

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GEOVANA FERNANDES SILVA

**FILME NANOCOMPÓSITO ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E  
HEXACIANOFERRATO DE COBALTO COMO ALTERNATIVA DE CATODOS  
PARA BATERIAS DE INSERÇÃO DE ÍONS ALUMÍNIO**

Uberlândia  
2025

GEOVANA FERNANDES SILVA

**FILMES NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E  
HEXACIANO FERRATO DE COBALTO COMO ALTERNATIVA DE CATODOS  
PARA BATERIAS DE INSERÇÃO DE ÍONS ALUMÍNIO**

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Uberlândia

2025



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-  
MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br



### ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - GQB056				
Data:	09/05/2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	12111QID015				
Nome do Discente:	Geovana Fernandes da Silva				
Título do Trabalho:	FILME NANOCOMPÓSITO ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E HEXACIANO FERRATO DE COBALTO COMO ALTERNATIVA DE CATODOS PARA BATERIAS DE INSERÇÃO DE ÍONS ALUMÍNIO				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?			( x ) Sim ( ) Não		

Reuniu-se na sala 203 do bloco 3D no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Edson Nossol - **Orientador**; Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter - Titular; Doutora Marcela Piassi Bernardo - Titular e Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes - Suplente.

Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, Dr. Edson Nossol, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da 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):

( X ) Aprovado(a) Nota: 97 pontos

( ) Reprovada(a)

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 **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/05/2025, às 13:46, 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 **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/05/2025, às 15:20, 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 **Marcela Piassi Bernardo, Usuário Externo**, em 13/05/2025, às 10:43, 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 **6255401** e o código CRC **C575B293**.

Dedico este trabalho à minha família, por  
serem minha base, minha motivação e a força  
que me impulsiona a seguir em frente.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, minha mãe Vânia, meu pai Antônio e minha irmã Amanda, que sonharam e idealizaram essa trajetória junto comigo, agradeço o apoio, amor e por acreditarem em mim até mesmo quando eu duvidava.

Agradeço aos meus amigos, em especial a Maria Eduarda, que viveu intensamente toda a graduação ao meu lado, vibrando e celebrando minhas conquistas e permanecendo nos momentos difíceis. A minha amiga de uma vida, Danielle, dividimos nossa casa e nossas vidas, construindo memórias e lembranças inesquecíveis e sendo o apoio uma da outra em todos os momentos.

Agradeço ao meu namorado Thiago, por me lembrar inúmeras vezes da minha capacidade, por me ajudar e estar ao meu lado em todos os momentos desafiadores e por deixar esse caminho mais leve, com amor e companheirismo.

Agradeço ao professor e orientador Edson Nossol pelos valiosos ensinamentos, por me apresentar a pesquisa científica, bem como pela paciência, incentivo, motivação, amizade e excelência na orientação ao longo desta trajetória acadêmica.

Aos colegas do curso e amigos, aqueles que ficarão para sempre comigo e fizeram parte desta jornada. Dividimos não só a sala de aula, mas sim nossas histórias de vida, medos, inseguranças e fomos o apoio uns dos outros enquanto estávamos longe de casa.

Agradeço ao grupo NANOSSOL, que me acolheu e me auxiliou desde o início da pesquisa, sendo essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante os anos de pesquisa.

Agradeço também, ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, em especial aos docentes que compartilharam seus conhecimentos e sua história comigo. Minha formação e a conclusão deste trabalho não seria possível sem vocês.

“A ciência e a vida cotidiana não podem e não devem se separar. A pesquisa científica baseia-se na curiosidade e na busca pela verdade, e é por meio desse conhecimento que transformamos o mundo ao nosso redor.”

- Marie Curie

## RESUMO

Tecnologias limpas, sustentáveis e eficientes para o desenvolvimento de novas baterias leves e portáteis têm impulsionado aplicações eletrônicas baseadas em filmes finos, buscando encontrar eletrodos que possam desempenhar papéis cruciais na nova geração de dispositivos de armazenamento de energia. Análogos do azul da Prússia (AAP) e dos nanotubos de carbono (NTC) vêm sendo cada vez mais investigados como alternativas de componentes de dispositivos de armazenamento de energia. A combinação de propriedades desejáveis, como o comportamento redox e os sítios intersticiais dos AAP, juntamente com a elevada área superficial e a condutividade elétrica dos NTC, resulta em um nanocompósito promissor para o avanço das baterias de intercalação iônica. Esse trabalho teve como objetivo a síntese de filmes nanocompósitos de hexacianoferrato de cobalto com nanotubos de carbono (HCFCo/NTC), sua caracterização e o estudo eletroquímico de intercalação de íons de alumínio. O material foi sintetizado por meio do método interfacial líquido/ líquido, no qual soluções dos reagentes precursores do HCFCo foram adicionadas a dispersões de NTC em tolueno. O filme nanocompósito foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão de energia e microscopia eletrônica de transmissão, que atestaram a formação do material proposto, assim como a distribuição das partículas de HCFCo em meio ao emaranhado de NTC. Para o estudo eletroquímico, foi montado uma célula de três eletrodos utilizando  $\text{AlCl}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito, tendo o filme depositado sob um eletrodo de carbono, como eletrodo de trabalho, obtendo-se uma capacidade específica de  $94,74 \text{ mA h g}^{-1}$  e retenção de 78% após 10 ciclos sob densidade de corrente de  $0,04 \text{ A g}^{-1}$  (0,5C). O catodo reteve 77,7% da capacidade inicial ao final de 500 ciclos a  $1,62 \text{ A g}^{-1}$  (2C). No teste variando as densidades de corrente, os valores obtidos de capacidade específica foram 97,67, 82,88, 75,04 e  $64,63 \text{ mA h g}^{-1}$  para 0,04, 0,8, 1,62 e  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ , respectivamente, com capacidade de retenção de 66%. O método de síntese se mostrou eficiente, resultando em eletrodos promissores como catodos de baterias aquosas de íon  $\text{Al}^{3+}$ , demonstrando o potencial do filme nanocompósito HCFCo/NTC como material para o desenvolvimento de baterias mais leves, seguras, translúcidas, flexíveis, ambientalmente amigáveis e com alto custo-benefício.

**Palavras-chave:** Análogos do azul da Prússia; matérias nanoestruturados; eletrodo catódico; baterias de íons de alumínio.

## ABSTRACT

Clean, sustainable, and efficient technologies have been driving thin-film-based electronic applications for the development of new lightweight and portable batteries, focusing on the establishment of electrodes that play crucial roles in the next generation of energy storage devices. Prussian blue analogues (PBA) and carbon nanotubes (CNT) have been increasingly investigated as alternative components for energy storage devices. The combination of desirable properties, such as the redox behavior and interstitial sites of PBA, along with the high surface area and electrical conductivity of CNT, results in promising nanocomposites for the advancement of ion-intercalation batteries. This study aimed at the synthesis and characterization of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanotube (HCFCo/CNT) nanocomposite films, ultimately investigating their electrochemical performance in aluminum ion intercalation in aqueous electrolytes. The material was synthesized using the liquid/liquid interfacial method, in which precursor solutions of HCFCo were added to CNT dispersions in toluene. The nanocomposite film was characterized using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and transmission electron microscopy, which confirmed the formation of the proposed material, as well as the distribution of HCFCo particles within the CNT network. For the electrochemical study, a three-electrode cell was assembled using  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$  as the supporting electrolyte, with the film deposited onto a carbon electrode as the working electrode. The material exhibited a specific capacity of  $94.74 \text{ mA h g}^{-1}$  with a retention of 78% after 10 cycles at a current density of  $0.04 \text{ A g}^{-1}$  (0.5C). The cathode retained 77.7% of its initial capacity after 500 cycles at  $1.62 \text{ A g}^{-1}$  (2C). In the test with varying current densities, the specific capacity values obtained were 97.67, 82.88, 75.04, and  $64.63 \text{ mA h g}^{-1}$  for 0.04, 0.8, 1.62, and  $4.0 \text{ A g}^{-1}$ , respectively, with a retention of 66%. The synthesis method proved to be efficient, resulting in promising electrodes as cathodes for aqueous  $\text{Al}^{3+}$ -ion batteries, demonstrating the potential of the HCFCo/CNT nanocomposite film as a material for the development of lighter, safer, translucent, flexible, environmentally friendly, and cost-effective batteries.

**Keywords:** Prussian blue analogues; nanostructured materials; cathode electrode; aluminum-ion batteries.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da estrutura cristalina do AP a) solúvel b) insolúvel .....	2
Figura 2 -	Representação do processo de (des)intercalação do AAP .....	4
Figura 3 -	Imagem representativa dos Nanomateriais de carbono .....	6
Figura 4 -	Imagem representativa dos a) NTCPU e b) NTCPM.....	7
Figura 5 -	Representação da configuração de baterias se inserção iônica íon-Li, que se assemelham a baterias de íon-Na e/ou íon-Al mas diferem os materiais do eletrodo .....	12
Figura 6 -	Representação esquemática de uma célula de íons de alumínio.	14
Figura 7 -	Representação esquemática da síntese do filme HCFCo/NTC pelo método interfacial líquido/líquido .....	20
Figura 8 -	Difratograma do material sólido sintetizado e o padrão atribuído .....	23
Figura 9 -	Espectro Raman do material nanocompósito sintetizado utilizando laser com $\lambda = 532 \text{ nm}$ .....	24
Figura 10 -	Espectro de infravermelho para o composto HCFCo/NTC.....	26
Figura 11 -	Imagem MEV do nanocompósito HCFCo/NTC.....	28
Figura 12 -	Espectro EDS do nanocompósito HCFCo/NTC.....	28
Figura 13 -	Imagem de a) MET e o respectivo b) histograma do nanocompósito HCFCo/NTC .....	30
Figura 14 -	Voltamograma antes da ciclagem de carga e descarga em $1 \text{ mV s}^{-1}$ .	31
Figura 15 -	Perfil de a) carga e descarga e b) estabilidade em $40,74 \text{ mA g}^{-1}$ .	32
Figura 16 -	Perfil de a) carga e descarga e b) estabilidade em $162,96 \text{ mA h g}^{-1}$ .....	33
Figura 17 -	Voltamograma após teste de longa ciclagem em $162,96 \text{ mA h g}^{-1}$ .....	34
Figura 18 -	a) Perfis de carga e descarga e b) teste de densidade de corrente utilizando HCFCo/NTC como catodo.....	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Lista de reagentes .....	19
Tabela 2 -	Resumo das bandas discutidas e a razão $I_D/I_G$ do espectro Raman..	25
Tabela 3 -	Frequências das bandas de absorção para o estudo do nanocompósito HCFCo/NTC.....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAP	Análogos do Azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
ASE	Área superficial específica
BAIA	Baterias aquosas de íons de alumínio
BIA	Bateras de íons de alumínio
BIL	Baterias de íons-lítio
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
ELO	Eletrólitos líquidos orgânico
HCFCo	Hexacianoferrato de cobalto
HCFCo/NTC	Hexacianoferrato de cobalto e nanotubos de carbono
IV	Infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCPU	Nanotubos de carbono de parede única

## **Sumário**

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Demanda energética .....	1
1.2 Azul da Prússia e análogos.....	2
1.3 Hexacianoferrato de cobalto .....	3
1.4 Alótropos de carbono .....	5
1.4.1 Nanotubos de carbono .....	6
1.5 Dispositivos de armazenamento de energia.....	8
1.5.1 Baterias de íons de lítio.....	8
1.5.2 Baterias de íons de alumínio não aquosas .....	13
1.5.3 Baterias aquosas.....	15
1.5.4 Baterias de íons de alumínio aquosas .....	16
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivos gerais.....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
3.1 Reagentes .....	19
3.2 Síntese do filme hexacianoferrato de cobalto com nanotubos de carbono .....	19
3.3 Instrumentação .....	20
3.3.1 Difratometria de raios X .....	20
3.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho .....	21
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	21
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	21
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	22
3.3.6 Análises eletroquímicas .....	22
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
4.1 Difratometria de raios X .....	23
4.2 Espectroscopia Raman .....	24
4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	25
4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	27
4.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia .....	28
4.6 Microscopia eletrônica de transmissão.....	29
4.7 Desempenho eletroquímico .....	30

<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Demanda energética

A expansão populacional e os avanços tecnológicos em busca de maior qualidade de vida para a sociedade levaram a um aumento exponencial no uso de combustíveis fósseis, que além de ser um recurso limitado, tem consequências ambientais significativas através do aquecimento global, com o aumento da concentração de gases estufa resultantes da sua queima, provocando mudanças climáticas severas.<sup>1</sup>

Embora várias fontes de energia renováveis tenham características promissoras, a maioria de suas alternativas são intermitentes e, por conseguinte, devem ser integradas com outros meios de geração de energia e/ou sistemas de armazenamento de energia adequados.<sup>1</sup> A necessidade de um sistema de armazenamento de energia eficiente e flexível com elevada capacidade aumentará à medida que o consumo de energia renovável aumentar mais de 80% até 2050.<sup>1,2</sup>

Fontes como solar ou eólica apresentam algumas problemáticas, visando o uso em escala mundial, uma vez que não podem ser armazenadas ou transportadas diretamente, necessitando serem convertidas em eletricidade para sua utilização.<sup>3</sup> Em dias com ventos calmos a capacidade de geração de energia das turbinas eólicas pode reduzir em 100%, enquanto dias nublados podem provocar a redução de até 70% da capacidade das centrais solares. Esta situação está relacionada às flutuações na produção de potência do gerador tradicional de centrais elétricas e a variabilidade da demanda.<sup>3</sup> Com a crescente integração de fontes de energias renováveis imprevisíveis, este desafio se torna cada vez mais complexo.<sup>1</sup>

Diversas tecnologias de armazenamento de energia, são estudadas e discutidas, como armazenamento de energia térmica a partir do calor latente, que é dado pela quantidade de energia necessária para a mudança de fase de uma substância, do calor sensível, que pode ser definido como a quantidade de energia necessária para elevar em 1 °C a temperatura de 1 g de material, e termoquímico, sendo utilizado para aquecimentos ou geração de energia. O armazenamento de energia mecânica, pode ser realizado utilizando bombeamento hidráulico, ar comprimido ou acelerando um rotor a altas velocidades, podendo acionar turbinas e gerar eletricidade.<sup>4</sup> Outra tecnologia explorada é o armazenamento de energia química, como a produção de hidrogênio por eletrólise, sendo aplicada em células combustíveis para geração de energia elétrica.<sup>4</sup>

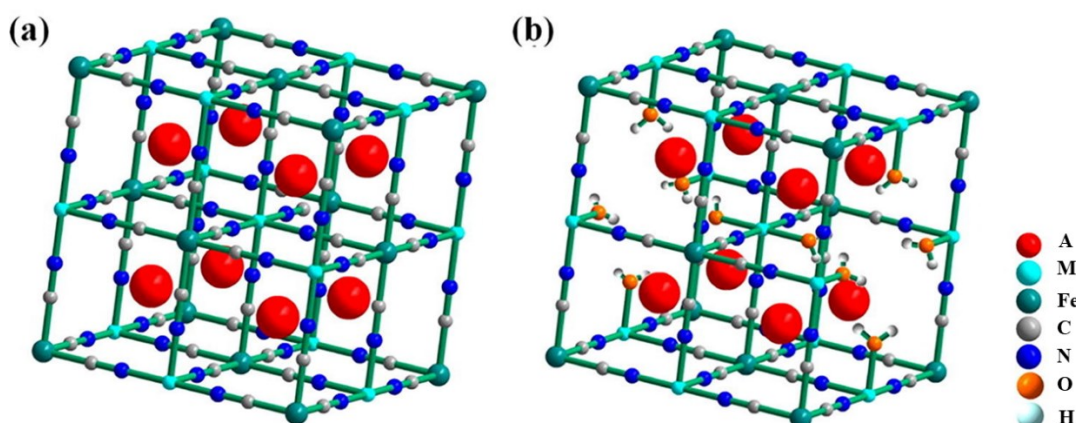
Dispositivos recarregáveis para o armazenamento e geração de energia eletroquímica destacam-se devido à sua alta eficiência de conversão de energia, excelente desempenho, compactidade e confiabilidade. Os sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia têm sido amplamente aplicado em diferentes contextos, desde o armazenamento em larga escala até dispositivos portáteis, principalmente devido ao seu custo relativamente baixo e à eficiência operacional.<sup>5</sup>

