36</sup> indicando que a superfície da folha de OG é adornada por hidroxilas, epóxidos e diversos agrupamentos carbonílicos. Esses grupos funcionais fornecem sítios reativos que são propícios para promover reações de modificações do OG, como adição de outros grupos funcionais em sua superfície.

Contudo, devido à perturbação da estrutura eletrônica conjugada em virtude da presença desses grupos, o OG apresenta em partes, propriedades similares as de um isolante elétrico, associadas à ocorrência de defeitos e desordens em sua estrutura.<sup>37</sup> A redução química ou eletroquímica desse material surge como uma forma de aumentar a condutividade elétrica do OG, de modo a sintetizar o óxido de grafeno reduzido (OGr) e restaurar parcialmente suas propriedades elétricas.<sup>38</sup> Essa configuração apresenta propriedades elétricas superiores quando comparadas as do OG e possui baixa solubilidade em meio aquoso. É considerado o material mais próximo do grafeno de monocamada que pode ser sintetizado com um alto rendimento. Devido às características similares ao grafeno, o OGr também tem sido empregado com diversas finalidades, o que também inclui dispositivos armazenadores de energia.<sup>39</sup>

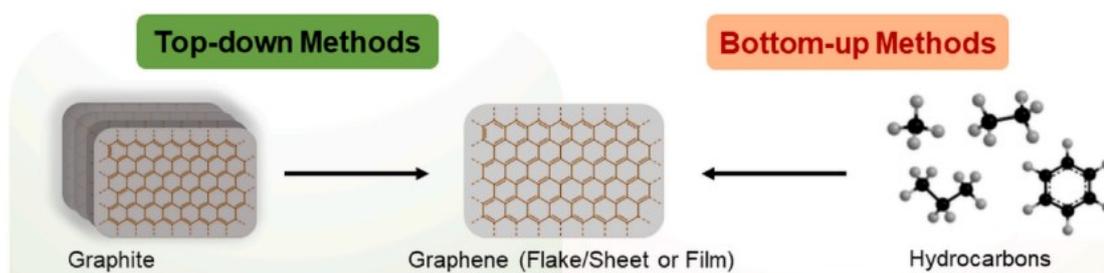
**Figura 4:** Estrutura do OG (a) e estrutura do OGr (b).



Fonte: Reproduzido de Dreyer *et al.*<sup>40</sup> e Yin *et al.*<sup>41</sup>

De modo geral, a produção de grafeno pode ser classificada em duas vias distintas: as abordagens *top-down* e *bottom-up*. Na *top-down*, as camadas de grafite são esfoliadas para produzir folhas individuais de grafeno, enquanto na abordagem *bottom-up*, o grafeno é sintetizado a partir de espécies químicas simples que contêm carbono, conforme representado na Figura 5.<sup>42</sup>

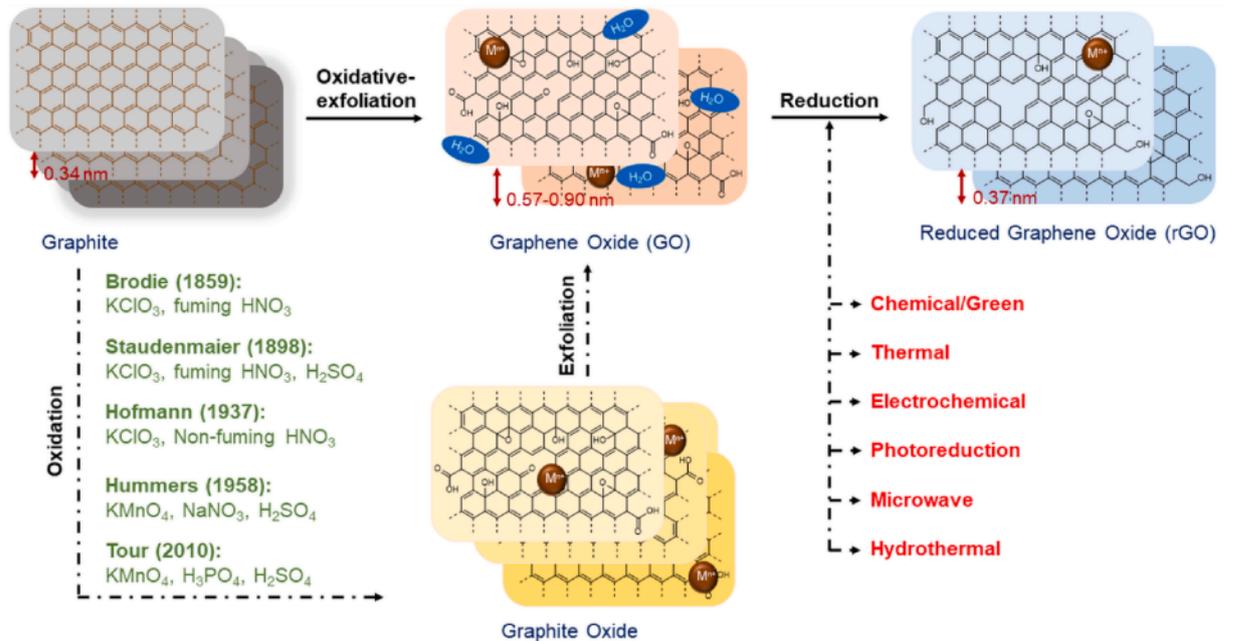
**Figura 5:** Abordagens *top-down* e *bottom-up* na produção de grafeno.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*<sup>43</sup>

A oxidação e redução química do grafite – exemplo de método *top-down* – é um dos métodos que mais tem ganhado destaque devido à sua alta rentabilidade e escalabilidade para produção industrial. Nessa abordagem, durante a oxidação, os grupos oxigenados são inseridos ao longo da estrutura do carbono de modo a romper as interações de Van der Waals que mantêm as folhas do grafite unidas. Vários métodos foram desenvolvidos para promover a oxidação do grafite, com formação do óxido de grafite. E posterior formação do OG, que é um material amplamente utilizado para a síntese de grafeno via redução química por meio de diversos agentes redutores. Dentre as principais rotas para a oxidação do grafite, destacam-se os métodos de Brodie, Staudenmaier, Hofmann, Hummers e Tour,<sup>43,44</sup> conforme mostra a Figura 6:

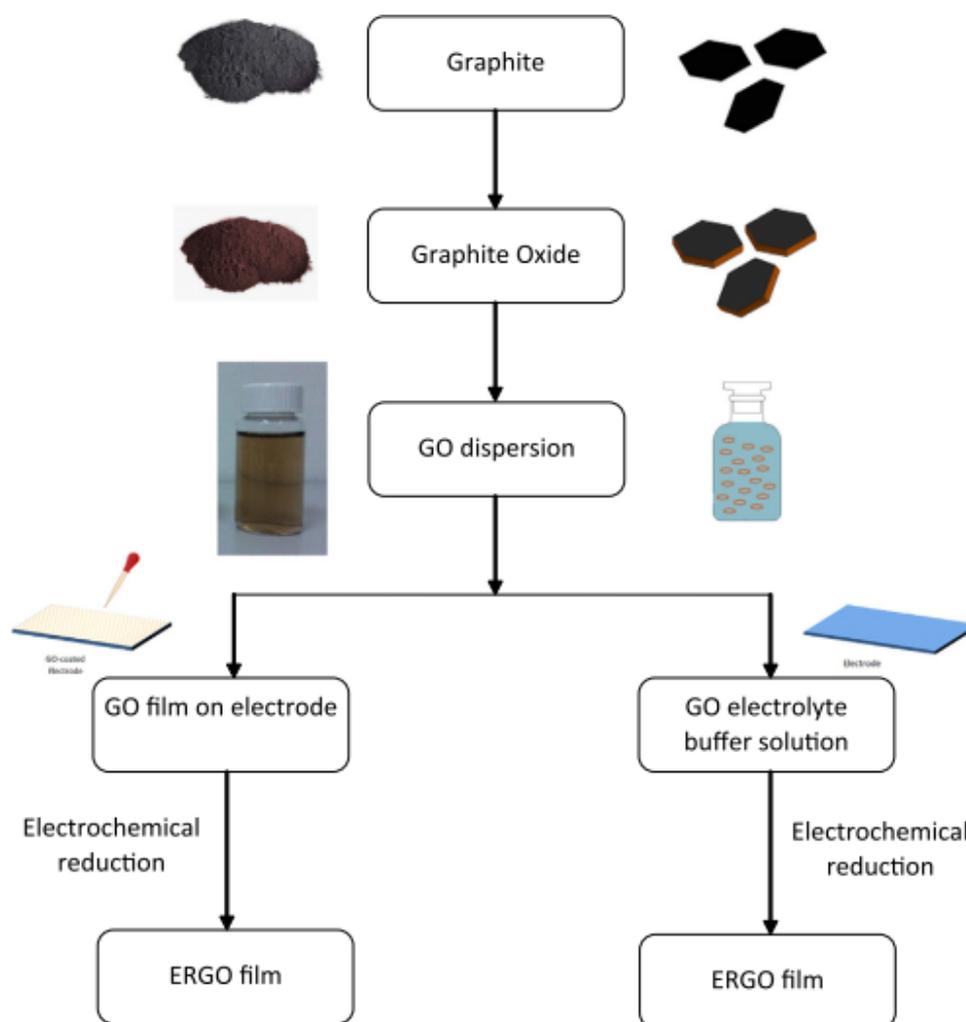
**Figura 6:** Esquema dos métodos de oxidação e redução química para preparação do OGr a partir do grafite.