## 1.2 Azul da Prússia e análogos

O Azul da Prússia (AP), quimicamente conhecido como hexacianoferrato(II) de ferro(III), foi descoberto acidentalmente pelo artista Heinrich Diesbach, em Berlin no ano de 1704.<sup>6</sup> Seu objetivo era produzir um pigmento vermelho, mas obteve uma coloração azul quando misturou potássio contaminado com óleo de origem animal, que era rico em bases orgânicas, como o pirrol, e vários cianetos de alquila.<sup>6</sup>

Quimicamente, o Azul da Prússia ainda era uma estrutura desafiadora para os cientistas. Até que, em 1936, Keggins e Miles demonstraram a estrutura química e cristalina deste complexo através da difratometria de raios X.<sup>7</sup> Como mostrado na Figura 1, Ludi e colaboradores<sup>7</sup> investigaram que de fato o composto apresenta estrutura cúbica de face centrada com átomos de ferro alternados entre os estados de oxidação Fe(II) e Fe(III), de tal forma que os íons de ferro (III) estão cercados de forma octaédrica por átomos de nitrogênio, enquanto os íons de ferro (II) são cercados por átomos de carbono. A partir da estrutura química investigada, duas formulas para o AP são elucidadas, uma dita como “solúvel” ( $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ) e a outra “insolúvel”  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ .<sup>8</sup>

**Figura 1.** Representação da estrutura cristalina do AP a) solúvel b) insolúvel.



Fonte: Adaptado de Xie *et al.*<sup>9</sup>

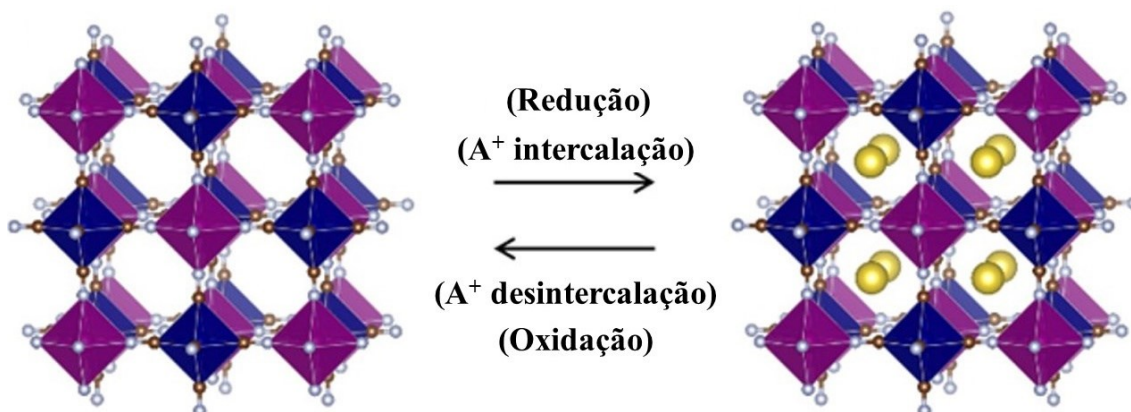
Vale ressaltar que, as duas estruturas do AP são insolúveis em termos de solubilidade, apresentam constante de produto de solubilidade baixa ( $K_{ps} = 3,3 \times 10^{-41}$ ), elas se diferem como estrutura pois a forma “insolúvel” representa um composto de valência mista devido aos átomos de ferro presentes em diferentes estados de oxidação, enquanto os íons de ferro (III) de spin alto estão ligados por átomos de nitrogênio em um ambiente octaédrico, já os de ferro (II) de spin baixo são cercados por átomos de carbono, causando vacâncias na estrutura cubica de face centrada.<sup>8</sup> Desse modo, essa estrutura aberta possibilita a ocupação destas vacâncias por moléculas de água intersticiais coordenadas aos íons ferro (III).<sup>8</sup> Assim, o AP é uma rede estruturada de metais de transição estável, inerte e com propriedades semicondutoras.

A aplicação deste material em sistemas que buscam aproveitar destas propriedades atrativas fez com que inúmeras áreas da química se dirigissem ao AP. Sua aplicação em materiais catódicos, fornecendo uma solução para a combinação de alta capacidade e longa vida útil devido à alta capacidade teórica de  $170 \text{ mA h g}^{-1}$  e robustez da estrutura. Os chamados análogos do azul da Prússia, que são estruturas mais atrativas para este ramo da eletroquímica e eletroanalítica devido sua fórmula química geral descrita como  $A_l M_n [N_m (CN)_6] \cdot x H_2O$  (A corresponde a íons de metal alcalino, como sódio ou potássio;  $l$ ,  $n$  e  $m$  são coeficientes estequiométricos;  $x$  é a quantidade de moléculas de água na estrutura; M e N são metais de transição).<sup>8</sup> Com isso, variando os metais de transição inseridos na estrutura, o coordenado ao nitrogênio (M) ou o coordenado ao carbono (N), é sintetizado um novo material, com diferentes propriedades e inúmeras formas de ser explorado,<sup>9-11</sup> podendo ser empregado em sistemas de inserção iônica, como eletrodos de bateria,<sup>12</sup> sensores<sup>13</sup> e biosensores<sup>14</sup> e dispositivos eletrocromicos.<sup>15</sup>

### 1.3 Hexacianoferrato de cobalto

Os análogos do azul da Prússia são atraentes no campo da eletroquímica devido especialmente a sua estrutura aberta, permitindo a (des)intercalação de íons de modo reversível (Figura 2). As cavidades da estrutura permitem a intercalação de diferentes cátions entre os interstícios, mantendo a eletroneutralidade no sistema.<sup>16</sup> Em baterias, a densidade de energia é um parâmetro muito importante que está relacionada com a movimentação dos íons e elétrons no sistema. Se esse fluxo é lento, a densidade de energia da bateria diminuiu, logo, é necessário utilizar materiais hospedeiros porosos que permitam o transporte rápido de íons.

**Figura 2.** Representação do processo de (des)intercalação do AAP.



Fonte: Adaptado de Okubo *et al.*<sup>16</sup>

Trabalhos na literatura relatam a substituição de diferentes metais de transição na estrutura dos AAP, como zircônio,<sup>17</sup> zinco,<sup>18</sup> vanádio,<sup>19</sup> cobre<sup>20</sup> e cobalto.<sup>21</sup> Esses metais podem facilmente substituir o ferro (II) do azul da Prússia por possuírem o mesmo número de oxidação e raios atômicos próximos. Com isso, adicionando novos cátions na estrutura é provocado uma distorção na rede cristalina produzindo vacâncias da molécula de alto spin juntamente com distorções nas cavidades intersticiais, facilitando a intercalação de diferentes íons.

Em especial, o hexacianoferrato de cobalto (HCFCo) é amplamente pesquisado e buscados para sistemas de armazenamento de energia devido às propriedades geradas pela interação entre os estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  (alto spin)- $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$  (baixo spin)- $\text{Fe}^{2+}$ , onde a transferência de elétrons é acompanhada pela mudança do estado de alto spin para baixo spin, devido a transferência de carga de metal para metal, uma característica comum entre os hexacianoferratos metálicos. No entanto, o processo redox presente no HCFCo é distinto de outros hexacianoferratos, como zinco ou zircônio, pois os potenciais de meia onda dos metais presentes na estrutura (Co e Fe) estão dentro da janela de potencial de sistemas aquosos (0 a 1,2 V), sendo que potencial de meia onda é o ponto intermediário entre os potenciais de oxidação e redução de um determinado par redox. Logo, o HCFCo possui dois metais eletroquimicamente ativos em sua estrutura dentro da janela de potencial da água.<sup>22</sup>

No entanto, os AAP apresentam propriedades cinéticas limitadas devido à sua pequena área de superfície e baixa condutividade durante as reações redox. Apesar das vantagens, ainda enfrentam desafios em relação à aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, como a baixa capacidade de taxa sob altas densidades de corrente, resultante da cinética de reação lenta.<sup>23</sup> Consequentemente, a integração de nanomateriais de carbono com os AAPs surge como uma solução viável, aproveitando efeitos sinérgicos para melhorar de forma sustentável o

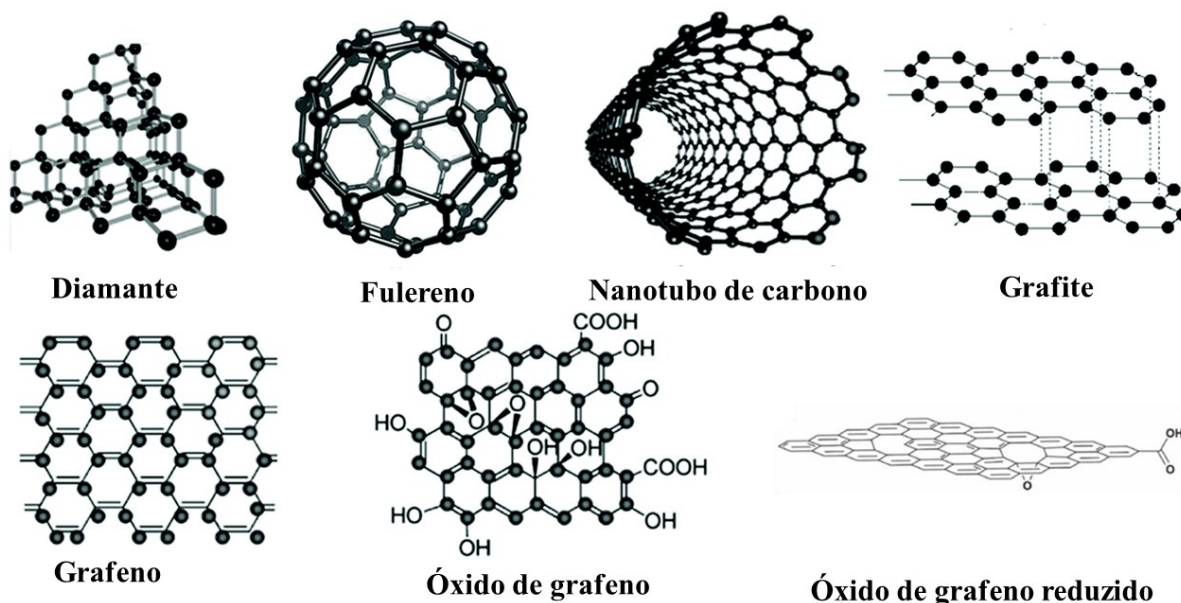
desempenho eletroquímico. O contato extensivo entre as duas estruturas, juntamente com as superfícies expostas, contribui para o armazenamento interfacial e superficial. A alta condutividade de elétrons e íons permite a rápida difusão de cátions na estrutura interna, devido ao encurtamento do comprimento de difusão de íons. Essa característica reflete no bom desempenho do material, com excelente capacidade de taxa e aumento da capacidade específica, como demonstrado por Zhang e colaboradores.<sup>23,24</sup>

#### **1.4 Alótropos de carbono**

As áreas da Nanotecnologia e Nanociência emergiram com mais importância e reconhecimento no final do século XX, sendo dedicadas ao estudo e manipulação de materiais cujas dimensões se encontram na escala nanométrica, geralmente entre 1 e 100 nm.<sup>25</sup> A redução do tamanho das partículas de um material para essa escala resulta em mudanças significativas em suas propriedades físico-químicas, devido a efeitos quânticos, como o confinamento quântico que ocorre a partir do confinamento de elétrons em espaços mais reduzidos e o tunelamento quântico, que permite que elétrons atravessem barreiras de energia influenciando o transporte elétrico do material, e devido ao aumento da razão superfície/volume.<sup>26</sup>

Essas alterações influenciam diretamente nas características ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e térmicas dos materiais, possibilitando novas aplicações tecnológicas em diversos campos, como eletrônica, medicina, energia e ciência dos materiais.<sup>26</sup> Alótropos de carbono (Figura 3) como o diamante, grafite, nanotubos de carbono, grafeno e seus óxidos, vêm ganhando destaque na comunidade científica devido às suas propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas, químicas e óticas, possibilitando a utilização desses materiais em diversas áreas.<sup>27-30</sup>

**Figura 3.** Imagem representativa das nanoestruturas de carbono.



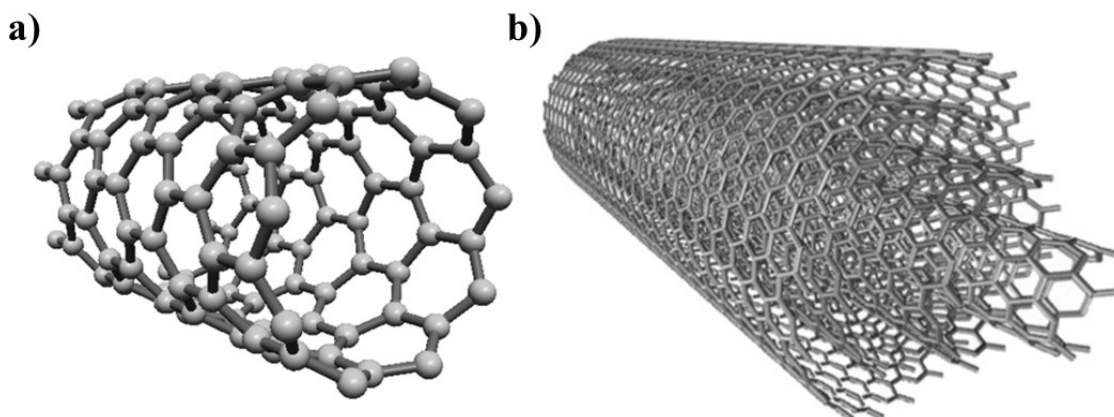
Fonte: Adaptado de Yan *et. al* e Yin *et. al*.<sup>27,31</sup>

#### 1.4.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos por Sumio Iijima, que, em 1991, publicou um artigo na revista *Nature* descrevendo um “novo tipo de estrutura finita de carbono, composta por tubos semelhantes a agulhas”, caracterizados como “tubos coaxiais formados por folhas de grafite, variando em número de 2 até aproximadamente 50 nm”. Desde então, as pesquisas sobre os nanotubos de carbono avançaram significativamente, investigando suas propriedades e possíveis aplicações.<sup>29,32</sup>

Apesar da descrição de Iijima, hoje se sabe que, na verdade, os nanotubos de carbono são constituídos por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , organizados em folhas enroladas de grafeno - estrutura na qual os átomos de carbono se dispõem em anéis hexagonais - resultando em uma geometria cilíndrica, e não de folhas de grafite. Além disso, se assemelham a tubos devido a estrutura oca, e não a agulhas, que são maciças. Esses materiais podem ser classificados em duas categorias principais: os nanotubos de parede única (NTCPU), que consistem em um único tubo com diâmetros variando entre 0,4 e 2 nm,<sup>33</sup> e os nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM), compostos por múltiplos nanotubos concêntricos, separados por uma distância de aproximadamente 0,34 nm, com diâmetros que variam de 2 a 100 nm.<sup>34</sup>

**Figura 4.** Imagem representativa dos a) NTCPUs e b) NTCPMs.



Fonte: Adaptado de a) Akbari *et al.*<sup>28</sup> e b) Zannotti *et al.*<sup>35</sup>