Fonte: Adaptado de Neeraj et al.<sup>43</sup>

A presença dos grupos funcionais oxigenados na rede de átomos de carbonos hibridizados em  $\text{sp}^2$  torna o OG um material mais hidrofílico e reativo se comparado ao OGr e ao grafeno, porém compromete a condutividade elétrica desejada para as folhas de grafeno ideal.<sup>45</sup> Para reestabelecer as ligações  $\pi$  conjugadas, faz-se necessário um tratamento de desoxigenação do OG, com a finalidade de restaurar as propriedades condutivas do grafeno.<sup>46</sup> Contudo, não é esperado que o material de grafeno resultante apresente as mesmas propriedades elétricas que o grafeno de monocamada, devido à presença de defeitos na estrutura e grupos funcionais remanescentes.<sup>47</sup> A desoxigenação do OG pode ser obtida por vias de reduções eletroquímicas. Geralmente essa redução pode ser feita por duas rotas eletroquímicas, as abordagens em uma e duas etapas, conforme mostra a Figura 7.

**Figura 7:** Esquema ilustrativo do método eletroquímico de obtenção do OGr.



Fonte: Reproduzido de Toh *et al.*<sup>48</sup>

Na abordagem de etapa única utiliza-se uma solução coloidal contendo folhas de OG na presença de eletrólito-suporte, as folhas são reduzidas diretamente para produzir filmes finos de OGr na superfície de um eletrodo. Podendo ser realizada por meio de voltametria cíclica,<sup>49</sup> voltametria de varredura linear ou com a aplicação de um potencial constante.<sup>50</sup> Em uma célula eletroquímica de três eletrodos, a redução acontece quando as folhas de OG próximas ao eletrodo recebem elétrons, carregando as frações de OG que ao serem reduzidos, se tornam insolúveis e passam a aderir a superfície do eletrodo.<sup>51</sup> Essa diferença de solubilidade é o que permite a separação entre o OG na solução eletrolítica com as folhas de OGr eletrodepositadas na superfície do eletrodo.<sup>51</sup> De acordo com Guo *et al.*,<sup>52</sup> a redução do OG é favorecida com potenciais negativos, onde os grupos funcionais carbonila (C=O) presentes no OG são convertidos num potencial de -1,3 V. Enquanto os grupos O-H e C-O-C só conseguem ser

reduzidos em um potencial mais negativo, por volta de -1,5 V. Contudo, potenciais mais negativos que -1,5 V podem ser prejudiciais ao processo, visto que isso pode levar a geração de bolhas de hidrogênio, devido à redução da água.

Já pela abordagem de duas etapas um filme fino de OG é usado como substrato para favorecer o processo de redução do OGr na superfície do eletrodo. Existem várias técnicas para realizar a deposição das folhas de OG na superfície do eletrodo, como o *drop-casting*<sup>53</sup> *dip-coating*,<sup>54</sup> *layer by layer*<sup>55</sup> e *spray-coating*<sup>56</sup>. Segundo Eda *et. al.*,<sup>57</sup> as folhas de OG podem se aderir fortemente ao substrato devido as interações de Van der Waals de modo a produzir filmes com excelente aderência. Após a secagem, o eletrodo revestido com o substrato de OG recebe o tratamento de redução eletroquímica por meio de um sistema de célula eletroquímica de três eletrodos, na presença de uma solução-tampão eletrolítica para promover a produção de OGr na superfície do substrato.<sup>48</sup> Contudo, devido às interações de Van der Waals as folhas vizinhas produzidas no filme de OGr aglomeram-se, gerando uma redução em sua condutividade elétrica.<sup>58</sup> Esse fenômeno pode ser explicado pela redução da área superficial, causada pelo processo de aglomeração, onde a área do filme não reflete a capacitância individual de uma folha única de grafeno.<sup>59,60</sup> Como uma maneira de melhorar sua performance eletroquímica, a combinação sinérgica do grafeno com outros materiais tem se mostrado uma estratégia promissora.<sup>61</sup>

#### **1.4. Compósitos de óxido de grafeno reduzido e análogos do azul da Prússia.**

Devido à presença de interstícios que permitem a entrada e saída de íons em sua estrutura, O azul da Prússia e seus análogos são materiais que tem sido o foco de estudos na aplicação em supercapacitores. Entretanto, sua utilização prática apresenta algumas limitações, como a baixa capacidade e desempenho de ciclagem.<sup>62</sup> Visando contornar essas desvantagens, estratégias como a criação de híbridos de AAP contendo grafeno foram desenvolvidas. De modo a promover um efeito sinérgico que melhora o desempenho dos supercapacitores, esses compósitos híbridos combinam o desempenho faradaico e a capacitância de dupla camada, o que os torna promissores na aplicação deste tipo de dispositivo.<sup>63</sup>

Trabalhos como o de Yun Qiu *et.al* utilizaram o hexacianoferrato de cobalto dopado com níquel como eletrodos de supercapacitores e constataram que quando comparado a diferentes AAPs, o mesmo apresentou uma performance eletroquímica superior em meio de eletrólito suporte com pH neutro. Os microcubos foram fabricados pelo método de co-precipitação e o eletrodo exibiu uma capacitância específica de 129,4 mAh g<sup>-1</sup>. Porém sua

estabilidade fica comprometida quando é submetido à soluções de eletrólitos suporte com valores de pH alcalinos.<sup>64</sup>

O uso de compósitos contendo OGr e MHCF têm se mostrado uma solução efetiva na junção de propriedades complementares desses materiais. No estudo de Ghasemi *et. al* foi possível observar a preparação de um compósito de grafeno e hexacianoferrato de níquel-ferro, como eletrodo de supercapacitor, alcançando valores de capacidade de até 67,77 mAh g<sup>-1</sup> para  $j = 0,5 \text{ A g}^{-1}$ .<sup>59</sup> Portanto, pode-se observar que a junção de OGr e AAP em nanocompósitos, tem se mostrado eficiente na aplicação em supercapacitores devido ao seu efeito sinérgico.<sup>65-67</sup> Sendo assim, este trabalho apresenta uma via de preparação de nanocompósito do tipo óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de lantânio (OGr/LaHCF) ainda não abordada pela literatura.

## 2. OBJETIVOS

Sintetizar, por meio da via eletroquímica, o nanocompósito do tipo óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de lantânio. Realizar as devidas caracterizações juntamente com os componentes-controle, por técnicas microscópicas, espectroscópicas e eletroquímicas e propor a aplicação do material de interesse no uso de dispositivos armazenadores de energia.

### 2.1. Objetivos específicos:

- Síntese por voltametria cíclica em uma única etapa do filme de nanocompósito do tipo (OGr/LaHCF);
- Caracterização por espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica dos filmes preparados;
- Estudo da potencialidade de sua aplicação no uso de dispositivos armazenadores de energia do tipo supercapacitores.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Instrumentação**

##### ***3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura***

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram capturadas com um microscópio Vega 3 da Tescan (República Tcheca), operando sob uma tensão de 20 kV e utilizando um detector de elétrons secundários. O equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química, que faz parte da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. As análises e melhorias das imagens foram feitas com o auxílio do software ImageJ.

##### ***3.1.2. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia***

Os espectros de raios X por dispersão em energia (EDS) foram obtidos a partir das imagens de MEV utilizando o detector de raios X INCA X-Act (Oxford Instruments).

##### ***3.1.3. Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman foi conduzida utilizando o equipamento LabRAM HR Evolution da HORIBA (Japão). Os espectros foram coletados com a incidência de um laser de íons de argônio, operando com 5% de potência e um comprimento de onda de 532 nm. Este equipamento está instalado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física, que faz parte da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

##### ***3.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier***

Espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando um acessório de reflectância total atenuada (ATR). O espectrofotômetro utilizado foi o modelo Frontier MIR/FIR da PerkinElmer (EUA), equipado com o acessório ATR. Esse equipamento está localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

#### **3.2. Medidas eletroquímicas**

Os materiais foram preparados e os testes eletroquímicos realizados utilizando um fio de platina como contra-eletródo, um eletródo de  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}_{(\text{sat.})}$  preparado no laboratório como eletródo de referência,<sup>68</sup> e um eletródo de carbono vítreo (CV) com área de 0,0707 cm<sup>2</sup>

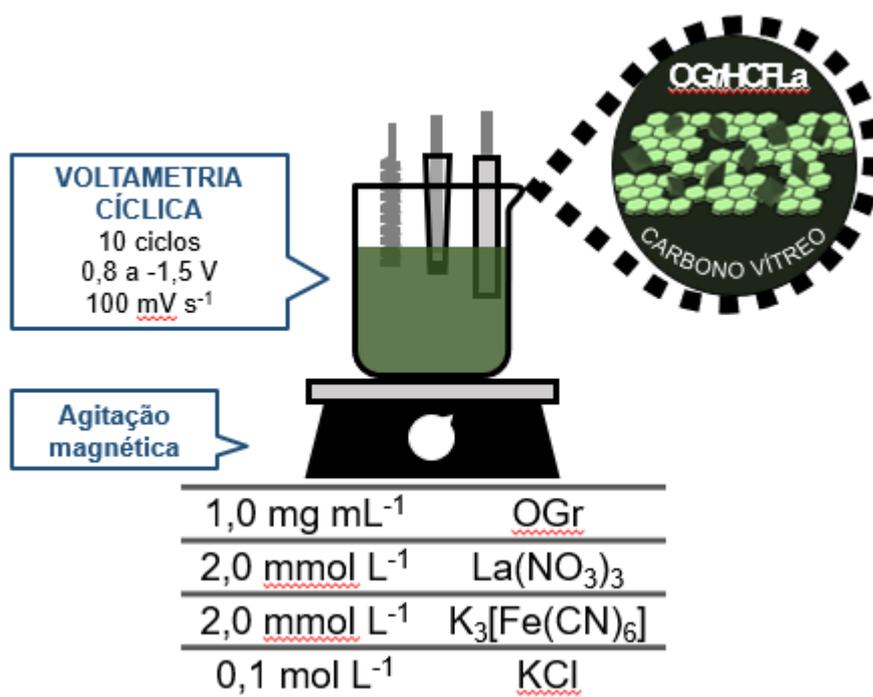
como eletrodo de trabalho. Os materiais caracterizados por técnicas espectroscópicas e microscópicas foram depositados sobre um filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) em vidro, funcionando como eletrodo de trabalho. Os materiais produzidos e os testes eletroquímicos foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 da Metrohm (Suíça), operados pelo software NOVA 2.1.

### 3.3. Preparação dos materiais

Inicialmente, preparou-se uma dispersão de 10 mL contendo 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de OG, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de nitrato de lantânio hexahidratado La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de ferricianeto de potássio K<sub>3</sub>[(Fe(CN)<sub>6</sub>] e utilizando 0,1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio KCl como eletrólito suporte. Em seguida, a dispersão foi imersa em um banho de ultrassom durante 30 minutos para dispersar as partículas de OG e depois colocada em agitação magnética para a realização da síntese. Para a montagem da célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho (CV) foi previamente polido em um pedaço de camurça, utilizando suspensão aquosa alumina com 0,3 µm de granulometria, e após vários enxágues com água destilada, foi levado ao ultrassom em uma solução 50/50% água/etanol para eliminação de resíduos de alumina. Depois de seco, deu-se início à montagem da célula, onde o eletrodo de trabalho (CV), o eletrodo de referência (Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/Cl<sup>-</sup> (sat.)) e o contra-eletrodo de platina foram imersos na dispersão sob agitação magnética. Os eletrodos foram conectados ao equipamento potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 da Metrohm onde foi realizada a inserção dos parâmetros da síntese eletroquímica

A síntese foi realizada em única etapa por meio de voltametria cíclica, de modo a promover a redução eletroquímica simultânea do OG e formação do LaHCF. Os parâmetros utilizados na VC foram os seguintes: 10 ciclos em uma janela de potencial variando de 0,8 V a -1,5 V com uma velocidade de varredura constante de 100 mV s<sup>-1</sup> sob agitação magnética durante todo o período de síntese. O filme foi depositado sobre a superfície do eletrodo de CV conforme mostra o esquema da Figura 8.

**Figura 8:** Esquema da síntese em uma única etapa do filme de OGrLaHCF.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Para as caracterizações, a síntese foi realizada utilizando-se um eletrodo de trabalho de FTO. O filme foi depositado sobre sua superfície e teve a massa aferida em uma balança de precisão para 1 cm<sup>2</sup> de área depositada, resultando em 3,527x10<sup>-5</sup> g. Para os cálculos de densidade de corrente, sua massa foi extrapolada para a área do eletrodo de carbono vítreo (0,0707 cm<sup>2</sup>), apresentando um valor de massa de 2,504x10<sup>-6</sup> g. Em seguida, o eletrodo contendo o filme de OGrLaHCF foi levado a estufa para secagem a 50 °C durante um período de 2 horas.

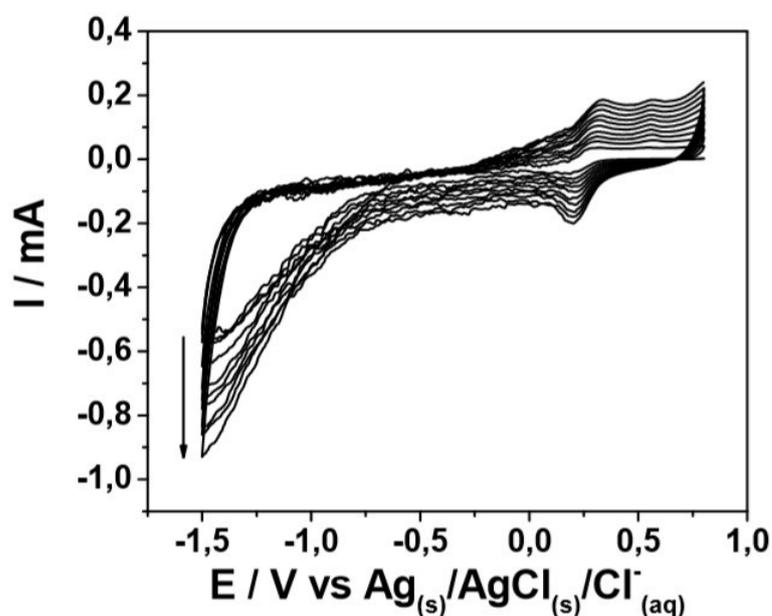
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Preparação dos materiais

A primeira etapa iniciou-se com a síntese em uma única etapa do OGrLaHCF, a partir de uma dispersão aquosa contendo 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de OG, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de nitrato de lantânio hexahidratado, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[(Fe(CN)<sub>6</sub>] e utilizando 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl como eletrólito suporte. O material foi depositado na superfície do eletrodo de CV utilizando-se uma faixa de potencial de 0,8 a -1,5 V por 10 ciclos a uma velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. A Figura 9 apresenta o voltamograma de eletrodeposição do OGr, onde observa-se um

aumento significativo nos valores de corrente catódica a cada ciclo. Isso decorre devido à deposição de material condutor na superfície do eletrodo. Também é possível observar a formação de um par de picos em torno da região de +0,2 V que corresponde à formação do LaHCF.<sup>69</sup>

**Figura 9:** Voltamograma da síntese do OGrLaHCF a partir de uma dispersão aquosa contendo 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de OG, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de nitrato de lantânio La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[(Fe(CN)<sub>6</sub>] e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, potencial de 0,8 a -1,5 V por 10 ciclos à 100 mV s<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

## 4.2. Caracterizações

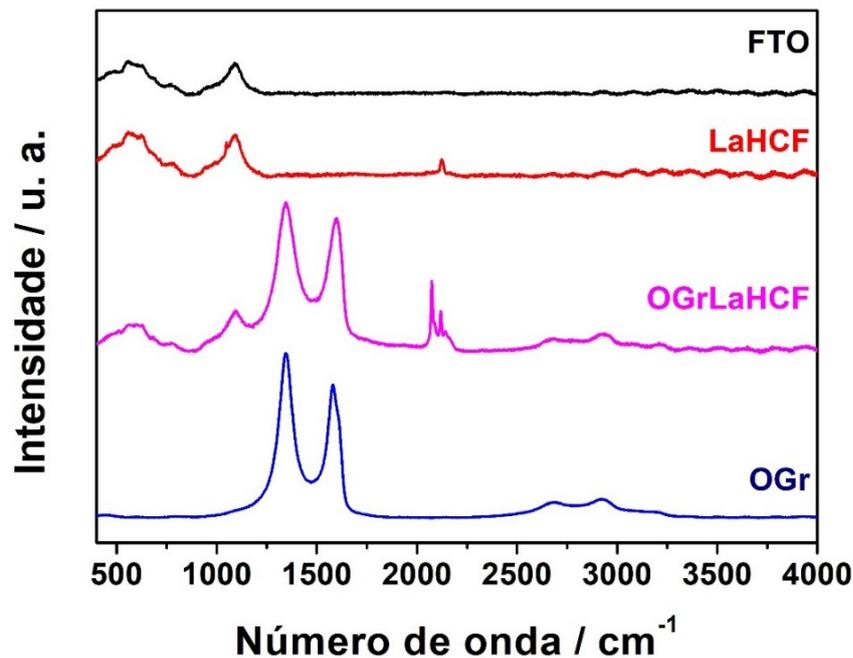
### 4.2.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman utiliza o fenômeno do espalhamento de luz incidente na superfície de um material como principal fundamento. Quando a luz atinge o material, parte dela pode ser dispersada de maneira elástica, onde a energia da radiação incidente é igual à da radiação dispersa, conhecida como espalhamento Rayleigh. Por outro lado, quando a luz dispersa apresenta energia diferente da luz incidente, ocorre o espalhamento inelástico.<sup>70</sup>

Essa técnica é bastante sensível a materiais com hibridizações sp<sup>2</sup>, que estão presentes em grande quantidade em certos materiais carbonáceos. Além disso, ela também é capaz de detectar hibridizações sp<sup>3</sup>, bem como defeitos e desordens na estrutura. Como resultado, o espectro obtido frequentemente exhibe três bandas características: G, D e 2D.<sup>71</sup>

A banda G está associada ao modo ótico  $E_{2g}$  de primeira ordem em materiais grafiticos e fornece informações sobre o plano de átomos de carbono  $sp^2$ . A banda D surge devido a defeitos e desordens estruturais, que afetam os modos vibracionais ( $A_{1g}$ ) dos anéis de carbono  $sp^2$  vizinhos. A intensidade desta banda é proporcional ao número de imperfeições presentes na estrutura. A relação entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) oferece uma visão sobre o grau de desordem na estrutura grafitica, indicando que uma maior magnitude reflete um maior número de defeitos. A banda 2D resulta de um sobretom da banda D, mas não requer a presença de defeitos para sua ativação. Ela é particularmente intensa em grafeno perfeito e diminui à medida que a quantidade de defeitos aumenta na estrutura.<sup>72</sup> Os espectros e bandas obtidos podem ser observados na Figura 10:

**Figura 10:** Espectros Raman dos materiais produzidos ( $\lambda = 532$  nm).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