A condutividade deste material está diretamente relacionada ao seu diâmetro e à sua quiralidade. Além disso, a alta mobilidade eletrônica se deve ao movimento balístico dos elétrons em sua estrutura. Os NTCPUs apresentam comportamento metálico, enquanto os NTCPMs podem ser metálicos ou semicondutores,<sup>30</sup> dependendo do ângulo de enrolamento das folhas de grafeno, que define sua quiralidade e influencia o alinhamento dos orbitais  $\pi$ . Assim, para aplicações eletroquímicas, os NTCPMs são mais adequados devido à sua maior condutividade elétrica, tornando-os materiais promissores para uso em eletrodos.<sup>30</sup>

As ligações de carbono hibridizados em  $sp^2$  dos NTC são mais fortes que as ligações de carbono hibridizados em  $sp^3$  do diamante, o que confere elevada resistência mecânica e rigidez.<sup>36</sup> Além disso, apresentam alta condutividade elétrica, como já mencionado, alta mobilidade de portadores de carga e alta estabilidade química, sendo que a ligação entre carbonos é uma das mais estáveis na natureza. O diâmetro nanométrico dos NTCs faz com que apresentem elevada área superficial específica (ASE), sendo encontrados valores entre 150 e 790  $m^2 g^{-1}$  para NTCPU.<sup>36</sup> Enquanto para NTCPM o número de paredes é um parâmetro importante que determina a ASE, para duas paredes foram medidos 680-580  $m^2 g^{-1}$  e 500  $m^2 g^{-1}$  para NTC de três paredes.<sup>36</sup>

A mobilidade de portadores de carga é um parâmetro fundamental que descreve a facilidade com que os elétrons ou lacunas se deslocam sob a influência de um campo elétrico aplicado.<sup>36</sup> Essa propriedade está diretamente relacionada com a densidade de corrente do material, os NTCPU apresentam densidade de corrente entre  $10^7$  e  $10^8 A cm^{-2}$ ,<sup>37</sup> já os NTCPM possuem valores mais altos por serem metálicos, aumentando a capacidade de condução de corrente, variando de  $10^6$  a  $10^9 A cm^{-2}$ .<sup>38</sup>

Dessa forma, neste trabalho, serão usados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs), uma vez que seu alto grau de condutividade elétrica, estabilidade estrutural e maior superfície ativa os tornam mais adequados para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Essas características permitem uma eficiente transferência de carga e melhoram o desempenho eletroquímico dos eletrodos, tornando os NTCPMs uma escolha promissora para a otimização desses sistemas.

## 1.5 Dispositivos de armazenamento de energia

Como discutido anteriormente, o aumento populacional provoca uma crescente busca por dispositivos capazes de armazenar energia com o objetivo de reduzir ou eliminar o uso de combustíveis fósseis e os males que eles podem provocar, fazendo com que novos dispositivos sejam explorados por pesquisadores.<sup>1</sup> Para isso, esses sistemas devem apresentar alguns critérios como, serem eficazes na conversão de energia de modo amigável ao meio ambiente e exibirem alta eficiência energética.<sup>1</sup>

Nesse sentido, um desafio presente na construção de novos dispositivos de armazenamento de energia é o desenvolvimento de eletrodos capazes de armazenar energia de forma mais eficiente e rápida, através de montagens de sistemas que proporcionam elevados valores de densidade de energia e potência, além de serem ambientalmente amigáveis, seguros, leves e de baixo custo.<sup>39</sup> Células a combustível, baterias e capacitores surgem como possíveis alternativas que apresentam tecnologias mais eficazes para estes sistemas. Mas, apesar de progressos utilizando células combustível, ainda existem problemas que devem ser solucionados antes que esses dispositivos possam ser considerados baratos e amplamente utilizados, como sua durabilidade, baixa densidade de potência e baixa durabilidade mecânica.<sup>1</sup> Por sua vez, os capacitores armazenam energia elétrica entre duas placas condutoras quando submetidos a um campo elétrico, esses dispositivos também possuem problemas relacionados a capacidade de armazenamento de carga.<sup>39</sup>

### 1.5.1 Baterias de íons de lítio

As baterias de íons de lítio (BIL) têm sido amplamente empregadas em uma variedade de sistemas e dispositivos devido à sua alta densidade energética de  $150 \text{ Wh kg}^{-1}$ ,<sup>40</sup> ao mesmo tempo em que apresentam excelente estabilidade ao longo de múltiplos ciclos de carga e descarga. Essas baterias surgiram no mercado há 25 anos como resultado do trabalho da *Asahi*

*Kasei*, além do desenvolvimento e marketing da *Sony Corporation*. O interesse pela tecnologia do lítio metálico se deve à sua elevada energia específica e densidade energética, juntamente com seu baixo peso atômico.<sup>41</sup>

Baterias de íons de lítio são compostas por várias células eletroquímicas, cada uma contendo um eletrodo positivo (catodo) à base de óxido metálico de lítio e um eletrodo negativo (anodo) constituído de material ativo de carbono grafítico.<sup>42</sup> Esses eletrodos são separados eletricamente por uma fina película plástica porosa (separador), que contém a solução eletrolítica não aquosa, geralmente composta por  $\text{LiPF}_6$  em forma de sal e carbonatos orgânicos como solventes. Além disso, coletores de corrente conectam a célula eletroquímica a um circuito externo contendo a carga a ser alimentada.<sup>42</sup>

As BILs são amplamente utilizadas em diversos dispositivos, desde pequenos aparelhos portáteis até veículos elétricos. Várias iniciativas governamentais recentes incentivam ou até mesmo obrigam os proprietários de automóveis a mudar para elétricos. Por exemplo, a Noruega proibirá a venda de carros movidos a gasolina até 2025, enquanto o Reino Unido, a Irlanda, a Alemanha e a Holanda planejam fazer o mesmo até 2030, e a França até 2040. Além disso, o recente plano da União Europeia para combater o aquecimento global propõe a proibição de novo motores de combustão interna até 2035. Nesse contexto, a demanda por lítio continuará a aumentar enquanto as BILs forem a principal fonte de energia para veículos elétricos, podendo crescer até 44 vezes até 2030.<sup>42,43</sup>

No entanto, alguns desafios ainda acompanham essas baterias, como questões relacionados à disponibilidade limitada de lítio na crosta terrestre e à sua distribuição desigual. A maioria das reservas minerais de lítio está concentrada no Chile (44%), Austrália (22%), Argentina (9%), China (7%) e vários outros países, que juntos representam os 18% restantes.<sup>44</sup> Dessa forma, a distribuição deste metal é extremamente desigual em nível global. Além disso, os recursos de lítio são divididos em três categorias: salmouras (principal fonte), lítio de rocha dura e depósitos alojados em sedimentos (geralmente denominados “argila”).<sup>44</sup>

Com o aumento da demanda por lítio, os impactos ambientais e sociais da mineração tendem a aumentar. Na Argentina, comunidades indígenas relatam que as operações de lítio em suas terras ameaçam sua sobrevivência e seus direitos.<sup>42</sup> Um estudo recente sobre o impacto da escassez de água ao longo do ciclo de vida demonstrou que o uso da água na mineração de salmoura de lítio no Chile e na China, principalmente devido às perdas por evaporação, pode agravar a escassez natural de água doce para os seres humanos e ecossistemas.<sup>45</sup> A reciclagem de baterias surge como uma alternativa para reduzir a exploração excessiva do lítio nessas reservas, pois contribui para a diminuição do consumo de energia e as emissões de gases de

efeito estufa.<sup>46</sup> Mesmo com a reciclagem, o impacto ambiental das baterias de íons de lítio ainda é significativo. Segundo Boyden, os processos pirometalúrgicos geram altos impactos devido à incineração de plásticos, contribuindo para o aquecimento global, e ao uso de eletricidade, aumentando a toxicidade humana e a ecotoxicidade terrestre. Já os processos hidrometalúrgicos são problemáticos devido ao descarte em aterros, agravando a ecotoxicidade e o aquecimento global, além do alto consumo de energia. Além disso, o transporte das baterias para reciclagem tem um impacto ambiental expressivo, aumentando drasticamente as emissões de carbono e a toxicidade, tornando a reciclagem uma solução ainda longe de ser sustentável.<sup>46</sup>

Somado a isso, as baterias íons de lítio apresentam problemas relacionados à segurança, provocados pela degradação e geração de dendritos.<sup>47</sup> As células de íon de lítio se degradam como resultado de seu uso e exposição às condições ambientais, de modo que o eletrólito presente e a bateria não podem entrar em contato com o ar, o que afeta a capacidade das células de armazenar energia, atender às demandas de energia e, por fim, leva ao término de sua vida útil. A degradação em células de BILs resulta de uma interação complexa entre diversos mecanismos físicos e químicos, que afetam os diferentes componentes das células: os eletrodos, o eletrólito, o separador e os coletores de corrente. Os efeitos físicos mensuráveis podem ser resumidos em termos de perda de estoque de lítio, perda do material ativo do eletrodo positivo e perda do material ativo do eletrodo negativo.<sup>47</sup>

Outro problema das BILs é o emprego de eletrólitos líquidos orgânicos (ELOs), que representam uma grave preocupação de segurança, pois podem causar incêndios e explosões.<sup>48</sup> O crescimento severo de dendritos em ELOs, acompanhado de problemas de desempenho e do rápido decaimento da segurança devido a curtos-circuitos, impulsiona a busca por novos métodos para manter a transferência de massa nessas células.<sup>48</sup> Nos ELOs, o crescimento dos dendritos está relacionado à deposição e dissolução não homogênea do metal de lítio, o que leva à formação de uma interface eletrolítica sólida instável entre o metal e o eletrólito. Essa instabilidade causa quedas no desempenho devido à degradação, comprometendo a vida útil da bateria e provocando superaquecimento, o que pode resultar em explosões.<sup>48</sup> É certamente do interesse da indústria de baterias reagir fortemente para evitar tais ocorrências o mais rápido possível, investigando novas opções para componentes das células, como o catodo e eletrólito.

Dispositivos de inserção de íons consistem em dois eletrodos condutores de íons e elétrons, separados por um eletrólito condutor de íons e conectados de modo a possibilitar o fluxo de elétrons e o fechamento do circuito.<sup>49</sup> 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, denominado

material hospedeiro. Dessa forma, para que a inserção de fato ocorra, tanto um elétron quanto um sítio desocupado na superfície da rede hospedeira deve estar disponíveis, uma vez que, ao entrar na rede, o íon mantém sua carga, enquanto o elétron é transferido para a rede hospedeira. Assim, o processo ocorre com a presença simultânea de vacâncias (ausência do íon) e buracos (ausência do elétron) na rede hospedeira.<sup>49</sup>

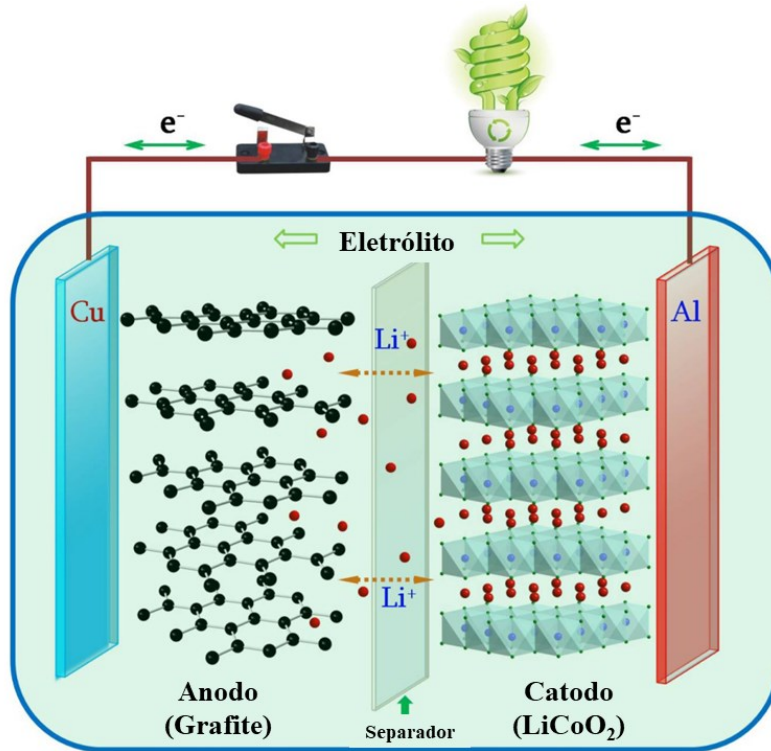
Nesses sistemas, as reações de intercalação nos catodos podem ser expressas por:



Onde o íon é intercalado ( $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$  etc.) em diferentes materiais, geralmente com presença de metais de transição ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zi}$  etc.) com misturas como sulfetos, óxidos e ainda estruturas de valência mista como os análogos do azul da Prússia. O material anódico nessas baterias são compostos de intercalação, ligas ou compostos de metais de transição onde o metal está em baixo estado de oxidação.<sup>49</sup>

Para uma bateria de íons de lítio, ou de inserção iônica, os íons são extraídos do catodo e inseridos no anodo durante o processo de carga, enquanto a reação inversa ocorre no processo de descarga. Associadas às reações de inserção/reinserção de íons nos eletrodos, ocorrem reações de oxirredução nos metais de transição envolvidos, como  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , ou na densidade eletrônica deslocalizada de orbitais  $\pi$ , como em materiais variados do grafite e nos nanotubos de carbono.<sup>50</sup> Os fatores que determinam a capacidade de íons de lítio, ou para outros íons, por meio da intercalação são: i) a capacidade do hospedeiro, ou do eletrodo, de alterar os estados de valência, ii) o espaço disponível para acomodar os íons e, iii) a reversibilidade das reações de intercalação. A Figura 5 ilustra a estrutura, os componentes e os modos de operação de uma célula de bateria de inserção iônica típica.<sup>50</sup>

**Figura 5.** Representação da configuração de baterias se inserção iônica íon-Li, que se assemelham a baterias de íon-Na e/ou íon-Al mas diferem os materiais do eletrodo.



Fonte: Adaptado de Liu (2016).<sup>50</sup>

Nas baterias, a quantidade de carga capaz de ser armazenada no material presente no eletrodo é expressa pelo termo capacidade específica,  $C$  ( $\text{mA h g}^{-1}$ ), que está associada à quantidade de íons intercalados reversivelmente. Este parâmetro pode ser calculado como está demonstrado na Equação 2, onde  $I$  é a corrente aplicada (mA),  $t$  é o tempo de descarga (h), e  $m$  é a massa de material ativo presente no eletrodo (g).