No filme preparado apenas com o OGr nota-se a presença de duas bandas predominantes: a banda D, em torno de  $1345\text{ cm}^{-1}$  e a banda G, em aproximadamente  $1575\text{ cm}^{-1}$ . A banda 2D também é encontrada em torno de  $2910\text{ cm}^{-1}$ . A banda D está relacionada com os defeitos presentes ao longo da estrutura da folha de OGr, devido à retirada dos grupos funcionais e a incapacidade de recuperar as ligações entre os carbonos. A banda G baseia-se na vibração dos átomos de carbono  $sp^2$  no decorrer da estrutura. A banda 2D representa a ressonância de segunda ordem da banda D e depende da energia de excitação, além disso, está

sempre presente em materiais carbonáceos.<sup>73</sup> Os espectros contendo o análogo de lantânio mostraram uma banda na região  $2139\text{ cm}^{-1}$  que representa os modos vibracionais  $E_g$  e  $A_{1g}$  da ligação tripla do grupo ciano presente na estrutura dos hexacianoferratos.<sup>74</sup>

A relação  $I_D/I_G$  foi adquirida para os materiais que contém os derivados de grafeno na sua composição. O aumento de 2,53 do filme de OGr para 3,01 no compósito de OGr/LaHCF indica o aumento da quantidade de defeitos estruturais. Este fenômeno pode estar relacionado com a presença de íons lantânio que inibem a restauração de domínios de átomos de carbono  $sp^2$  na rede.<sup>75</sup> Portanto, a espectroscopia Raman indicou a redução dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do material carbonáceo, além de evidenciar a presença do análogo de lantânio no filme de OGr/LaHCF, comprovando sua formação efetiva.

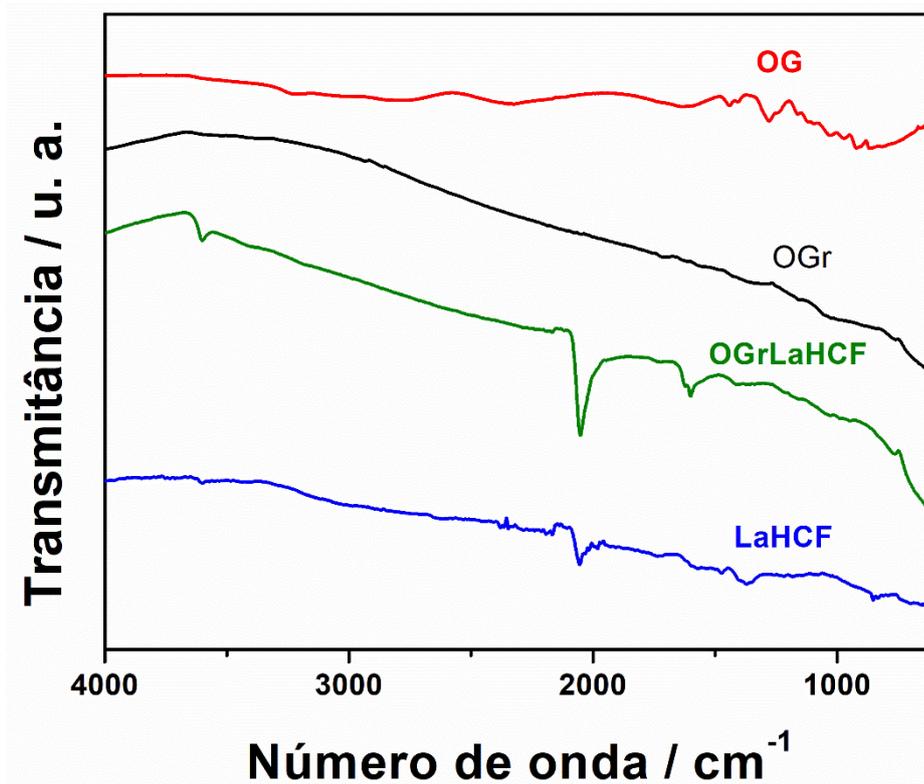
#### ***4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier***

A radiação infravermelha está situada logo após a parte visível do espectro eletromagnético, apresentando comprimentos de onda maiores e, conseqüentemente, energias menores. A baixa energia dessa radiação provoca vibrações nas ligações químicas dos materiais, que podem ser de dois tipos: deformações axiais ( $\nu$ ) e deformações angulares ( $\delta$ ).

As deformações axiais, ou estiramentos, são vibrações que envolvem a compressão ou o alongamento das ligações químicas e podem ser simétricas ( $\nu_s$ ) ou assimétricas ( $\nu_{as}$ ). Já as deformações angulares referem-se a vibrações que alteram o ângulo das ligações químicas, tanto dentro quanto fora do plano, podendo ser também simétricas ( $\delta_s$ ) ou assimétricas ( $\delta_{as}$ ). Para que uma ligação química possa ser ativada nesta faixa de radiação, é necessário que haja uma variação no momento de dipolo.<sup>76</sup>

A fase inicial da produção do OG envolve a oxidação de átomos de carbono  $sp^2$ , transformando-os em átomos de carbono  $sp^3$  e incorporando grupos funcionais oxigenados à estrutura lamelar. Durante a redução eletroquímica, parte desses grupos oxigenados é removida, e algumas das ligações  $sp^2$  são reestruturadas. Assim como as ligações encontradas na estrutura dos AAP. Os espectros dos materiais produzidos neste estudo estão mostrados na Figura 15.

**Figura 15:** Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais produzidos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

O espectro do OG exibe várias bandas que são bem documentadas na literatura,<sup>77</sup> e suas atribuições podem indicar os grupos funcionais oxigenados presentes em sua estrutura. As bandas em 1166, 1728 e 2773  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos das ligações C–O, C=O e O–H do grupo carboxílico. Outros grupos oxigenados, como hidroxila e carbonila, também são identificados pela presença das bandas referentes aos seus estiramentos em 1236 e 1654  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

O óxido de grafeno reduzido, apresentou poucas bandas de baixa intensidade, que está relacionado com grupos funcionais remanescentes do processo de redução. A quase total ausência dos picos indica sucesso no processo de redução, pois não há indicação de vibrações decorrentes de diferenças no momento dipolo nas ligações da estrutura.

O filme de OGr/LaHCF apresentou a banda na região de 1569  $\text{cm}^{-1}$  que representa o estiramento C=C do esqueleto estrutural dos derivados de grafeno,<sup>77</sup> além disso, os filmes contendo o AAP, apresentam uma banda característica do estiramento da ligação C≡N na região 2070  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>78</sup> Portanto, a presença desta banda e bandas de baixa intensidade relativas a grupos funcionais oxigenados do OGr corroboram com a formação do nanocompósito desejado.

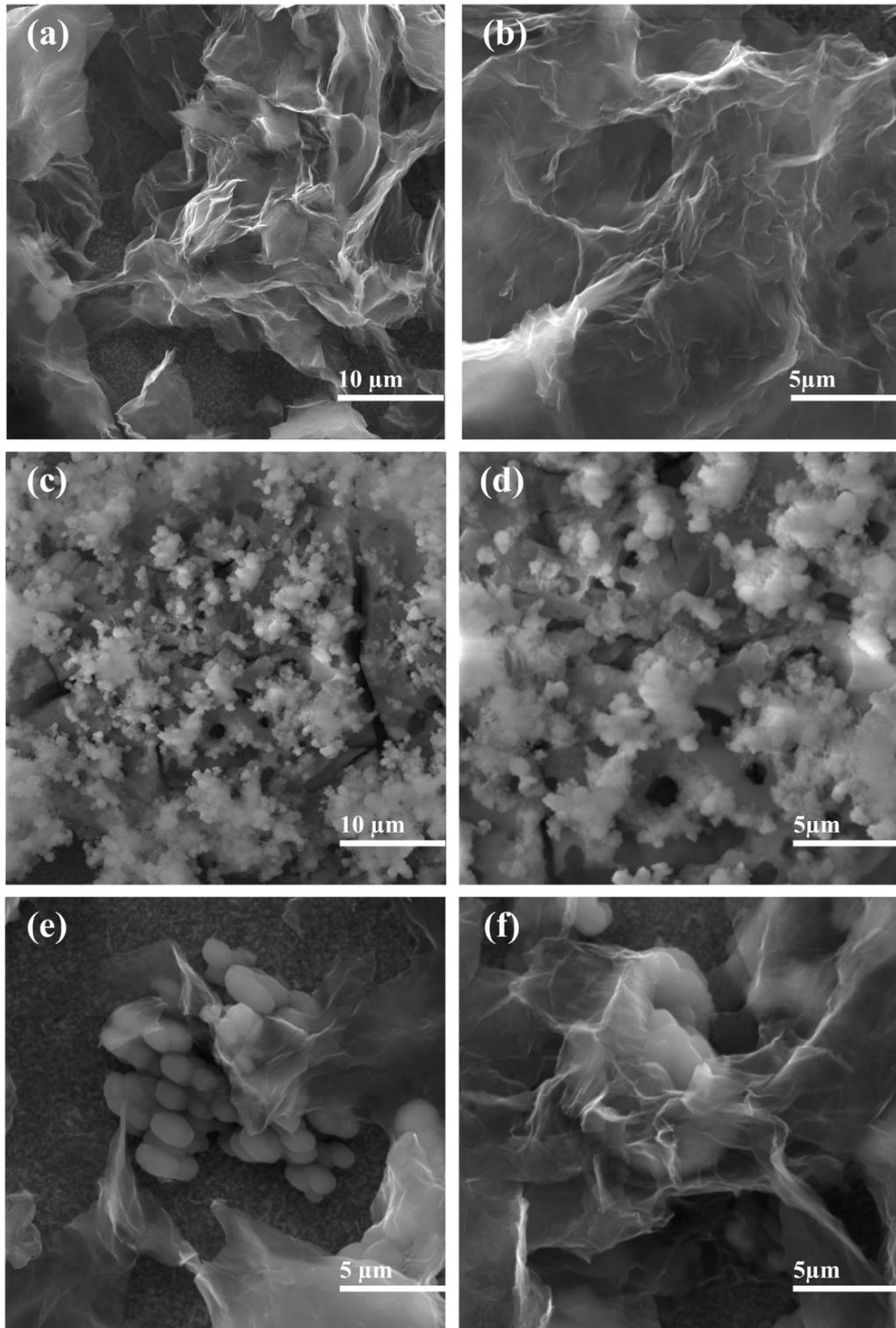
### 4.2.3. *Microscopia eletrônica de varredura*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) envolve a aplicação de um feixe de elétrons em cada ponto sobre a superfície de um material. Durante essa interação, o material emite raios X, elétrons espalhados e elétrons secundários, sendo esses últimos os mais empregados para criar as imagens. Esses elétrons têm um percurso livre que varia entre 2 e 20 nm, permitindo a produção de imagens com um contraste preciso e fornecendo detalhes sobre o relevo da superfície.<sup>79</sup>

Foi realizada a análise de MEV para obter as imagens dos filmes sintetizados. Os mesmos foram depositados sobre a superfície de um eletrodo de FTO. As imagens para os diferentes filmes estão mostradas na Figura 11. As Figuras 11-a e 11-b, são referentes ao filme de OGr e mostram a presença de folhas de óxido de grafeno reduzido ao longo do eletrodo. A superfície altamente rugosa pode ser característica do aumento da área superficial do eletrodo pelo material carbonáceo depositado. As imagens do filme de LaHCF (Figura 11-c e 11-d) demonstram a presença das partículas do AAP aglomeradas ao longo da superfície do eletrodo.

A formação do filme compósito de OGr/LaHCF pôde ser evidenciada pelas imagens de MEV (Figura 11-e e 11-f) que mostram a presença de partículas do LaHCF recobertas pelas folhas de OGr, mostrando que as estruturas de carbono ajudam no processo de nucleação e auxiliam no controle de tamanho e morfologia da nanopartícula como um suporte para sua síntese.<sup>25</sup>

**Figura 11:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de OGr (a-b), LaHCF (c-d) e OGrLaHCF (e-f).

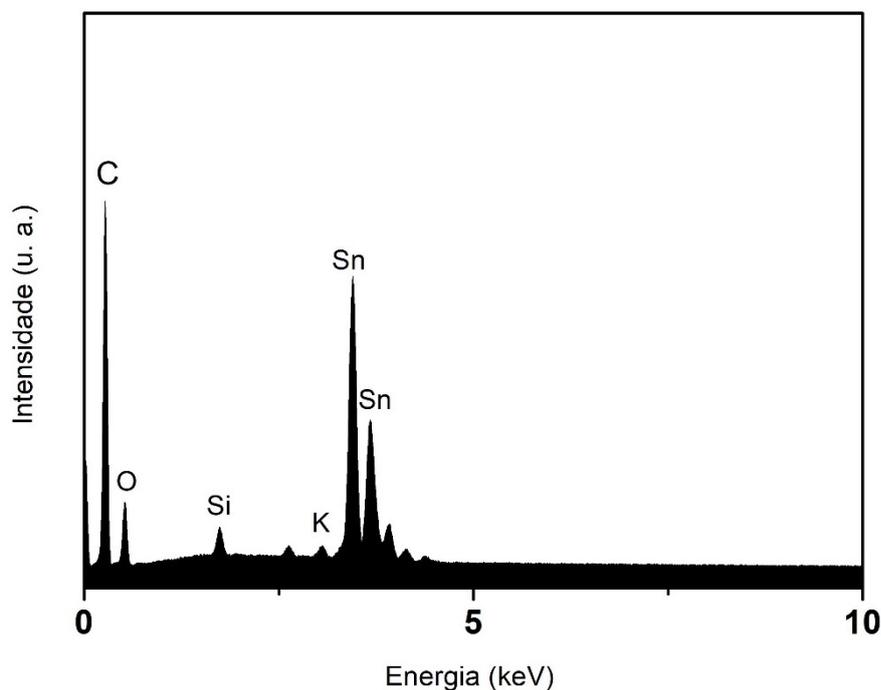


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

#### 4.2.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) é uma técnica de microanálise elementar amplamente utilizada na caracterização de materiais, que pode identificar e quantificar a presença de quase todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio, hélio e lítio. Durante a análise com o feixe de elétrons no (MEV), a amostra emite raios X, cujos picos característicos correspondem aos elétrons excitados de cada elemento, permitindo assim sua identificação.<sup>80</sup> É confirmada a presença de todos os elementos esperados no filme de OGr conforme mostra a figura 12. Nota-se que o carbono se encontra mais abundante pela predominância do mesmo nas folhas de óxido de grafeno reduzido. Além da composição do FTO e do vidro, alguns grupos oxigenados ainda são remanescentes, dada a presença do oxigênio na análise. A presença do estanho e do silício é justificada pelo substrato de FTO onde o filme foi depositado para a análise, já o potássio e cloro detectados podem ser referentes a alguns cristais de KCl residual da solução de eletrólito suporte

**Figura 12:** Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de OGr.

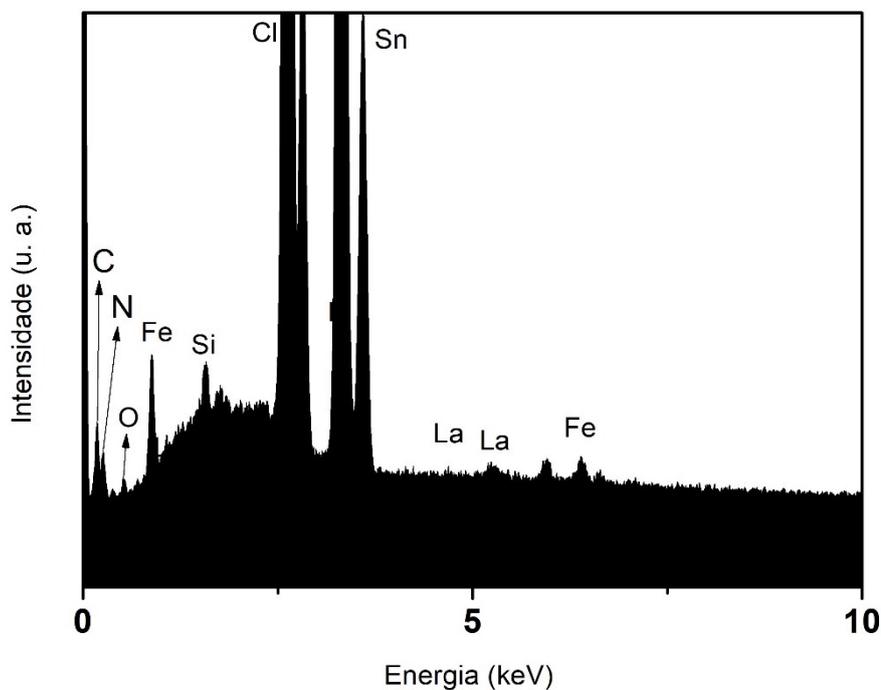


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A análise elementar para o LaHCF (Figura 13), confirmou a presença de todos os elementos esperados no material. O pico referente ao lantânio foi detectado e, pode-se notar a presença de picos atribuídos ao hexacianoferrato (K, Fe, C, N, La), o oxigênio detectado no

espectro é referente às moléculas de água que estão coordenadas no hexacianoferrato e ao substrato de vidro e FTO.

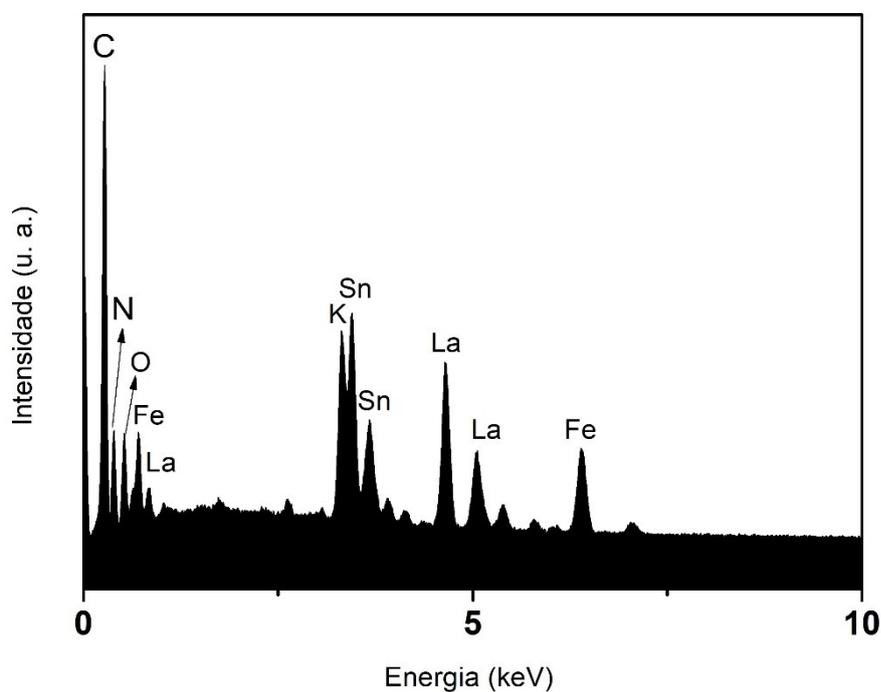
**Figure 13:** Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de LaHCF.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A análise elementar para o nanocompósito de OGr/LaHCF, confirmou a presença de todos os elementos esperados para o material, conforme apresenta a Figura 14. O lantânio é claramente visível, e os elementos constituintes do hexacianoferrato também: o carbono do OGr citado anteriormente, o nitrogênio e o ferro. O potássio também é encontrado, pois o mesmo pode estar incorporado à rede cristalina do nanocompósito.<sup>81</sup>