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

Em todos os sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos, há uma compensação entre densidade de energia e densidade de potência.<sup>51</sup> Em taxas elevadas de carga e descarga, as resistências cinéticas da célula resultam em perdas significativas, levando à redução na densidade de energia. Essas resistências cinéticas estão associadas a limitações na condutividade elétrica e iônica dos componentes da célula. Geralmente, a densidade de potência pode ser aumentada à custa da densidade de energia, por meio da substituição de parte do material ativo por cargas condutoras e da introdução de poros maiores para facilitar o transporte de íons.<sup>51</sup> Nesse contexto, a densidade de energia de uma bateria é denominada pelo produto

entre sua diferença de potencial de operação e capacidade, enquanto a densidade de potência representa a taxa na qual a energia pode ser armazenada ou extraída da célula. Para a comparação entre células de diferentes tamanhos, utiliza-se a convenção da taxa C, na qual 1C corresponde à taxa necessária para carregar ou descarregar por técnicas galvanostáticas uma célula em 1 hora. Assim, uma taxa C específica determina a densidade de corrente como um múltiplo da densidade de corrente em 1C.<sup>51</sup>

### 1.5.2 Baterias de íons de alumínio não aquosas

Tendo em vista as problemáticas que as baterias de íons de lítio carregam, novos sistemas eletroquímicos surgem como alternativa para o armazenamento de energia, com custo reduzido, seguras, ecológicas e éticas. Como alternativa, a primeira abordagem atraente são as baterias de íons de sódio que, devido à semelhança com a operação com as baterias de íons de lítio e à abundância de sódio, são altamente buscadas e estudadas.<sup>52</sup> As semelhanças fundamentais nas propriedades eletroquímicas e físico-químicas do Na e Li ampliaram o desenvolvimento de baterias de íons de sódio, que está transcendendo do estágio de laboratório para a produção comercial devido a densidade de energia de  $90 \text{ Wh kg}^{-1}$ , desenvolvida por cientistas franceses, em 2015.<sup>52</sup> No entanto, o tamanho maior do íon sódio causa um ciclo de vida de baixo desempenho, além de baixas capacidades de taxa e densidades específicas de energia. Além disso, o sódio metálico é reativo, e os eletrólitos utilizados são geralmente orgânicos, também inflamáveis. A energia específica é agravada pelo potencial inferior do  $\text{Na/Na}^+$  ( $E^\circ = 2,71 \text{ V}$ ) em comparação com o  $\text{Li/Li}^+$  ( $E^\circ = 3,05 \text{ V}$ ). O armazenamento reversível e durável de íons de sódio no eletrodo negativo é um grande obstáculo, pois o sódio não se intercala adequadamente no grafite.<sup>53</sup>

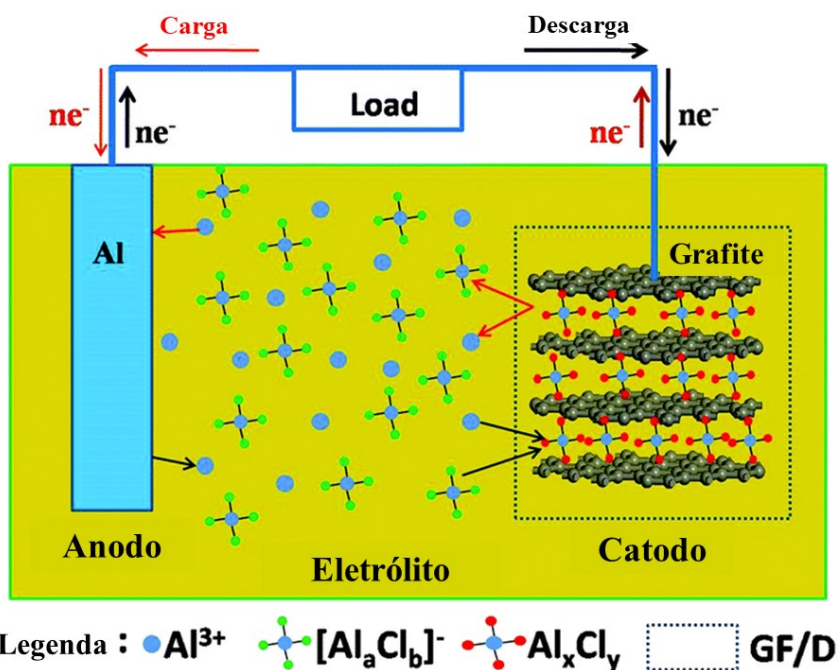
As baterias de íons de alumínio (BIA) também são uma alternativa, mas apresentam propriedades diferente das baterias convencionais de íons de lítio. O argumento convincente para o uso das BIA é tão direto quanto para as outras baterias à base de metal de baixo custo, considerando que o alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre.<sup>52</sup> Um impulso adicional vem do conhecimento fundamental disponível sobre a eletroquímica do alumínio. Existem alguns fatores que fazem com que as baterias de íons alumínio sejam ideais para esses sistemas, como o fato de o alumínio poder trocar três elétrons em uma reação redox por cátion. Isso significa que a inserção de um alumínio  $\text{Al}^{3+}$  é equivalente a três íons  $\text{Li}^+$  em catodos de intercalação iônica. Como resultado, o alumínio tem uma energia

específica de  $3,0 \text{ Ah g}^{-1}$ , ligeiramente inferior ao lítio metálico, e tem densidade de energia de  $8,0 \text{ Ah g}^{-1}$ , superior ao lítio ( $2,0 \text{ Ah g}^{-1}$ ).<sup>52,53</sup>

Além disso, o alumínio possui capacidade volumétrica maior que os metais Li, Na, K, Mg, Ca e Zn ( $2,7 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), isso significa que, novamente, a energia armazenada nas baterias de alumínio por volume é maior do que em outras baterias à base de metal.<sup>52</sup> Portanto, espera-se que as BIAs sejam menores em tamanho. A somatória de todos esses fatores contribui para que a inserção dessa tecnologia no mercado seja mais fácil. A Comissão Europeia lançou em 2015 um ambicioso projeto intitulado “ALION” para desenvolver baterias de alumínio para aplicações de armazenamento de energia em sistemas de produção de eletricidade descentralizados.<sup>52</sup>

As baterias recarregáveis de alumínio são denominadas como baterias de íons de alumínio pela comunidade científica devido ao funcionamento destas baterias. A Figura 6 representa uma configuração esquemática de uma bateria típica de íons alumínio, que é composta principalmente de metal de alumínio puro como anodo, um catodo e um eletrólito.

**Figura 6.** Representação esquemática de uma célula de íons de alumínio.



Fonte: Adaptado de Sun *et al.*<sup>54</sup>

No entanto, diversos desafios impedem a comercialização das baterias não-aquosas de íons de alumínio. O principal foco dessas baterias é explorar as propriedades eletroquímicas do alumínio metálico como anodo.<sup>52</sup> No entanto, o alumínio primário apresenta passivação

intrínseca devido à formação de uma camada protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com aproximadamente 5 nm de espessura em condições ambientes (25°C). Essa camada de óxido não apenas reduz o potencial do eletrodo abaixo do valor teórico, mas também pode causar um atraso ou até mesmo interromper completamente a atividade eletroquímica do alumínio.<sup>52</sup> Além disso, os eletrólitos baseados em cloroaluminatos são altamente corrosivos, restringindo a escolha de coletores de carga e materiais de encapsulamento das células. Esses eletrólitos, frequentemente compostos por líquidos iônicos, apresentam alta viscosidade, são higroscópicos e possuem um custo elevado.<sup>52</sup> Tais fatores comprometem a segurança e dificultam a viabilidade da produção em larga escala de BIAs. Embora o uso de eletrólitos orgânicos inflamáveis tenha sido explorado como alternativa, essa abordagem não soluciona as preocupações relacionadas à segurança.<sup>52</sup>

O desempenho do catodo também impõe limitações, pois a maioria dos materiais investigados apresenta baixas capacidades de carga e dificuldades na inserção dos íons  $\text{Al}^{3+}$ , devido à complexidade do processo de intercalação de íons trivalentes. Essa limitação resulta em baixa cinética e instabilidade dos catodos nos eletrólitos, levando à autodescarga e reduzindo a vida útil das baterias. Como consequência, a capacidade específica das BIAs é severamente limitada, alcançando valores médios de  $48,6 \text{ mA h g}^{-1}$ , sendo que o maior valor já relatado é de  $192 \text{ mA h g}^{-1}$ .<sup>55</sup> No entanto, em configurações de célula completa (*full cel*), a capacidade máxima atingida foi de apenas  $39 \text{ mA h g}^{-1}$ .<sup>52,53</sup>

### 1.5.3 Baterias aquosas

O eletrólito presente nas baterias desempenha um papel fundamental na química do sistema, impactando diretamente no desempenho da célula. Como discutido anteriormente, os eletrólitos em baterias recarregáveis podem apresentar diferentes composições e estados físicos, incluindo eletrólitos orgânicos, líquidos iônicos em estado sólido e eletrólitos aquosos. Entre essas opções, os eletrólitos aquosos oferecem diversas vantagens.<sup>56</sup> Primeiramente, a água é o solvente mais abundante do planeta, e sua purificação apresenta um custo relativamente baixo, enquanto a produção de líquidos iônicos ou solventes orgânicos geralmente depende de derivados do petróleo e consome grandes quantidade de energia.<sup>56</sup> Em segundo lugar, ao contrário dos solventes orgânicos, a água não é tóxica, não causa danos ambientais e seus produtos de eletrólise - gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) - não apresentam risco de envenenamento. Além disso, a natureza não inflamável da água garante maior segurança para baterias que utilizam eletrólitos aquosos.<sup>56</sup>

A condutividade iônica dos sais dissolvidos em água é significativamente superior à dos eletrólitos orgânicos e em estado sólido, resultando em melhor eficiência eletroquímica.<sup>56</sup> Além disso, uma ampla variedade de metais pode ser utilizada nesses sistemas, incluindo metais alcalinos e alcalinos terrosos, que são naturalmente abundantes. Em partículas, cátions metálicos multivalentes, como o alumínio, podem apresentar vantagens no meio aquoso, pois permitem a transferência de múltiplos elétrons, aumentando a capacidade específica e a densidade de energia.<sup>56</sup> No entanto, os eletrólitos aquosos são limitados pela janela de estabilidade eletroquímica da água, que termodinamicamente varia entre 0 e 1,23 V (em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio). Em potenciais baixos, ocorre a redução da água com a liberação de gás hidrogênio ( $H_2$ ) na superfície do anodo, enquanto em potenciais elevados, a oxidação da água resulta na liberação de gás oxigênio ( $O_2$ ) na superfície do catodo.<sup>56</sup> No entanto, algumas estratégias podem ser empregadas para minimizar ou impedir a hidrólise da água, como a escolha apropriada do sal que compõe o eletrólito, de modo que a janela de potencial da célula seja expandida.<sup>56</sup>

Em eletrólitos aquosos, as moléculas de água podem solvatar íons (cátions e ânions) ou permanecer em estado livre, sem coordenação específica.<sup>56</sup> Para inibir a reação de hidrólise, é essencial minimizar a quantidade de moléculas de água descoordenadas. Uma abordagem eficaz é a utilização de metais com menor raio iônico, ou seja, maior raio de solvatação, alta razão carga raio e considerável acidez de Lewis. Nessas condições, a solvatação do cátion pela água é favorecida, formando uma camada de solvatação altamente estável e reduzindo a propensão à hidrólise.<sup>56</sup>

#### *1.5.4 Baterias de íons de alumínio aquosas*

As baterias aquosas de íons de alumínio (BAIA) surgem como uma alternativa promissora devido à elevada capacidade volumétrica do alumínio e ao menor raio iônico do  $Al^{3+}$ , que favorece a química intercalativa, como discutido anteriormente.<sup>57</sup> Além disso, a alta abundância e a fácil acessibilidade das matérias-primas de alumínio tornam as BAIA atraentes para aplicações de armazenamento de energia em larga escala. Atualmente, o alumínio metálico não pode ser empregado diretamente como anodo em eletrólitos aquosos, pois seus potenciais de deposição/dissolução eletroquímica estão muito além da janela de estabilidade eletroquímica da água.<sup>57</sup> Dessa forma, a busca por materiais adequados para o anodo nesses sistemas continua sendo um desafio relevante. Alternativamente, eletrodos baseados em folhas de grafite e grafeno têm sido explorados.

Além da questão do anodo, ainda há uma disponibilidade limitada de materiais catódicos estáveis para BAIA.<sup>57</sup> Nesse contexto, Liu e colaboradores investigaram, pela primeira vez, o hexacianoferrato de cobre (HCFCu), um análogo do azul da Prússia, como material catódico para baterias aquosas de íons de alumínio. Esse material apresentou uma capacidade específica de 64 mA h g<sup>-1</sup> a uma densidade de corrente de 50 mA g<sup>-1</sup>, com um ponto médio de voltagem de 0,52 V (vs eletrodo saturado de calomelano) em solução aquosa de 0,5 mol L<sup>-1</sup> Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Além disso, o HCFCu demonstrou boa estabilidade ciclável, suportando 1000 ciclos, nos quais foram observados picos de intercalação do íon alumínio, superando muitos outros materiais catódicos investigados até o momento.<sup>20</sup>

Os análogos do azul da Prússia apresentam grande potencial como materiais catódicos, combinando capacidade teórica (170 mA h g<sup>-1</sup>) e longa vida útil, devido a robustez de sua estrutura cúbica de face centrada, que permite a intercalação eficiente de íons nos sítios intersticiais.<sup>9</sup> Além disso, a aplicação de nanocompósito à base de hexacianoferrato, combinados com materiais condutores, pode melhorar significativamente o desempenho eletroquímico. Materiais como nanotubos de carbono, especialmente os de paredes múltiplas (NTCPMs), podem contribuir para o aumento da condutividade elétrica, estabilidade química, área superficial e resistência mecânica, facilitando o transporte de carga. A integração desses materiais na forma de filmes finos permite a fabricação de eletrodos leves, eficazes, seguros, transparentes e flexíveis, tornando-os ideias para dispositivos de armazenamento de energia.<sup>18,23</sup>

Neste trabalho, apresentamos a síntese de um filme nanocompósito de hexacianoferrato de cobalto e nanotubos de carbono (HCFCo/NTC) utilizando o método interfacial líquido/líquido<sup>58</sup>. A morfologia e a estrutura do material foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão em energia e microscopia eletrônica de transmissão.

Para investigar o comportamento eletroquímico deste material como catodo em BAIA, o nanocompósito foi depositado sobre um eletrodo de carbono e avaliado em um sistema de três eletrodos, utilizando AlCl<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH= 3) como eletrólito de suporte. As voltametrias cíclicas evidenciaram pares redox característicos do sistema Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>, enquanto os testes de carga e descarga, estabilidade e densidade de corrente forneceram dados em relação ao comportamento do material frente a variação na taxa de C, além de sua capacidade de retenção.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese e a caracterização do filme nanocompósito formado entre hexacianoferrato de cobalto e nanotubos de carbono (HCFCo/NTC), utilizando como base o método de síntese interfacial líquido/líquido, com o intuito de aplicá-lo como catodo em baterias aquosas de íons de alumínio.

### **2.2 Objetivos específicos**

De modo específico, este trabalho buscou alcançar os seguintes objetivos:

- Sintetizar o filme fino nanocompósito entre hexacianoferrato de cobalto e nanotubos de carbono;
- Caracterizar sua morfologia e estrutura por meio das 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);
- Realizar o estudo do comportamento e desempenho eletroquímico do filme nanocompósito como eletrodo em baterias aquosas de inserção de íons de alumínio.

## **3 METODOLOGIA**

A seguir, serão apresentados os reagentes e procedimentos experimentais utilizados na síntese do material em estudo, sendo descritas as metodologias e técnicas necessárias para a sua síntese e caracterização química, estrutural, morfológica e eletroquímica.

### 3.1 Reagentes

As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada (Sistema Mili Q Plus - Milipore, resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  - Bedford, MA, EUA). Na Tabela 1, estão listados todos os reagentes e materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 1 – Lista de reagentes

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Ácido perclórico	$\text{HClO}_4$	Merck	70-72%
Cloreto de alumínio	$\text{AlCl}_3$	Vetec	99,5%
Cloreto de cobalto	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Êxodo Científica	99%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Êxodo Científica	$<99\%$
Nanotubos de carbono (NTCPM)	-	Nanocyl	90%
Tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	Êxodo Científica	99,5%

Fonte: A autora.

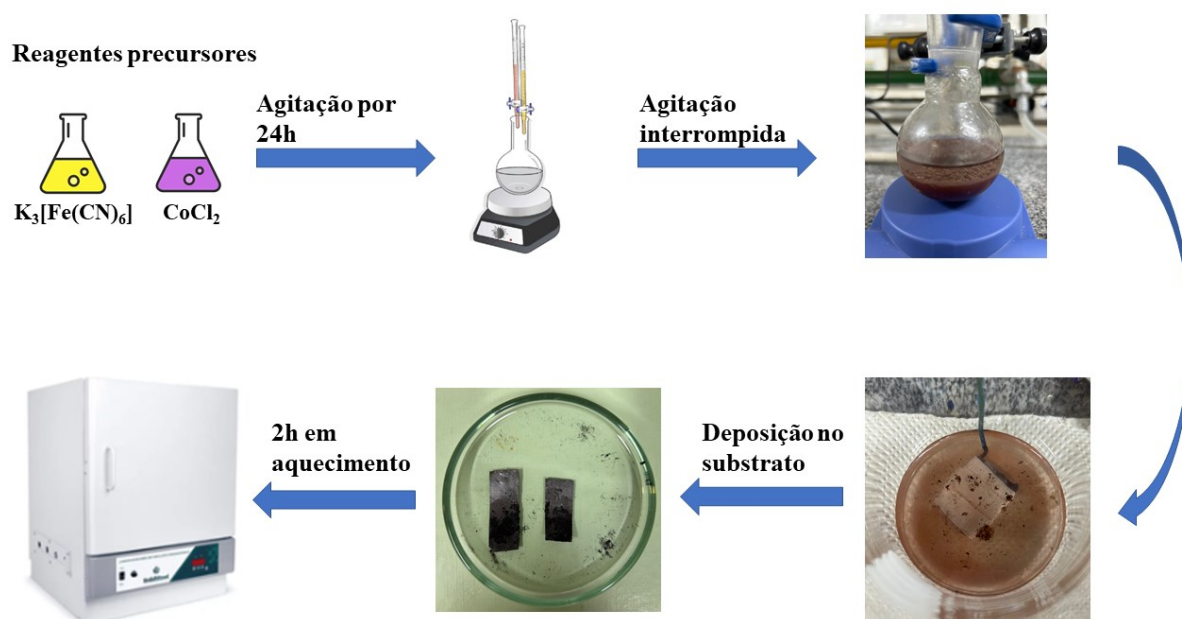
### 3.2 Síntese do filme hexacianoferrato de cobalto com nanotubos de carbono

O filme fino foi preparado conforme o método interfacial líquido/líquido (Figura 7). Para a síntese do material nanocompósito, 0,2 mg de nanotubos de carbono foram dispersos em 20 mL de tolueno em um banho de ultrassom durante 40 minutos. Em duas buretas, foram adicionados 10 mL de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  do sal precursor cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) e 10 mL de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Esse sistema foi gotejado, simultaneamente, por aproximadamente 5 minutos no balão de fundo redondo contendo a dispersão de nanotubos, compondo assim uma fase orgânica (NTC em tolueno) e uma fase aquosa do sistema bifásico. Desse modo, o sistema é mantido em agitação magnética constante por 24 h. Após esse tempo, a agitação é interrompida e o filme é formado na interface entre as duas fases, aquosa e orgânica. A fase aquosa é removida e substituída por água destilada, para retirar quaisquer impurezas.

Com o auxílio de uma pipeta, o filme interfacial é transferido para um béquer contendo água e o substrato de interesse, no qual ele será depositado, fixo em uma haste de cobre. Posteriormente à deposição, a haste é levantada de modo que o filme se deposite de fato no substrato. Por fim, o filme fica exposto ao ar para secagem por um período de 12 h e então é levado a estufa por um período de 2 h a temperatura de 100°C.

O procedimento utilizado para preparação de amostras para algumas caracterizações que precisam de material em estado sólido se difere. Neste caso, a síntese foi mantida, mas sem a deposição do material em substrato. O material foi depositado em uma placa de Petri e levado à estufa. Com o material seco, é possível realizar a raspagem da placa obtendo amostras em pó.

**Figura 7.** Representação esquemática da síntese do filme HCFCo/NTC pelo método interfacial líquido/líquido.



Fonte: A autora.

### 3.3 Instrumentação

#### 3.3.1 Difractometria de raios X

Para a obtenção do difratograma de raios X, utilizou-se o equipamento Shimadzu XDR 6000 (Japão) equipado com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), utilizando 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 80° no modo 2 $\theta$  com passo 0,02° min<sup>-1</sup> e com acumulação de 1s. As medidas

de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente ao RELAM, situado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### *3.3.2 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  $\text{cm}^{-1}$ . As análises das amostras foram realizadas 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.

### *3.3.3 Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman foram obtidos pelo equipamento LabRAM HR Evolution (HORIBA, Kyoto, Japão), na região de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 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 - RELAM.

### *3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia*

Para obtenção das imagens de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Veja 3 TESCAN operado a 20 kV utilizando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks Inglaterra). Para aquisição dos espectros utilizou-se 10 kV de voltagem. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente ao RELAM, situado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito foi realizada pela rede de Laboratórios Multiusuário da UFU - RELAM, sendo obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Hitachi HT7700, com tensão de aceleração de 100 kV. A amostra foi depositada em redes de cobre (TedPella).

### 3.3.6 Análises eletroquímicas

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato/ galvanostato Autolab PGSTAT204, equipado com uma célula convencional de três eletrodos. O controle do equipamento e a aquisição de dados foram conduzidos por meio do software NOVA 2.1.6 (Metrohm-Autolab, Herisau, Suíça).

As medições de voltametria cíclica e os testes de carga/descarga foram realizados no sistema de três eletrodos, contendo um fio de prata recoberto por AgCl imerso em solução saturada de KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> (Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>/Cl<sub>(aq)</sub><sup>-</sup>) como eletrodo de referência miniaturizado,<sup>59</sup> um contra eletrodo (tecido de carbono) e o eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono modificado com o filme HCFCo/NTC), dispostos em um béquer de 20 mL. O eletrodo de carbono utilizado como substrato foi devidamente tratado com ácido perclórico 0,5 mol L<sup>-1</sup> por meio de voltametria cíclica, aplicando-se 20 ciclos dentro de uma janela de potencial de -1 a 1 V, com taxa de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>.

A massa do material foi determinada pela diferença de massa do substrato tratado e seco antes e depois da deposição do filme. A eficiência coulômbicas foi calculada como sendo a razão entre o tempo de descarga e o tempo de carga.

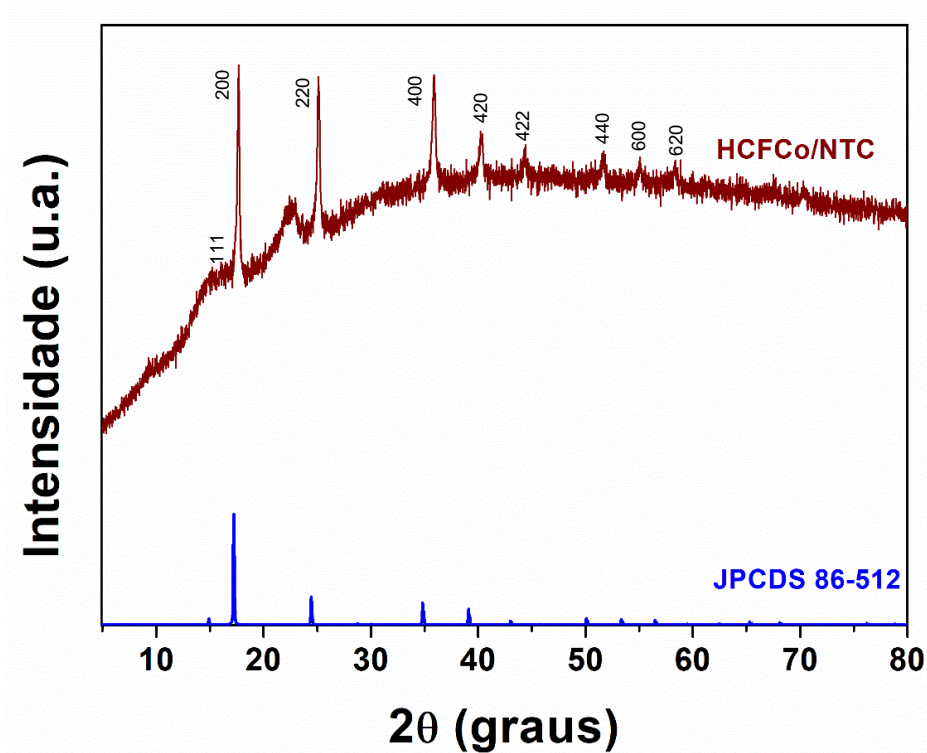
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina do filme nanocompósito. Isto é possível pois a interação dos raios X com os átomos do material permite a distinção entre as estruturas a partir dos ângulos formados, de modo que cada material há um padrão de difração.<sup>60</sup>

A Figura 8 apresenta o difratograma de raios X para o nanocompósito HCFCo/NTC. A partir do difratograma, são observados picos referentes a estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) associados aos planos  $hkl$  (111), (200), (220), (400), (420), (422), (600), (620), (640) e (642). Esses picos estão em concordância com a ficha cristalográfica JCPDS n° 86-512.<sup>61</sup> A partir do difratograma não é possível atestar a presença dos NTC na estrutura do nanocompósito. Logo, são necessárias caracterizações adicionais para esta confirmação, além de aprofundar a discussão de como esses materiais estão dispostos estruturalmente.

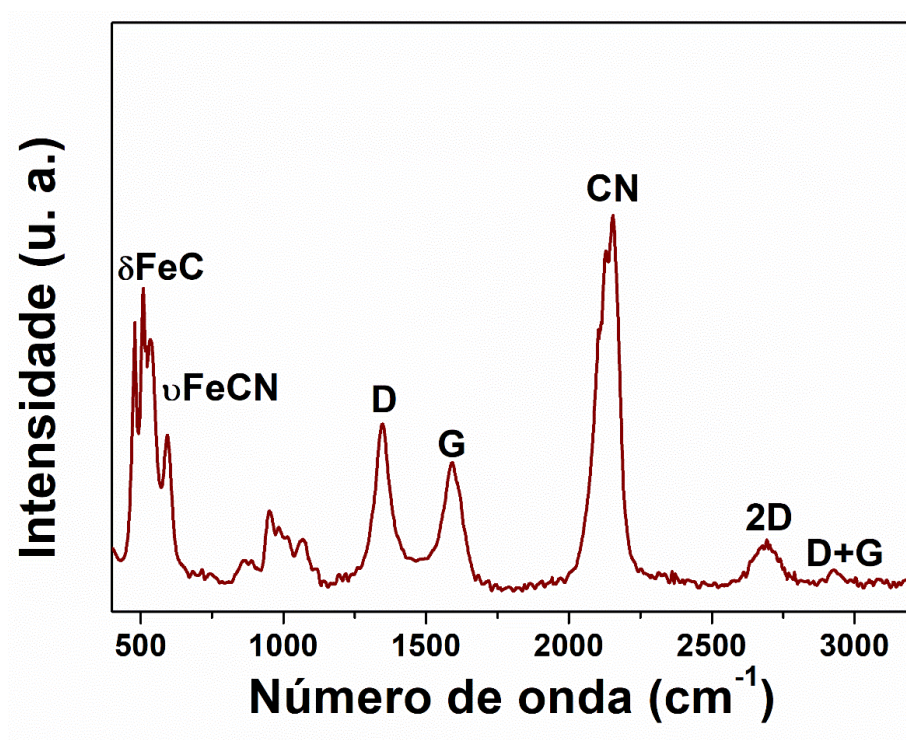
**Figura 8.** Difratograma do material sólido sintetizado e o padrão atribuído.



## 4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional que fornece informações sobre as interações moleculares e a estrutura química dos materiais. É uma caracterização muito utilizada no estudo de materiais carbonáceos, e na identificação de grupos funcionais, devido a sua alta sensibilidade para materiais que possuem ligação  $sp^2/sp^3$ .<sup>62</sup> O espectro Raman do filme está apresentado na Figura 9.

**Figura 9.** Espectro Raman do material nanocompósito sintetizado utilizando laser com  $\lambda = 532$  nm.



Os nanotubos de carbono apresentam sinais característicos na espectroscopia Raman, sendo possível a detecção de defeitos e desordem em suas estruturas. É possível observar a presença de bandas nas regiões de 1347, 1588, 2700 e 2931  $cm^{-1}$ , denominadas bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente. A banda D está relacionada com a desordem do material e defeitos na sua estrutura, como carbonos  $sp^3$ , presença de vacâncias (ausência de átomo) e grupos funcionais. A banda G, corresponde à zona de vibração do centro dos átomos de carbono uns contra os outros nos planos das camadas. Por sua vez, a banda 2D é gerada por um espalhamento de segunda ordem associada a um sobretom da banda D.<sup>63,64</sup>

Uma forma de analisar a concentração de defeitos em materiais carbonáceos é a partir da razão entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). Valores altos para esta razão indica o aumento de defeitos na estrutura. A Tabela 2 apresenta os comprimentos de onda de todos os modos vibracionais e o valor da razão ( $I_D/I_G$ ), que para o HCFCo/NTC é de 0,88, indicando a presença de defeitos, mas com a preservação da estrutura dos NTC mesmo com a síntese do HCF na sua superfície.

Além das bandas características dos NTC, o espectro também apresenta bandas relacionadas à estrutura do HCFCo, observadas em valores de número de onda abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ , e na região entre  $2050$  e  $2200\text{ cm}^{-1}$ . As vibrações de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , características dos hexacianoferratos, ocorrem em  $2126$ ,  $2147$  e  $2155\text{ cm}^{-1}$ . O grupo cianeto, quando coordenado com íons de ferro de diferentes estados de oxidação, exibe diferentes valores de número de onda para  $\nu(\text{CN})$ , sendo que esses valores indicam a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura.<sup>65</sup> Outros sinais característicos do HCFCo estão na região de menor número de onda, na faixa entre  $450$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . As bandas presentes nessa região são características das vibrações de estiramento Fe-C da rede e a região de  $190$  a  $340\text{ cm}^{-1}$  representa as vibrações de deformação da ligação Fe-CN-Fe. Além disso, outro ombro pode estar presente em  $181\text{ cm}^{-1}$ , relacionado às deformações C-Fe-C.

Dessa forma, os dados obtidos pela espectroscopia Raman indicam o sucesso da síntese através do método utilizado, gerando um material que apresenta os nanotubos de carbono e a formação do hexacianoferrato, corroborando com o difratograma. No entanto, ainda é necessário investigar a estrutura organizacional e a morfologia do material.

Tabela 2 – Resumo das bandas discutidas e a razão  $I_D/I_G$  do espectro Raman.

Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda 2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Razão $I_D/I_G$	(CN) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{FeCN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{FeC})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1347	1588	2700	0,88	2126, 2147 e 2155	596	506

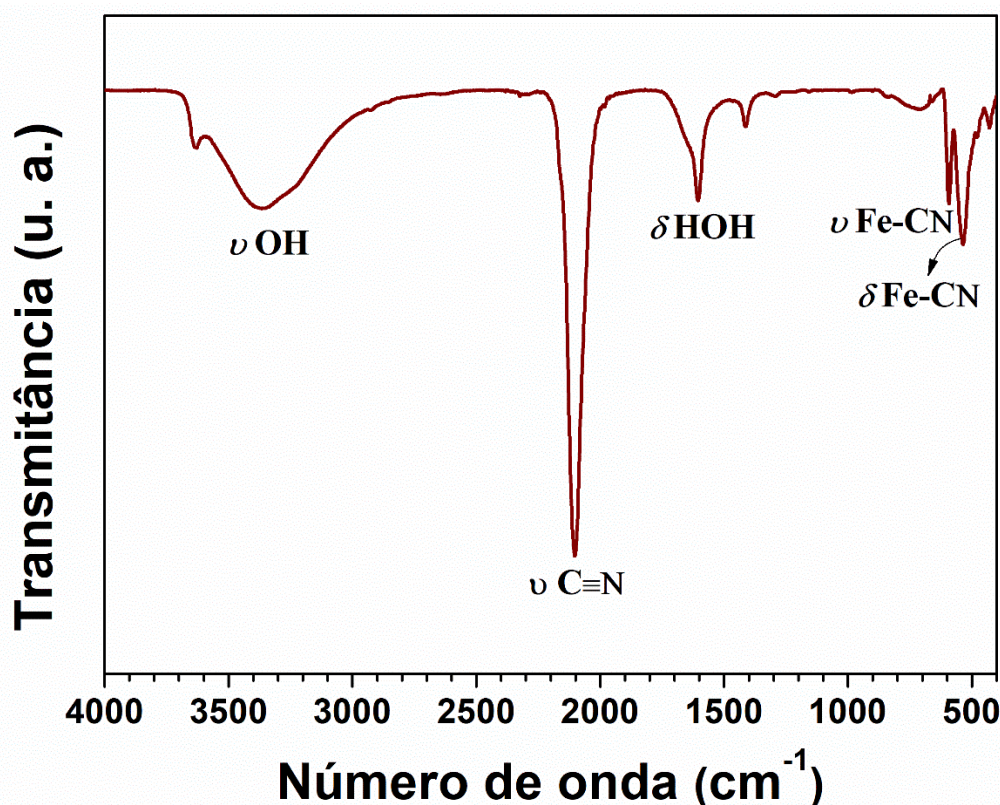
Fonte: A autora.

### 4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho informa a estrutura organizacional a curto alcance do material. É uma técnica vibracional utilizada em diversas áreas de estudo. A medição ocorre devido a vibração das moléculas a partir da interação com a

radiação, que é medida pela mudança no momento dipolo elétrico da ligação. Na Figura 10, é exibido o espectro IV do nanocompósito HCFCo/NTC. Os espectros IV para AAP são bem definidos, compostos por bandas de absorção de vibrações relacionadas à unidade octaédrica  $[\text{Fe}(\text{CN})^6]$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{FeCN})$ ,  $\nu(\text{FeC})$ , e duas bandas relacionadas a água cristalina,  $\nu(\text{OH})$  e  $\delta(\text{HOH})$ .<sup>66</sup>

**Figura 10.** Espectro de infravermelho para o composto HCFCo/NTC.



Como esperado, o espectro apresenta uma banda de vibração  $\nu(\text{CN})$  relacionada às ligações do ciano, localizada em  $2102 \text{ cm}^{-1}$ . Esta ligação é extremamente sensível ao seu ambiente, onde estado de oxidação dos íons de ferro pode alterar o perfil observado. A presença dessa banda em  $2102 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura.<sup>61</sup> A faixa de absorção associada à banda de vibração  $\nu(\text{OH})$  em AAP envolve regiões de  $3000$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a banda larga é característica do estiramento das moléculas de água envolvidas em uma rede de ligações de hidrogênio.<sup>67</sup> A banda característica da deformação  $\delta(\text{HOH})$  está presente em número de onda próximo a região de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , esta banda pode ser atribuída às moléculas de água coordenadas a estrutura, enquanto a banda em maiores números de onda está relacionada a água intersticial.<sup>66</sup>

A partir do espectro IV não é possível observar estiramentos ou deformação angular em relação a estrutura dos NTC. Isso se ocorre porque para uma molécula absorver na região do infravermelho é necessária uma mudança no momento dipolo, provocada pelos modos vibracionais. A estrutura de compostos carbonáceos, como os NTC, apresenta ligações (C-C) com caráter covalente e são estruturas simétricas, resultando em uma simetria molecular e com momento dipolo igual a zero. A Tabela 3 apresenta os modos vibracionais observados e discutidos, esses dados são importantes para atestar a estrutura organizacional do material sintetizado.

Tabela 3 – Frequências das bandas de absorção para o estudo do nanocompósito HCFCo/NTC.

$\nu(\text{CN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{FeCN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{FeC})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{HOH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
2102	535	595	3155/3585	1600

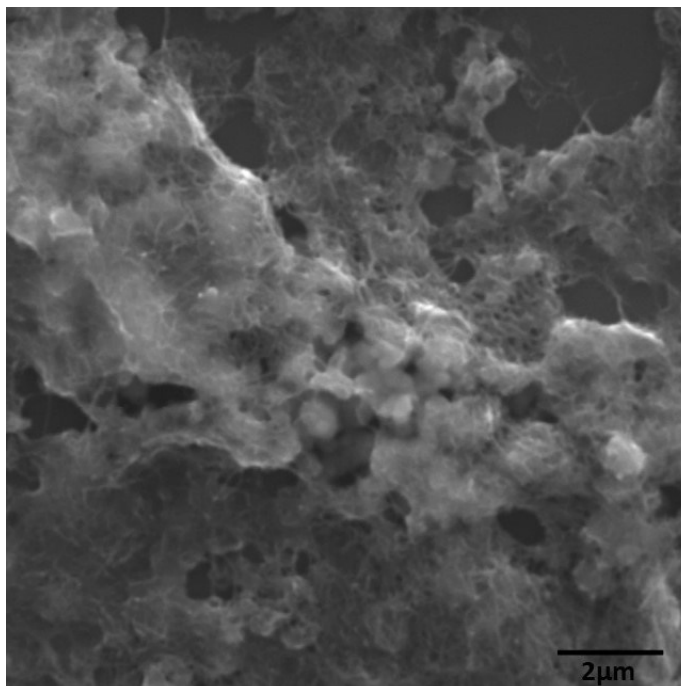
Fonte: A autora.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura investiga a morfologia, disposição e distribuição das partículas de HCFCo no material. Quando associada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia, também é possível analisar a sua composição elementar. Essas duas técnicas de caracterização são essenciais para a validação do método de síntese e a comprovação do material sintetizado.

Na Figura 11 são apresentados a imagem de MEV do nanocompósito. A imagem permite identificar uma grande quantidade de partículas distribuídas entre um emaranhado de nanotubos de carbono, e a formação de um filme homogêneo assim como uma distribuição regular de NTC e HCFCo, indicando que o método de síntese utilizado contribui com a uniformidade do material sintetizado.

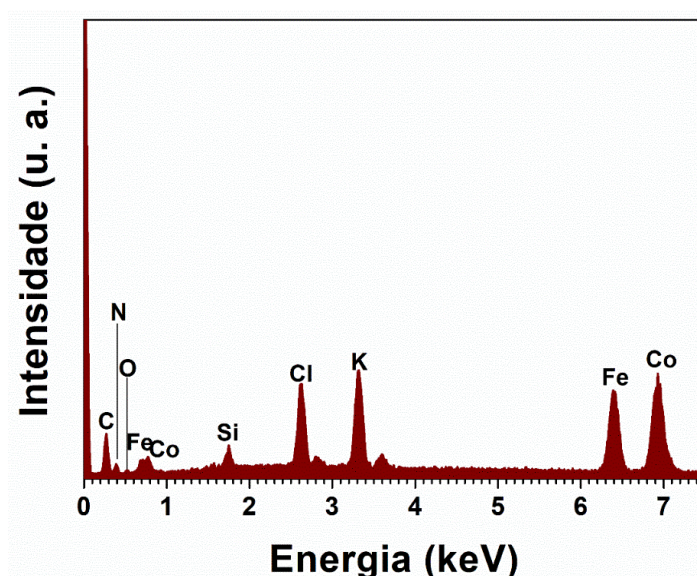
**Figura 11.** Imagem MEV do nanocompósito HCFCo/NTC.



#### 4.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) é uma técnica complementar à MEV, que permite a análise qualitativa da composição elementar da amostra. Sendo particularmente útil para investigar a homogeneidade do material e verificar a presença de elementos específicos, contribuindo para uma análise mais completa. A Figura 12 apresenta o espectro de EDS.

**Figura 12.** Espectro EDS do nanocompósito HCFCo/NTC.



Dessa forma, para a realização da medida de EDS o filme nanocompósito foi depositado em substratos de *waffer* de silício, o que justifica a presença do elemento silício (Si). A presença dos elementos potássio (K) e cloro (Cl) se dá devido a utilização do ferricianeto de potássio  $K_3[Fe(CN)_6]$  e cloreto de cobalto  $CoCl_2$  como reagentes precursores. Além disso, sinais referentes ao ferro (Fe), cobalto (Co), nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O), são observados, pois esses elementos compõem a estrutura do hexacianoferrato de cobalto e dos nanotubos de carbono, sendo que o pico referente ao oxigênio indica a presença de água intersticial na estrutura do HCFCo. Essa caracterização corrobora com as demais, confirmando, novamente, o sucesso do método de síntese.

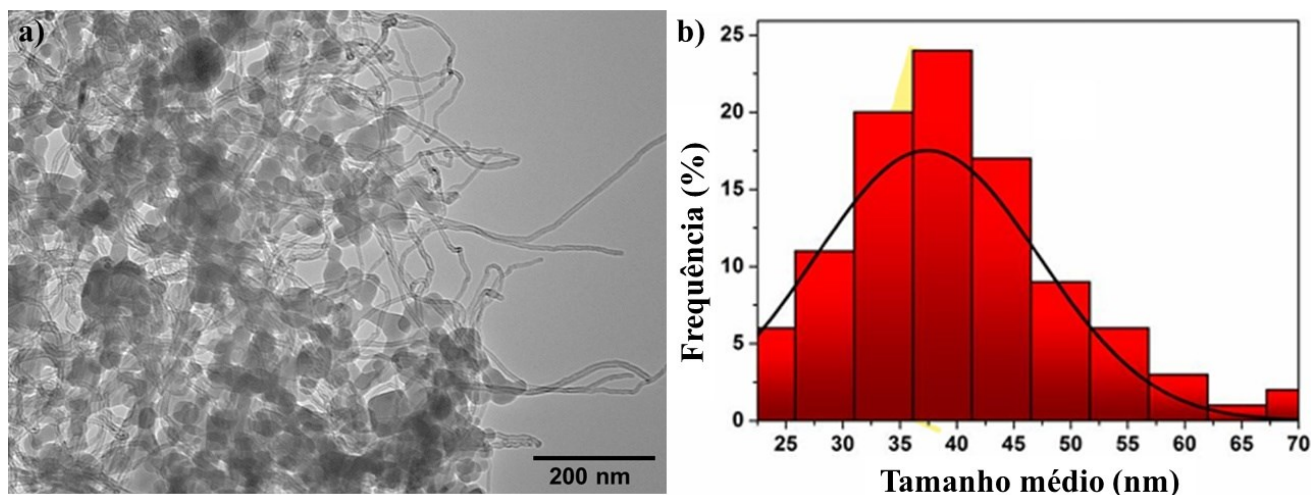
#### 4.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão analisa com maior clareza o tamanho e morfologia do material sintetizado, pois apresenta um grande poder de magnificação, sendo extremamente útil na aquisição de imagens de alta definição de partículas, como nos AAPs. Com os recentes avanços em nanotecnologia, a caracterização desses materiais sintetizados é um processo central no desenvolvimento e aplicação em diversos campos de pesquisa. Desse modo, as imagens obtidas a partir do MET complementam aquelas obtidas por MEV.<sup>67</sup>

De acordo com a imagem de MET (Figura 13) do filme nanocompósito, observa-se a presença de nanopartículas de morfologias esférica e irregular dispostas entre os nanotubos de carbono, os quais exibem um formato denominado *spaghetti-like* (fios sobrepostos). O tamanho médio das partículas pode ser observado a partir do histograma apresentado junto com a imagem de MET.

O filme nanocompósito apresentou partículas com tamanho médio entre 30 e 45 nm com um desvio a direita, identificado pelo histograma, e distribuição uniforme. Assim, as análises realizadas permitiram a caracterização detalhada da morfologia, do tamanho médio das partículas, da estrutura cristalina e organizacional do material sintetizado.

**Figura 13.** Imagem de a) MET e o respectivo b) histograma do nanocompósito HCFCo/NTC.



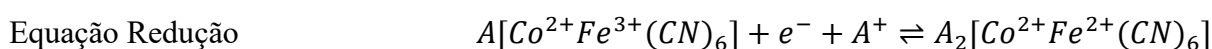
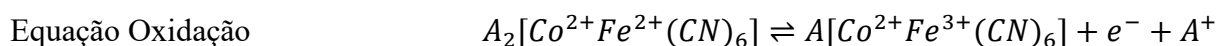
#### 4.7 Desempenho eletroquímico

Com o objetivo de aplicar o filme nanocompósito HCFCo/NTC como catodo em baterias de inserção de íons de alumínio, foi realizado um estudo eletroquímico desse material por meio de voltametria cíclica, testes de carga e descarga em diferentes densidades de corrente e teste de estabilidade. Esses ensaios permitiram avaliar a capacidade de retenção do material após longos ciclos de carga e descarga, bem como seu comportamento eletroquímico. Isso foi possível, a partir dos dados fornecidos em uma tese de doutorado do grupo de pesquisa, onde as medidas variando as condições do eletrólito foram estudadas, como diferentes valores de pH e concentração. A partir disso, os melhores resultados foram obtidos em  $\text{AlCl}_3$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  em pH= 3, que são as condições utilizadas para todos os testes eletroquímicos neste trabalho.<sup>68</sup>

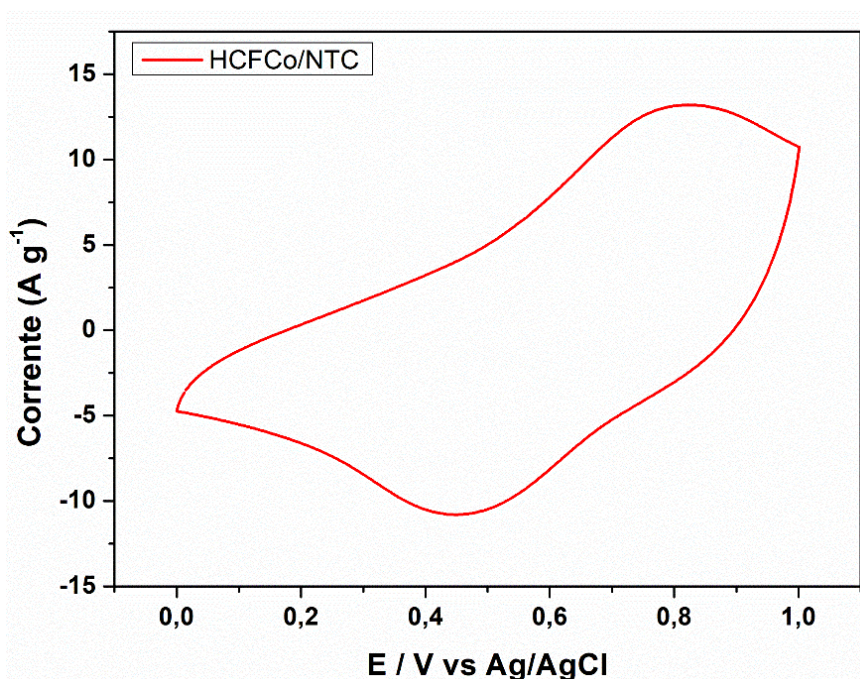
Inicialmente, a capacidade específica teórica do hexacianoferrato de cobalto foi calculada com base em sua massa molar teórica (Equação 3), resultando em 81,48 mA h  $\text{g}^{-1}$ .<sup>69</sup> Esse valor corresponde à carga necessária para carregar ou descarregar a célula a partir de medidas galvanostáticas em 1 hora, definindo assim a taxa 1C para esse sistema. Com isso, as densidades de corrente para diferentes taxas C teóricas foram determinadas: 40,74, 81,48, 162,96 e 407,4 mA  $\text{g}^{-1}$ , para 0,5, 1, 2 e 5C, respectivamente.

$$C_s(\text{mAhg}^{-1}) = \frac{1 \text{ mol HCFCo}}{328,94 \text{ g}} \times \frac{1 e^- \text{equivalente}}{1 \text{ mol}} \times \frac{96485 \text{ C}}{1 e^- \text{equivalente}} \times \frac{1 \text{ A s}}{1 \text{ C}} \times \frac{10^3 \text{ mA}}{1 \text{ A}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \quad (3)$$

Inicialmente, avaliou-se o voltamograma do material a uma velocidade de varredura a  $1\text{mV s}^{-1}$ . O teste de voltametria cíclica é importante para este tipo de aplicação e material pois o par redox dos metais ativos nesta janela de potencial devem ser visíveis antes e depois dos processos de longa ciclagem de carga e descarga. Para o HCFCo/NTC, o par redox apresentado (Figura 14) corresponde ao processo de oxidação e redução do ferro e cobalto. Isso ocorre devido a sobreposição dos picos redox de cada um dos metais. Desse modo, as equações que melhor representam este processo estão descritas abaixo.