**Figura 14:** Espectro de energia dispersiva referente à composição química do filme de OGrLaHCF.



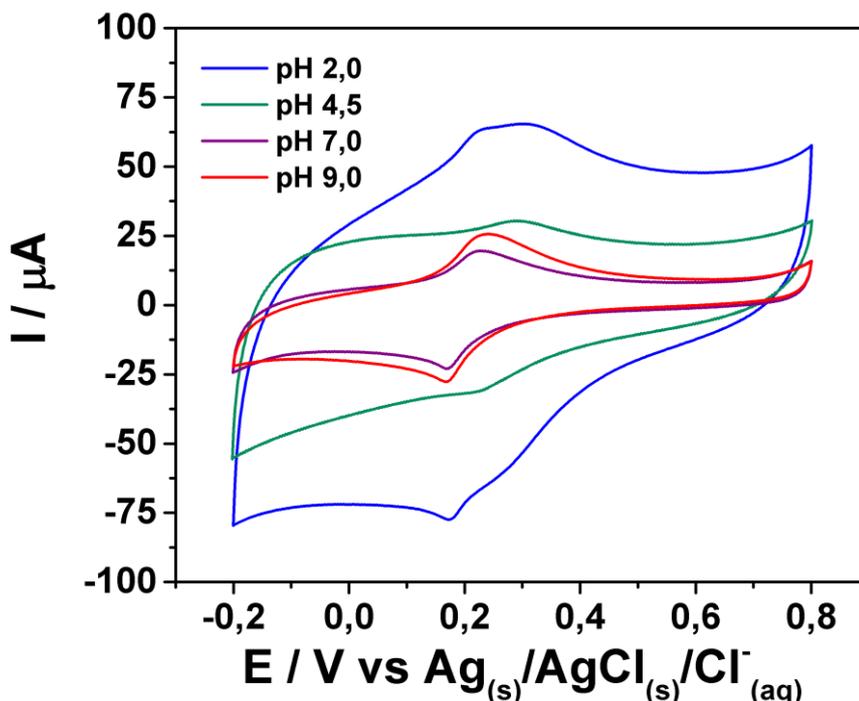
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

### 4.3. Medidas eletroquímicas

#### 4.3.1. Teste de estabilidade em diferentes valores de pH

Foi realizado um teste de estabilidade para diferentes valores de pH, visando definir as condições mais adequadas para o funcionamento do material, ou seja, onde a corrente total fosse mais elevada. Para isso foi feita uma VC, em uma faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V, que engloba o par redox do LaHCF, à uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  utilizando KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte. Para ajustar o valor de pH das faixas mais ácidas, utilizou-se uma solução de HCl concentrada, enquanto para os valores de pH mais básicos uma solução de KOH concentrada. Os voltamogramas mostram a presença do par redox do LaHCF por volta da região de 0,2 V, além de valores menores de pH favorecerem a formação de correntes mais capacitivas. Portanto, analisando a Figura 16, percebe-se a solução de eletrólito suporte que apresentou os melhores resultados foi a de  $\text{pH} = 2$ , que foi a faixa escolhida para realizar os testes

**Figura 16:** Teste de estabilidade eletroquímica para o filme de OGrLaHCF, com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , utilizando eletrólito suporte de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e com valores de  $\text{pH} = 2,0; 4,5; 7,0; \text{ e } 9,0$ .



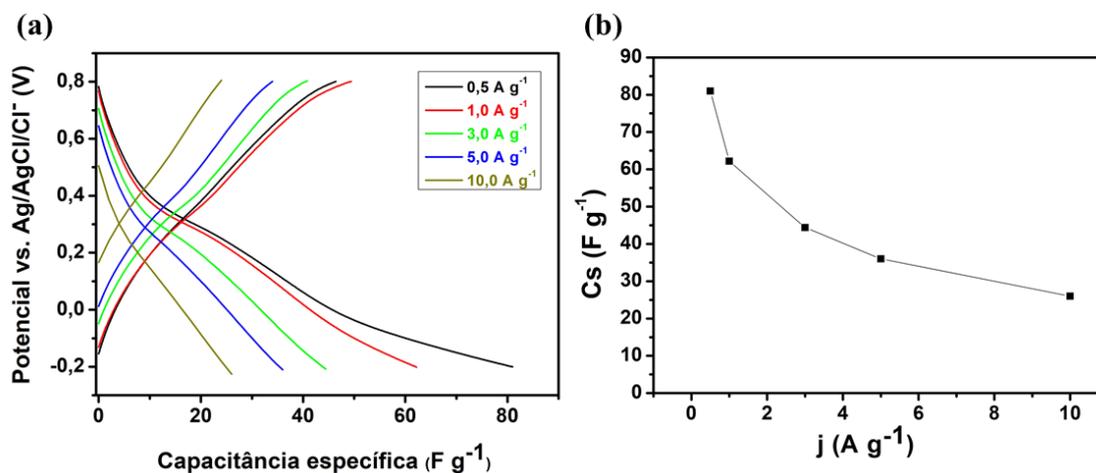
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

#### 4.3.2. Avaliação da capacitância específica

Os filmes de nanocompósitos sintetizados foram utilizados como eletrodos de trabalho em medidas de carga e descarga galvanostáticas (CDG), com o propósito de observar o desempenho desses filmes como possíveis candidatos a materiais catódicos para supercapacitores aquosos recarregáveis de inserção de íons  $\text{K}^+$ . As medidas foram realizadas no mesmo sistema de três eletrodos em que as medidas de VC foram feitas, utilizando a solução de eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 2$ . O desempenho do nanocompósito de OGr/LaHCF depositado eletroquimicamente sobre o eletrodo de CV foi avaliado para diferentes valores de densidade de corrente ( $j$ ) normalizadas pela massa previamente aferida. As capacitâncias específicas ( $C_s$ ) foram extraídas de curvas de carga e descarga sob  $j = 10,0; 5,0; 3,0; 1,0$  e  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  e os perfis resultantes podem ser visualizados na Figura 17-a. O material apresentou características pseudocapacitivas sob diferentes condições, onde foi possível observar a diminuição de  $C_s$  com o aumento do  $j$  aplicado, resultando em valores de  $C_s$  de  $81$  e  $62 \text{ F g}^{-1}$  para  $j = 0,5$  e  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ , respectivamente. Isso mostra que o nanocompósito tem uma

boa propensão para ser empregado em dispositivos armazenadores de energia, como pseudocapacitores.

**Figura 17:** (a) Curvas de carga e descarga do OGrLaHCF sob  $j = 10,0, 5,0, 3,0, 1,0,$  e  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  ( $\text{pH} = 2,0$ ). (b). Gráfico de capacitância específica para diferentes valores de  $j$ .

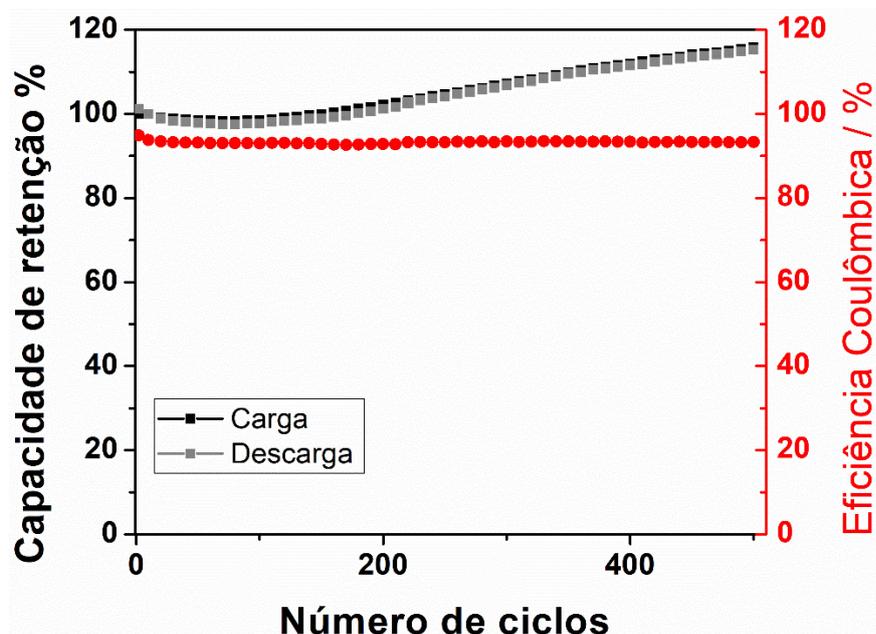


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

#### 4.3.3. Avaliação da capacidade de retenção e eficiência coulômbica

Apesar de eletrólito suporte diluído, o cátodo apresentou bom desempenho. O teste de capacidade de retenção foi realizado por 500 ciclos de carga e descarga e o eletrodo se apresentou estável por 150 ciclos, depois disso, houve um aumento gradual na capacidade de retenção até atingir 500 ciclos. Esse aumento pode ser justificado pelo longo período de ciclagem onde o solvente da solução de eletrólito suporte foi evaporando, tornando a solução mais concentrada. A intercalação foi eficiente como demonstrado pelos resultados de eficiência coulômbica (93,36% em média). Esse resultado demonstrou que o material possui uma excelente estabilidade frente à longas ciclagens, confirmando que mesmo submetido a um valor de densidade de corrente  $j = 10 \text{ A g}^{-1}$ , o nanocompósito não apresentou quedas significativas nos processos de carga e descarga no decorrer de 500 ciclos.

**Figura 18:** Capacidade de retenção por 500 ciclos de carga e descarga.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

## 5. CONCLUSÃO

A produção do filme de nanocompósito de OGr/LaHCF na superfície do eletrodo de carbono vítreo, em uma única etapa, foi realizada com sucesso quanto à sua síntese via VC. Além dos voltamogramas que comprovam a eletrodeposição dos componentes, pôde-se observar a presença de todos os elementos esperados por meio das técnicas de caracterizações executadas.

Com o sucesso da síntese, foram realizados testes para estudar o desempenho eletroquímico do eletrodo. Foram feitas VC em diferentes valores de pH para determinar as condições mais favoráveis de trabalho do material. Foi observado que a solução de eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> no pH = 2 possui a maior corrente total.

A técnica de carga e descarga utilizando o material de nanocompósito de OGr/LaHCF apresentou características pseudocapacitivas, resultando em valores de C<sub>S</sub> de 81 e 62 F g<sup>-1</sup> sob j = 0,5 e 1,0 A g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, o teste de carga e descarga por 500 ciclos apresentou uma eficiência coulômbica média de 93,36%, expressando que mesmo submetido a valores elevados de densidade de corrente, o material não apresentou quedas significativas nos processos de carga e descarga. Isso mostra que o nanocompósito tem uma boa propensão para ser empregado em supercapacitores.

Portanto, conclui-se que a metodologia proposta possui simplicidade e eficiência tanto na síntese do material, quanto na sua aplicação eletroquímica, visto que a eletrodeposição do nanocompósito foi realizada em uma única etapa e os testes eletroquímicos apresentaram bons

resultados. A rapidez da síntese também foi um ponto chave deste trabalho, levando em conta que a produção do material é feita em uma única etapa, torna-se viável sua produção industrial em larga escala. Além disso, sua preparação é ambientalmente amigável, visto que a mesma é realizada sem o uso de solventes orgânicos.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] FRIEDE, Reis. AUMENTO POPULACIONAL E DEGRADAÇÃO AMBIENTAL: a conta que não quer fechar. *Revista Augustus*, v. 25, n. 52, p. 82-93, 2020. <https://doi.org/10.15202/19811896.2020v25n52p82>
- [2] TOLMASQUIM, M. **As origens da crise energética brasileira**. *Ambiente & Sociedade*, n. 6-7, p. 179-183, 2000. <http://doi.org/10.1590/S1414-753X2000000100012>
- [3] LIU, C.; LI, F.; LAI-PENG, M.; CHENG, H. M. **Advanced materials for energy storage**. *Advanced Materials*, 22, n. 8, p. 28-62, 2010. <http://doi.org/10.1002/adma.200903328>
- [4] ZHAI, Z. *et al.* **A review of carbon materials for supercapacitors**. *Materials & Design*, 221, p. 111017, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>
- [5] BROUSSE, T. *et al.* **Materials for electrochemical capacitors**. *Springer Handbooks*, p. 495-561, 2017. [http://doi.org/10.1007/978-3-662-46657-5\\_16](http://doi.org/10.1007/978-3-662-46657-5_16)
- [6] WINTER, M.; BRODD, R. J. **What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?** *Chemical Reviews*, 104, n. 10, p. 4245-4269, 2004. <http://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [7] GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. **Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?** *ACS Nano*, 12, n. 3, p. 2081-2083, 2018. <http://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>
- [8] GONÇALVES, J. M. *et al.* **Recent progress in ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its composites for energy storage and conversion: a review**. *Energy Advances*, n. 11, p. 793-841, 2022. <http://doi.org/10.1039/d2ya00106c>
- [9] KARYAKIN, A. A. **Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications**. *Electroanalysis*, 13, n. 10, p. 813-819, 2001. [http://doi.org/10.1002/1521-4109\(200106\)13:10<813::AID-ELAN813>3.0.CO;2-Z](http://doi.org/10.1002/1521-4109(200106)13:10<813::AID-ELAN813>3.0.CO;2-Z)
- [10] BUSQUETS, M. A.; ESTELRICH, J. **Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications**. *Drug Discovery Today*, 25, n. 8, p. 1431-

- 1443 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.05.014>
- [11] BORGES, P. H. S. **Aplicações estratégicas de nanocompósitos multifuncionais de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos bimetálicos: da construção de sensores eletroquímicos à conversão e armazenamento de energia.** Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia. 2024
- [12] CHEN, J. *et al.* **Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion.** *Energy Storage Materials*, 25, p. 585–612 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.024>
- [13] ZHU, X.; TAO, H.; LI, M. **Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, n. 28, p. 14452–14460 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.188>
- [14] QIU, X.; LIU, Y.; WANG, L.; FAN, L. Z. **Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries.** *Applied Surface Science*, 434, p. 1285–1292 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.278>
- [15] PAZHAMALAI, P.; KRISHNAMOORTHY, K.; MARIAPPAN, V. K.; KIM, S. J. **Fabrication of high energy Li-ion hybrid capacitor using manganese hexacyanoferrate nanocubes and graphene electrodes.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, p. 134–142 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.03.009>
- [16] ANAND, S.; MADHUSHREE, R.; SUNAJA DEVI, K. R. *In:* BARHOUM, A. & DESHMUKH, K.(eds.) **Liquid Phase Modifications of Carbon Nanostructures BT - Handbook of Functionalized Carbon Nanostructures: From Synthesis Methods to Applications.** p. 1–37 , 2023. [http://doi.org/10.1007/978-3-031-14955-9\\_27-1](http://doi.org/10.1007/978-3-031-14955-9_27-1)
- [17] YING, S. *et al.* **Synthesis and Applications of Prussian Blue and Its Analogues as Electrochemical Sensors.** *ChemPlusChem*, 86, n. 12, p. 1608–1622 , 2021. <http://doi.org/10.1002/cplu.202100423>
- [18] ROCHA, R. G. *et al.* **Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen**

- peroxide**. *Talanta*, 219, p. 121289 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121289>
- [19] BORGES, P. H. S. S.; CATTO, A. C.; LONGO, E.; NOSSOL, E. **Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/ruthenium oxide hexacyanoferrate nanocomposite film and its application for ranitidine detection**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, p. 114558 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114558>
- [20] BORGES, P. H. S. *et al.* **An experimental and theoretical approach to electrochemical sensing of hydrazine at silver and copper hexacyanoferrates electrodes**. *Electrochimica Acta*, 445, n. October 2022, , 2023. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142018>
- [21] LISOWSKA-OLEKSIK, A.; NOWAK, A. P. **Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors**. *Journal of Power Sources*, 173, n. 2 SPEC. ISS., p. 829–836 , 2007. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.046>
- [22] MULLICA, D. F.; MILLIGAN, W. O.; GARNER, R. L. **Refined crystal structure of lanthanum hexacyanoferrate(III) tetrahydrate**. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 36, n. 11, p. 2561–2564 , 1980. <http://doi.org/10.1107/s0567740880009442>
- [23] PING, W.; CHEN-XIN, C. **Electrochemical Preparation and Characterization of Lanthanum Hexacyanoferrate Modified Electrode**. *Chinese Journal of Chemistry*, 23, n. 2, p. 127–131 , 2005. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200590127>
- [24] TANG, Z. *et al.* **Fabrication of various metal hexacyanoferrates@CNF through acid-regulation for high-performance supercapacitor with superior stability**. *Carbon*, 187, p. 47–55 , 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.076>
- [25] SILVA, S. C.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. **The role of carbon in elevating metal hexacyanoferrates as multifunctional cathode materials: Recent breakthroughs**. *Current Opinion in Electrochemistry*, 46, p. 101496 , 2024. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101496>
- [26] ZHU, Y. *et al.* **Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and**

- applications.** *Advanced Materials*, 22, n. 35, p. 3906–3924 , 2010. <http://doi.org/10.1002/adma.201001068>
- [27] ZHANG, S.; WANG, H.; LIU, J.; BAO, C. **Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water.** *Materials Letters*, 261, p. 127098 , 2020. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127098>
- [28] NOVOSELOV, K. S. *et al.* **Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.** *Nature*, 438, n. 7065, p. 197–200 , 2005. <http://doi.org/10.1038/nature04233>
- [29] K. S. NOVOSELOV ET AL. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, 306, n. 5696, p. 666–669 , 2016. <http://doi:10.1126/science.1102896>
- [30] BALANDIN, A. A. *et al.* **Superior thermal conductivity of single-layer graphene.** *Nano Letters*, 8, n. 3, p. 902–907 , 2008. <http://doi.org/10.1021/nl0731872>
- [31] NOVOSELOV, K. S. *et al.* **A roadmap for graphene.** *Nature*, 490, n. 7419, p. 192–200 , 2012. <http://doi.org/10.1038/nature11458>
- [32] SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. **Band Structure of Graphite.** *Physical Review*, 109, n. 2, p. 272–279 , 1958. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.109.272>
- [33] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** *Nature Nanotechnology*, 8, n. 4, p. 235–246 , 2013. <http://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [34] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene.** *Nature Materials*, 6, n. 3, p. 183–191 , 2007. <http://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [35] ERICKSON, K. *et al.* **Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide.** *Advanced Materials*, 22, n. 40, p. 4467–4472 , 2010. <http://doi.org/10.1002/adma.201000732>
- [36] ISHII, Y.; YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; AN, S. J.; STOLLER, M. **Structural Characterization of C-Labeled Graphite Oxide.** *Science*, 321, n. September, p. 1815–1818 , 2008. <http://doi:10.1126/science.1162369>
- [37] STANKOVICH, S. *et al.* **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical**