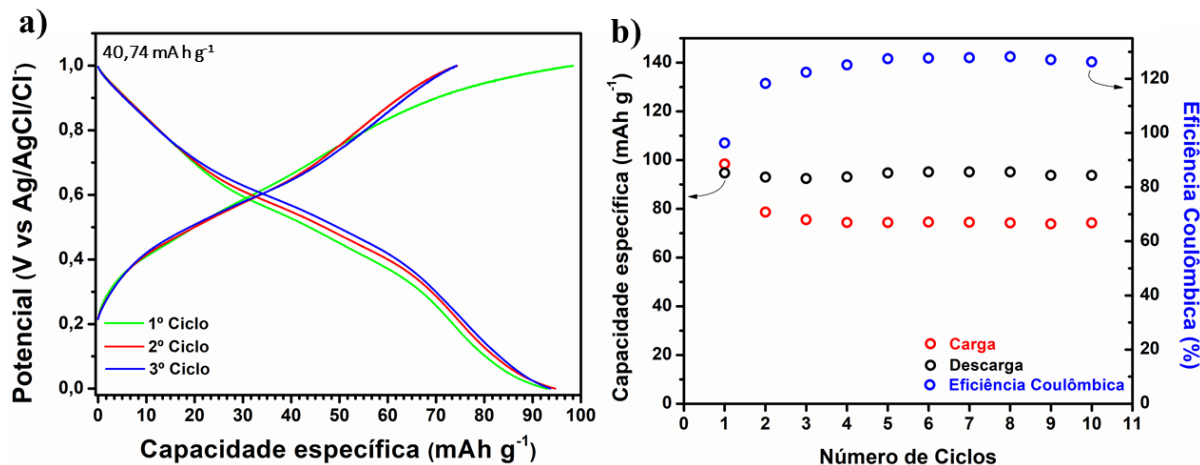
**Figura 14.** Voltamograma antes da ciclagem de carga e descarga em  $1\text{mV s}^{-1}$ .



Para avaliar a aproximação teórica apresentada, o material foi testado em uma célula de três eletrodos, onde o filme nanocompósito HCFCo/NTC foi depositado sobre um eletrodo de carbono. O sistema foi submetido a 10 ciclos de carga e descarga na densidade de corrente de  $0,5C$  ( $40,74\text{ mA g}^{-1}$ ). Inicialmente, a célula permaneceu em circuito aberto por 3 horas, permitindo a estabilização do potencial antes do início dos testes eletroquímicos. A corrente correspondente a essa densidade de carga foi determinada conforme a Equação 2.

A Figura 15 ilustra o perfil de carga e descarga para três ciclos e a estabilidade do material ao longo de 10 ciclos, evidenciando sua capacidade de retenção.

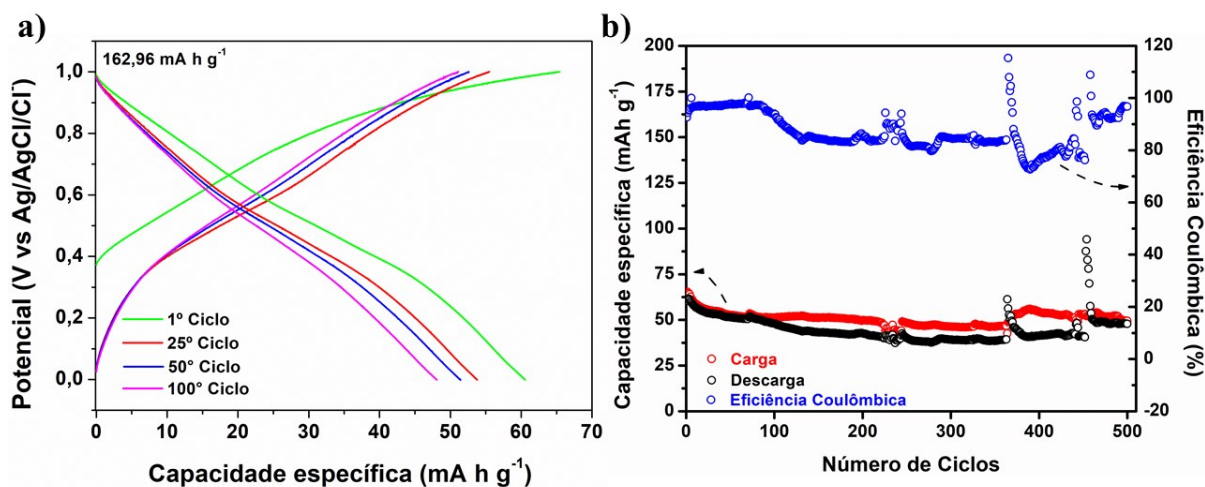
**Figura 15.** Perfil de a) carga e descarga e b) estabilidade em  $40,74 \text{ mA g}^{-1}$ .



O valor de capacidade específica obtido no perfil de descarga foi de  $94,74 \text{ mA h g}^{-1}$ , com uma capacidade de retenção de 78% após 10 ciclos. A partir do perfil da carga e descarga, é observado o perfil pseudocapacitivo, com platôs inclinados em potencial 0,4 e 0,6 V, que correspondem a oxidação/redução da espécie  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Esse resultado é significativo, pois, em menores densidades de corrente, o processo de carga e descarga ocorre mais lentamente, o que pode levar a um maior desgaste dos eletrodos devido a reações parasíticas com transferências de massa/carga mais lentas. No entanto, os resultados indicam que, mesmo sob condições de carga mais lenta, o eletrodo positivo mantém sua capacidade de intercalação e desintercalação de íons, preservando sua estabilidade estrutural. Além disso, o valor experimental de capacidade específica superou a estimativa teórica, reforçando o desempenho promissor do material.

Também foi realizada a análise do comportamento do material em densidades de corrente mais elevadas. A Figura 16 apresenta o perfil de carga e descarga, bem como o teste de estabilidade, para uma densidade de corrente de  $162,96 \text{ mA h g}^{-1}$  (2C). Nessa condição, espere-se que a célula eletroquímica complete um ciclo de carga ou descarga em 0,5 h. Antes da aplicação da corrente, o sistema permaneceu em circuito aberto para estabilização do potencial, garantindo uma condição inicial controlada para os testes.

**Figura 16.** Perfil de a) carga e descarga e b) estabilidade em  $162,96 \text{ mA h g}^{-1}$ .

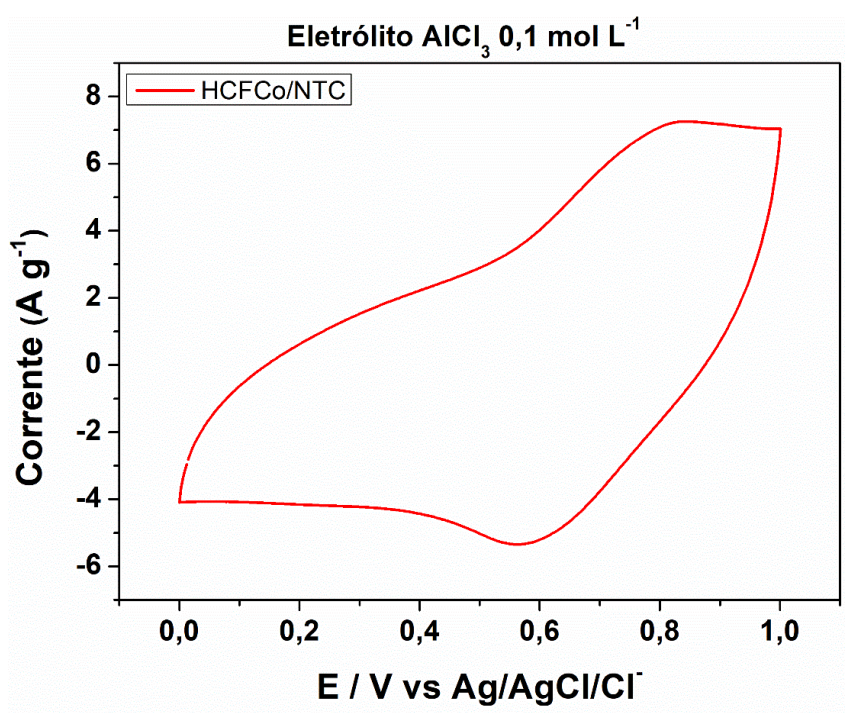


A análise do perfil de carga e descarga foi realizada para os ciclos 1, 25, 50 e 100, mostrando uma variação na capacidade específica de  $60 \text{ mA h g}^{-1}$  no primeiro ciclo para  $48 \text{ mA h g}^{-1}$  no centésimo ciclo. Esse declínio ocorre devido à densidade de corrente aplicada em  $2C$ , que reduz o tempo de carga e descarga, impactando a capacidade específica do material. Apesar dessa redução, o teste de estabilidade revelou um excelente desempenho, demonstrando que o material catódico é capaz de sustenta 500 ciclos com uma impressionante taxa de retenção de  $77,7\%$ . No gráfico de estabilidade, algumas variações pontuais podem ser observadas, o que se deve ao longo tempo necessário para a realização dos testes e à reposição do eletrólito aquoso, devido a uma célula eletroquímica aberta e um anodo não otimizado ainda. No entanto, essas oscilações não comprometem a análise final do desempenho do catodo, reforçando a confiabilidade dos resultados.

Após a conclusão do teste de estabilidade, foi realizada uma voltametria cíclica para verificar se o material ainda estava depositado no eletrodo positivo e se não teria reações paralelas contribuindo com um potencial adicional. A Figura 17 apresenta o voltamograma obtido, utilizando uma janela de potencial de 0 a 1 V em velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , que apresenta perfil de caixa devido à presença dos NTCs. Os picos característicos do par redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , confirmam a presença do HCFCo/NTC mesmo após 500 ciclos, evidenciando sua robustez e estabilidade a longo prazo. Apesar de, os picos serem atribuídos ao processo redox do ferro, a situação real de hexacianoferatos de cobalto é a presença conjunta dos processos  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , dependendo da proporção da síntese, o que gera as formas solúvel e insolúvel do AP. O centro de ferro é sempre eletroquimicamente ativo nesta janela de potencial, enquanto o processo redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  passa a ser permitido apenas para compostos cristalizados

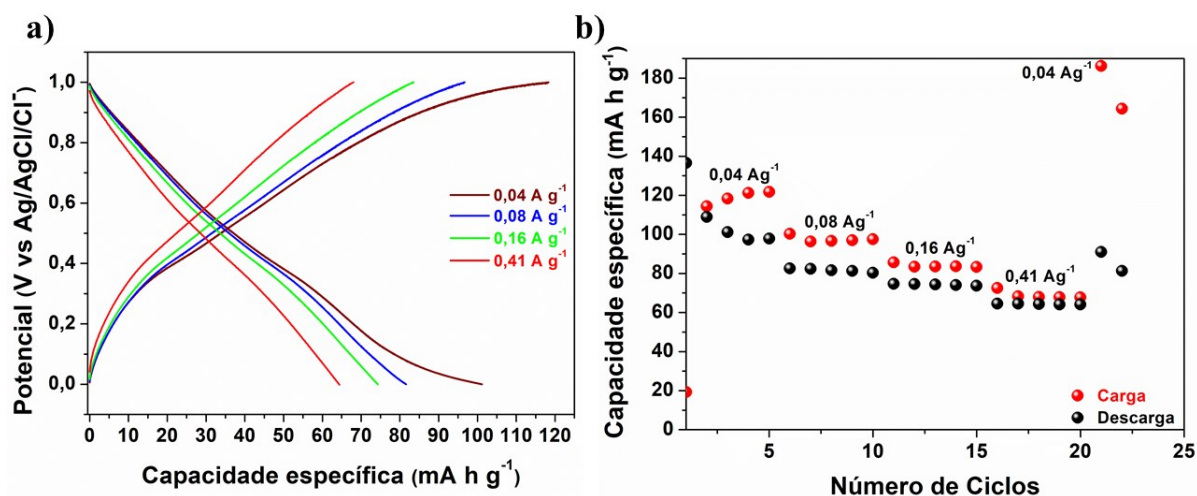
na chamada forma insolúvel, que apresenta defeitos causados pela ausência de uma dos grupos  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , substituídos por moléculas de água. No entanto, o HCFCo é geralmente constituído pela coexistência das formas solúvel e insolúvel, dando origem a VC que apresentam um perfil mais complexo devido aos processos redox dos pares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ . Dessa forma, os picos redox observados no voltamograma do HCFCo a partir da síntese utilizada neste trabalho, podem ser atribuídos ao par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , com possível ombro devido ao par redox do cobalto.<sup>22</sup>

**Figura 17.** Voltamograma após teste de longa ciclagem em  $162,96 \text{ mA h g}^{-1}$ .



Com base nos resultados obtidos para as densidades de corrente de 0,5C e 2C, foi realizado um teste com variação da taxa de C entre 0,5, 1, 2 e 5, a fim de avaliar o comportamento do material sob diferentes condições de carga e descarga. A Figura 18 apresenta o perfil eletroquímico correspondente a essa variação, com densidades de corrente de 0,4, 0,8, 1,62 e  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ , sendo aplicados cinco ciclos para cada valor.

**Figura 18.** a) Perfis de carga e descarga e b) teste de densidade de corrente utilizando HCFCo/NTC como catodo.



Os perfis de carga e descarga evidenciam um excelente desempenho do material frente à variação de densidade de corrente. Para a menor densidade de corrente ( $0,04 \text{ A g}^{-1}$ , equivalente a  $0,5\text{C}$ ), a capacidade específica atingiu  $97,67 \text{ mA h g}^{-1}$ . Já para as densidades de  $0,8$ ,  $1,62$  e  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ , os valores obtidos foram  $82,88$ ,  $75,04$  e  $64,63 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente, apresentando capacidade de retenção de  $77,9\%$ . Apesar de baterias comerciais operarem em valores de densidade de carga mais elevados, como em taxa  $5\text{C}$ , a descarga em determinados dispositivos é desejável em taxas mais lentas.

Além disso, os valores obtidos nesse teste são altamente reproduzíveis, uma vez que a capacidade específica para a menor densidade de corrente está em concordância com aquela apresentada na Figura 15, confirmando a confiabilidade do material. Esses resultados demonstram que o nanocompósito HCFCo/NTC apresenta estabilidade em uma ampla faixa de densidade de corrente, o que é um indicativo promissor para aplicações práticas. Apesar do alto tamanho do raio hidratado do íon  $\text{Al}^{3+}$ , os interstícios da estrutura cristalina do HCFCo/NTC permitem a intercalação reversível dos íons sem comprometer sua integridade, reforçando a robustez e o potencial do material para uso em baterias de inserção de íons de alumínio.

## 5 CONCLUSÃO

A síntese do material nanocompósito HCFCo/NTC a partir do método interfacial líquido/líquido foi validada por difratometria, espectroscopias e microscopias, confirmando sua morfologia, estrutura cristalina e composição elementar.