- reduction of exfoliated graphite oxide.** Carbon, 45, n. 7, p. 1558–1565 , 2007. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [38] BOURLINOS, A. B. *et al.* **Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids.** Langmuir, 19, n. 15, p. 6050–6055 , 2003. <http://doi.org/10.1021/la026525h>
- [39] JAYACHANDIRAN, J. *et al.* **Synthesis and Electrochemical Studies of rGO/ZnO Nanocomposite for Supercapacitor Application.** Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, n. 5, p. 2046–2055 , 2018. <http://doi.org/10.1007/s10904-018-0873-0>
- [40] DREYER, D. R.; JIA, H. P.; TODD, A. D.; GENG, J.; BIELAWSKI, C. W. **Graphite oxide: A selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides.** Organic and Biomolecular Chemistry, 9, n. 21, p. 7292–7295 , 2011. <http://doi.org/10.1039/c1ob06102j>
- [41] YIN, P. T.; SHAH, S.; CHHOWALLA, M.; LEE, K. B. **Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications.** Chemical Reviews, 115, n. 7, p. 2483–2531 , 2015. <http://doi.org/10.1021/cr500537t>
- [42] EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. **Graphene synthesis: Relationship to applications.** Nanoscale, 5, n. 1, p. 38–51 , 2013. <http://doi.org/10.1039/c2nr32629a>
- [43] KUMAR, N. *et al.* **Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review.** FlatChem, 27, n. January, p. 100224 , 2021. <http://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224>
- [44] ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. **Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review.** Open Journal of Composite Materials, 09, n. 02, p. 207–229 , 2019. <http://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>
- [45] ZHAO, J.; PEI, S.; REN, W.; GAO, L.; CHENG, H. M. **Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films.** ACS Nano, 4, n. 9, p. 5245–5252 , 2010. <http://doi.org/10.1021/nn1015506>
- [46] PAREDES, J. I. *et al.* **Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide.** Journal of Materials

- Chemistry, 21, n. 2, p. 298–306 , 2011. <http://doi.org/10.1039/c0jm01717e>
- [47] SI, Y.; SAMULSKI, E. T. **Synthesis of water soluble graphene**. Nano Letters, 8, n. 6, p. 1679–1682 , 2008. <http://doi.org/10.1021/nl080604h>
- [48] TOH, S. Y.; LOH, K. S.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. **Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation**. Chemical Engineering Journal, 251, p. 422–434 , 2014. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>
- [49] LIU, C.; WANG, K.; LUO, S.; TANG, Y.; CHEN, L. **Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films**. Small, 7, n. 9, p. 1203–1206 , 2011. <http://doi.org/10.1002/sml.201002340>
- [50] PING, J.; WANG, Y.; FAN, K.; WU, J.; YING, Y. **Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application**. Biosensors and Bioelectronics, 28, n. 1, p. 204–209 , 2011. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2011.07.018>
- [51] CHEN, L.; TANG, Y.; WANG, K.; LIU, C.; LUO, S. **Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application**. Electrochemistry Communications, 13, n. 2, p. 133–137 , 2011. <http://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033>
- [52] GUO, H.; WANG, X.; QIAN, Q.; WANG, F.; XIA, X. **ARTICLE A Green Approach to the Synthesis of**. ACS Nano, 3, n. 9, p. 2653–2659 , 2009. <http://doi.org/10.1021/nn900227d>
- [53] LI, W.; LIU, J.; YAN, C. **Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery**. Carbon, 55, p. 313–320 , 2013. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.069>
- [54] WANG, Z.; ZHOU, X.; ZHANG, J.; BOEY, F.; ZHANG, H. **Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase**. Journal of Physical Chemistry C, 113, n. 32, p. 14071–14075 , 2009. <http://doi.org/10.1021/jp906348x>

- [55] RAMESHA, G. K.; SAMPATH, N. S. **Electrochemical reduction of oriented Graphene oxide films: An in situ Raman spectroelectrochemical study.** *Journal of Physical Chemistry C*, 113, n. 19, p. 7985–7989, 2009. <http://doi.org/10.1021/jp811377n>
- [56] ZHOU, Y. G.; CHEN, J. J.; WANG, F. BIN; SHENG, Z. H.; XIA, X. H. **A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells.** *Chemical Communications*, 46, n. 32, p. 5951–5953, 2010. <http://doi.org/10.1039/c0cc00394h>
- [57] EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. **Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material.** *Nature Nanotechnology*, 3, n. 5, p. 270–274, 2008. <http://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- [58] CHOI, H.-J. *et al.* **Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors.** *Nano Energy*, 1, n. 4, p. 534–551, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.001>
- [59] GHASEMI, S.; HOSSEINI, S. R.; ASEN, P. **Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage.** *Electrochimica Acta*, 160, p. 337–346, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.002>
- [60] ZHENG, C.; ZHOU, X.; CAO, H.; WANG, G.; LIU, Z. **Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material.** *Journal of Power Sources*, 258, p. 290–296, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.056>
- [61] ZHANG, M.; HOU, C.; HALDER, A.; ULSTRUP, J.; CHI, Q. **Interlocked graphene–Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications.** *Biosensors and Bioelectronics*, 89, p. 570–577, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.02.044>
- [62] SUN, D. *et al.* **A Mn–Fe based Prussian blue Analogue@Reduced graphene oxide composite as high capacity and superior rate capability anode for lithium-ion batteries.** *Carbon*, 143, p. 706–713, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.078>

- [63] ZOU, Y. *et al.* **One-pot synthesis of ternary polypyrrole Prussian-blue graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors.** *Electrochimica Acta*, 188, p. 126–134 , 2016. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.123>
- [64] QIU, Y.; LIN, Y.; YANG, H.; WANG, L. **Ni-doped cobalt hexacyanoferrate microcubes as battery-type electrodes for aqueous electrolyte-based electrochemical supercapacitors.** *Journal of Alloys and Compounds*, 806, p. 1315–1322 , 2019. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.253>
- [65] SILVA, S. C.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. **The role of carbon in elevating metal hexacyanoferrates as multifunctional cathode materials: Recent breakthroughs.** *Current Opinion in Electrochemistry*, 46, p. 101496 , 2024. <http://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101496>
- [66] MA, J. *et al.* **Multifunctional Prussian blue/graphene ink for flexible biosensors and supercapacitors.** *Electrochimica Acta*, 387, p. 138496 , 2021. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138496>
- [67] LEE, S. Y.; PARK, J. Y.; KIM, H. J.; LEE, Y. S.; PARK, Y. IL. **Prussian blue-graphene oxide composite cathode for a sodium-ion capacitor with improved cyclic stability and energy density.** *Journal of Alloys and Compounds*, 898, p. 162952 , 2022. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162952>
- [68] PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. **Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions.** *Electroanalysis*, 8, n. 7, p. 673–675 , 1996. <http://doi.org/10.1002/elan.1140080713>
- [69] LIU, S. Q.; CHEN, H. Y. **Spectroscopic and voltammetric studies on a lanthanum hexacyanoferrate modified electrode.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 528, n. 1–2, p. 190–195 , 2002. [http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00850-1](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00850-1)
- [70] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **A new type of secondary radiation [11].** *Nature*, 121, n. 3048, p. 501–502 , 1928. <http://doi.org/10.1038/121501c0>
- [71] DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. **Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy.** *Nano*

- Letters, 10, n. 3, p. 751–758 , 2010. <http://doi.org/10.1021/nl904286r>
- [72] MA, B.; RODRIGUEZ, R. D.; RUBAN, A.; PAVLOV, S.; SHEREMET, E. **The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, n. 19, p. 10125–10134 , 2019. <http://doi.org/10.1039/c9cp00093c>
- [73] KAHLERT, H.; SCHOLZ, F. **A Graphite Silver(I) Hexacyanoferrate(III) Composite Electrode for the Determination of Iron(III) Ions**. *Electroanalysis*, 9, n. 12, p. 922–925 , 1997. <http://doi.org/10.1002/elan.1140091211>
- [74] GIMENES, D. T.; NOSSOL, E. **Effect of light source and applied potential in the electrochemical synthesis of Prussian blue on carbon nanotubes**. *Electrochimica Acta*, 251, p. 513–521 , 2017. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.142>
- [75] KAVINKUMAR, T.; VARUNKUMAR, K.; RAVIKUMAR, V.; MANIVANNAN, S. **Anticancer activity of graphene oxide-reduced graphene oxide-silver nanoparticle composites**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, p. 1125–1133 , 2017. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.002>
- [76] DE ALMEIDA BARBOSA, L. C. *In: Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*. Ed. UFV , 2007.
- [77] ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. **FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study**. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, n. 6, p. 502–520 , 2016. <http://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
- [78] BASU, H.; SAHA, S.; PIMPLE, M. V.; SINGHAL, R. K. **Graphene-prussian blue nanocomposite impregnated in alginate for efficient removal of cesium from aquatic environment**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, n. 4, p. 4399–4407 , 2018. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.062>
- [79] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. *Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)*, p. 60 , 2007.

- [80] NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. **Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?** *Scanning*, 35, n. 3, p. 141–168 , 2013. <http://doi.org/10.1002/sca.21041>
- [81] FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R.; PIVIDORI, M. I. **Silver nanocomposite electrode modified with hexacyanoferrate. Preparation, characterization and electrochemical behaviour towards substituted anilines.** *Electroanalysis*, 23, n. 5, p. 1100–1106 , 2011. <http://doi.org/10.1002/elan.201000651>