A aplicação do filme como catodo de baterias de íons de alumínio foi avaliada por testes galvanostáticos e voltametria cíclica. Os resultados indicaram excelente desempenho eletroquímico, mesmo diante dos desafios inerentes a sistemas aquosos, como as reações redox da água.

O teste de carga e descarga em 0,5C (0,04 A g<sup>-1</sup>) apresentou capacidade específica de 94,74 mA h g<sup>-1</sup> e retenção de 78% após 10 ciclos. Em 2C (1,62 A g<sup>-1</sup>), o material obteve capacidade inicial de 60 mA h g<sup>-1</sup> e retenção de 77,7% ao longo de 500 ciclos, com a voltametria cíclica confirmando a permanência do material no eletrodo de carbono. No teste de variação de densidade de corrente, os valores obtidos foram 97,67, 82,88, 75,04 e 64,63 mA h g<sup>-1</sup> para 0,04, 0,8, 1,62 e 4,0 A g<sup>-1</sup>, respectivamente, retraindo 77,9% da capacidade inicial.

Dessa forma, os objetivos do estudo foram cumpridos com excelência. Os dados obtidos contribuem para o avanço da química dos AAP aplicados como catodos em sistemas aquosos de inserção de íons de alumínio. Os resultados promissores indicam que o HCFCo/NTC é uma alternativa viável para baterias aquosas, apresentando alto desempenho eletroquímico, estabilidade, segurança, baixo custo e menor impacto socioambiental.

Para trabalhos futuros, sugere-se a investigação de anodos para sistemas aquosos com eletrólito de íons de alumínio, visando otimizar os resultados, aprimorar a performance do dispositivo e possibilitar sua aplicação em um sistema de célula completa, além de testes práticos visando a escalabilidade para a produção industrial.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] BHATTARAI, H. **Renewable energy and energy storage systems**. Energy Conversion: Methods, Technology and Future Directions, p. 269–289, 2022. <http://doi.org/10.52305/wxnj6607>
- [2] KAUSHIK, E. *et al.* **Comprehensive Overview of Power System Flexibility during the Scenario of High Penetration of Renewable Energy in Utility Grid**. Energies, 15, n. 2, 2022. <http://doi.org/10.3390/en15020516>
- [3] JI, X. **A paradigm of storage batteries**. Energy and Environmental Science, 12, n. 11, p. 3203–3224, 2019. <http://doi.org/10.1039/c9ee02356a>
- [4] KOOHI-FAYEGH, S.; ROSEN, M. A. **A review of energy storage types, applications and recent developments**. Journal of Energy Storage, 27, p. 101047, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- [5] XIA, W.; MAHMOOD, A.; ZOU, R.; XU, Q. **Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion**. Energy and Environmental Science, 8, n. 7, p. 1837–1866, 2015. <http://doi.org/10.1039/c5ee00762c>
- [6] WARE, M. **Prussian blue: Artists' pigment and chemists' sponge**. Journal of Chemical Education, 85, n. 5, p. 612, 2008. <http://doi.org/10.1021/ed085p612>
- [7] LANGHALS, H.; ISMAEL, R.; POLBORN, K. **Crystal structure of PrussianBlue: Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3·xH<sub>2</sub>O**. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 214, n. 1, p. 35–37, 1977.
- [8] SINGH, M. R.; SHARMA, A. **Prussian blue pigment: Bridging the historical palette to modern innovations**. History of Science and Technology, 14, n. 1, p. 213–235, 2024. <http://doi.org/10.32703/2415-7422-2024-14-1-213-235>
- [9] XIE, B. *et al.* **Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries**. Coordination Chemistry Reviews, 460, p. 214478, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214478>
- [10] 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)
- [11] MA, F.; LI, Q.; WANG, T.; ZHANG, H.; WU, G. **Energy storage materials derived from Prussian blue analogues**. Science Bulletin, 62, n. 5, p. 358–368, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.030>
- [12] HURLBUTT, K.; WHEELER, S.; CAPONE, I.; PASTA, M. **Prussian Blue Analogs as Battery Materials**. Joule, 2, n. 10, p. 1950–1960, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.017>
- [13] MONTEIRO, M. C.; WINIARSKI, J. P.; SANTANA, E. R.; SZPOGANICZ, B.; VIEIRA, I. C. **Ratiometric Electrochemical Sensor for Butralin Determination**

- Using a Quinazoline-Engineered Prussian Blue Analogue.** *Materials*, 16, n. 3, 2023. <http://doi.org/10.3390/ma16031024>
- [14] KARYAKIN, A. A. **Advances of Prussian blue and its analogues in (bio)sensors.** *Current Opinion in Electrochemistry*, 5, n. 1, p. 92–98, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.006>
- [15] 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 Applied Electronic Materials*, 3, n. 5, p. 2123–2135, 2021. <http://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00132>
- [16] OKUBO, M.; LONG, J.; TALHAM, D. R.; LESCOUËZEC, R. **Solid-state electrochemistry of metal cyanides.** *Comptes Rendus Chimie*, 22, n. 6–7, p. 483–489, 2019. <http://doi.org/10.1016/j.crci.2019.04.005>
- [17] SARANYA, S.; DEEPA, P. N. **Evolution of novel rGO/ZrHCF composite and utility in electrocatalysis towards nanomolar detection of sodium nitrite and ferulic acid.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, n. 21, p. 18923–18936, 2020. <http://doi.org/10.1007/s10854-020-04430-3>
- [18] SILVA, M. N. T.; ARDISSON, J. D.; FABRISA, J. D.; NOSSOL, E. **Zinc Hexacyanoferrate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Films for Rechargeable Aqueous Batteries.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31, n. 9, p. 1787–1795, 2020. <http://doi.org/10.21577/0103-5053.20200064>
- [19] SILVA, S. C. *et al.* **Hosting of Chlorine Species Promotes Performance of Vanadium Hexacyanoferrate as a Cathode for Aqueous Zinc Metal Batteries.** *ACS Applied Energy Materials*, 8, n. 2, p. 830–837, 2025. <http://doi.org/10.1021/acsaem.4c02280>
- [20] LIU, S.; PAN, G. L.; LI, G. R.; GAO, X. P. **Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries.** *Journal of Materials Chemistry A*, 3, n. 3, p. 959–962, 2015. <http://doi.org/10.1039/c4ta04644g>
- [21] YUAN, X. *et al.* **An Aqueous Rechargeable Al-Ion Battery Based on Cobalt Hexacyanoferrate and Al Metal.** *Advanced Energy Materials*, 14, n. 3, 2024. <http://doi.org/10.1002/aenm.202302712>
- [22] BERRETTONI, M. *et al.* **Synthesis and characterization of nanostructured cobalt hexacyanoferrate.** *Journal of Physical Chemistry C*, 114, n. 14, p. 6401–6407, 2010. <http://doi.org/10.1021/jp100367p>
- [23] 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>
- [24] ZHANG J.; ZHANG J.; WANG H.; LAU V. W.; LEE G. H.; ZHANG K.; PARK M.; KANG Y. M. **Solid–Solid Interfacial Charge Storage of Prussian Blue/rGO Mixed-Conductor Cathode for High-Power Na Ion Batteries.** *ACS Energy Lett*, 7, n. 12, p. 4472–4482, 2022. <http://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c02369>

- [25] CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. **Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia.** Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, 1, n. 1, p. 98–105, 2015. <https://doi.org/10.17921/1890-1793.2006v1n1p98-105>
- [26] SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. **Introdução à Nanotecnologia.** Nanotecnologia Aplicada a Polímeros, p. 27–48, 2022. <http://doi.org/10.5151/9786555502527-01>
- [27] YAN, Q. L.; GOZIN, M.; ZHAO, F. Q.; COHEN, A.; PANG, S. P. **Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials.** Nanoscale, 8, n. 9, p. 4799–4851, 2016. <http://doi.org/10.1039/c5nr07855e>
- [28] AKBARI, E. *et al.* **Analytical calculation of sensing parameters on carbon nanotube based gas sensors.** Sensors (Switzerland), 14, n. 3, p. 5502–5515, 2014. <http://doi.org/10.3390/s140305502>
- [29] DAI, L.; HE, P.; LI, S. **Functionalized surfaces based on polymers and carbon nanotubes for some biomedical and optoelectronic applications.** Nanotechnology, 14, n. 10, p. 1081–1097, 2003. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/14/10/305>
- [30] GOODING, J. J. **Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing.** Electrochimica Acta, 50, n. 15, p. 3049–3060, 2005. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.052>
- [31] YIN, P. T. **Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications.** Chemical Reviews, 115, n. 7, p. 2483–531, 2015. <http://doi.org/10.1021/cr500537t>
- [32] TROJANOWICZ, M. **Analytical applications of carbon nanotubes: a review.** TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 25, n. 5, p. 480–489, 2006. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2005.11.008>
- [33] NIYOGI, S. *et al.* **Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes.** Accounts of Chemical Research, 35, n. 12, p. 1105–1113, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar010155r>
- [34] AJAYAN, P. M. **Nanotubes from Carbon.** Accounts of Chemical Research, 99, n. 7, p. 1787–1799, 1999. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr970102g>
- [35] ZANNOTTI, M.; GIOVANNETTI, R.; D'AMATO, C. A.; ROMMOZZI, E. **Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface.** Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 153, p. 22–29, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.111>
- [36] PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; FLAHAUT, E.; BACSA, R. R.; ROUSSET, A. **Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes.** Carbon, 39, p. 507, 2001. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [37] WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. **Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes.** Applied Physics Letters, 79, n. 8, p. 1172–1174, 2001.

<http://doi.org/10.1063/1.1396632>

- [38] SUBRAMANIAM, C. *et al.* **One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite.** *Nature Communications*, 4, p. 1–7, 2013. <http://doi.org/10.1038/ncomms3202>
- [39] ALOQAYLI, S. *et al.* **Nanostructured cobalt oxide and cobalt sulfide for flexible, high performance and durable supercapacitors.** *Energy Storage Materials*, 8, p. 68–76, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.006>
- [40] SCROSATI, B.; HASSOUN, J.; SUN, Y. K. **Lithium-ion batteries. A look into the future.** *Energy and Environmental Science*, 4, n. 9, p. 3287–3295, 2011. <http://doi.org/10.1039/c1ee01388b>
- [41] BLOMGREN, G. E. **The Development and Future of Lithium Ion Batteries.** *Journal of The Electrochemical Society*, 164, n. 1, p. A5019–A5025, 2017. <http://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
- [42] DESAULTY, A. M. *et al.* **Tracing the origin of lithium in Li-ion batteries using lithium isotopes.** *Nature Communications*, 13, n. 1, p. 1–10, 2022. <http://doi.org/10.1038/s41467-022-31850-y>
- [43] TAN, J.; KEIDING, J. K. **Mapping the cobalt and lithium supply chains for e-mobility transition: Significance of overseas investments and vertical integration in evaluating mineral supply risks.** *Resources, Conservation and Recycling*, 209, p. 107788, 2024. <http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107788>
- [44] DESSEMOND, C.; LAJOIE-LEROUX, F.; SOUCY, G.; LAROCHE, N.; MAGNAN, J. F. **Spodumene: The lithium market, resources and processes.** *Minerals*, 9, n. 6, p. 334, 2019. <http://doi.org/10.3390/min9060334>
- [45] SCHOMBERG, A. C.; BRINGEZU, S.; FLÖRKE, M. **Extended life cycle assessment reveals the spatially-explicit water scarcity footprint of a lithium-ion battery storage.** *Communications Earth and Environment*, 2, n. 1, p. 1–10, 2021. <http://doi.org/10.1038/s43247-020-00080-9>
- [46] BOYDEN, A.; SOO, V. K.; DOOLAN, M. **The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries.** *Procedia CIRP*, 48, p. 188–193, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.100>
- [47] BIRKL, C. R.; ROBERTS, M. R.; MCTURK, E.; BRUCE, P. G.; HOWEY, D. A. **Degradation diagnostics for lithium ion cells.** *Journal of Power Sources*, 341, p. 373–386, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>
- [48] CAO, D. *et al.* **Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations.** *Matter*, 3, n. 1, p. 57–94, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.matt.2020.03.015>
- [49] YOO, H. D.; MARKEVICH, E.; SALITRA, G.; SHARON, D.; AURBACH, D. **On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion.** *Materials Today*, 17, n. 3, p. 110–121, 2014. <http://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.014>

- [50] LIU, C.; NEALE, Z. G.; CAO, G. **Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries.** *Materials Today*, 19, n. 2, p. 109–123, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>
- [51] BRAUN, P. V.; CHO, J.; PIKUL, J. H.; KING, W. P.; ZHANG, H. **High power rechargeable batteries.** *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, n. 4, p. 186–198, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>
- [52] DAS, S. K.; MAHAPATRA, S.; LAHAN, H. **Aluminium-ion batteries: developments and challenges.** *Journal of Materials Chemistry A*, 5, n. 14, p. 6347–6367, 2017. <http://doi.org/10.1039/c7ta00228a>
- [53] CRAIG, B.; SCHOETZ, T.; CRUDEN, A.; PONCE DE LEON, C. **Review of current progress in non-aqueous aluminium batteries.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133, p. 110100, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110100>
- [54] SUN, H. *et al.* **A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost.** *Chemical Communications*, 51, n. 59, p. 11892–11895, 2015. <http://doi.org/10.1039/c5cc00542f>
- [55] SCHOETZ, T. *et al.* **Aluminium-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) rechargeable battery with ionic liquid electrolyte.** *Journal of Energy Storage*, 28, p. 101176, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.est.2019.101176>
- [56] SUI, Y.; JI, X. **Anticatalytic Strategies to Suppress Water Electrolysis in Aqueous Batteries.** *Chemical Reviews*, 121, n. 11, p. 6654–6695, 2021. <http://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00191>
- [57] LIU, Z. *et al.* **Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries.** *Chemical Society Reviews*, 49, n. 1, p. 180–232, 2020. <http://doi.org/10.1039/c9cs00131j>
- [58] ROCHA, D. P. *et al.* **Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 269, p. 293–303, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.147>
- [59] 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>
- [60] PASTA, M. *et al.* **Manganese-cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries.** *Journal of Materials Chemistry A*, 4, n. 11, p. 4211–4223, 2016. <http://doi.org/10.1039/c5ta10571d>
- [61] KUMAR, A. *et al.* **Synthesis of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and its hydrogen storage properties.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, n. 16, p. 7998–8006, 2018. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.011>
- [62] 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>

- [63] BROWN, S. D. M. *et al.* **Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63, n. 15, p. 1–8, 2001. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155414>
- [64] JORIO, A.; SAITO, R. **Raman spectroscopy for carbon nanotube applications.** *Journal of Applied Physics*, 129, n. 2, 2021. <http://doi.org/10.1063/5.0030809>
- [65] MAZ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. **Electrochemical redox processes at cobalt hexacyanoferrate modified electrodes: An in situ Raman spectroelectrochemical study.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 719, p. 60–71, 2014. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.02.012>
- [66] OJWANG, D. O. *et al.* **Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate.** *Inorganic Chemistry*, 55, n. 12, p. 5924–5934, 2016. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00227>
- [67] PEIXOTO, D. A.; SILVA, S. C.; BORGES, P. H. S.; LIMA, R. C.; NOSSOL, E. **Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review.** *Journal of Materials Science*, 58, n. 7, p. 2993–3024, 2023. <http://doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>
- [68] SILVA, Murillo Néia Thomaz. **Desenvolvimento de filmes nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono para aplicação em baterias de inserção iônica.** 2023. 126 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, p. 54-66, 2023. <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.235>.
- [69] LIU, H. *et al.* **Cobalt hexacyanoferrate enhanced by common ion effect for aqueous potassium-ion batteries.** *Applied Surface Science*, 604, p. 154654, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154654>