



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Química

DIEGO ALVES PEIXOTO

Filmes finos baseados em hexacianoferratos de ferro e bismuto e nanomateriais de carbono
para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia

Uberlândia – MG

2026

DIEGO ALVES PEIXOTO

Filmes finos baseados em hexacianoferratos de ferro e bismuto e nanomateriais de carbono
para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção
do título de doutor em Química

Área de concentração: Ciência dos Materiais – Química do
Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Coorientadora: Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima

Uberlândia – MG

2026

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

P379 Peixoto, Diego Alves, 1993-
2026 Filmes finos baseados em hexacianoferratos de ferro e bismuto e nanomateriais de carbono para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia [recurso eletrônico] / Diego Alves Peixoto. - 2026.

Orientador: Edson Nossol.

Coorientadora: Renata Cristina de Lima.

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

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.230>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II. Lima, Renata Cristina de, 1976-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 182, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de fevereiro de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	13h30min	Hora de encerramento:	18h33min
Matrícula do Discente:	12213QMI003				
Nome do Discente:	Diego Alves Peixoto				
Título do Trabalho:	Filmes finos baseados em hexacianoferratos de ferro e bismuto e nanomateriais de carbono para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Nanocompósitos Multifuncionais: Aplicação De Estruturas Carbonáceas E Azul Da Prússia Na Preparação De Baterias, Supercapacitores E Sensores23/08				
ODS 7	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos.				

Reuniu-se, por webconferência, no link:
https://teams.microsoft.com/j/!meetupjoin/19%3ameeting_NjJlM2M2NTMtYjYwYS00ZGQ4LTkxNWMTy2RlZjcwMjVjZmY2%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22b5fd40c0-d90d4348-8474-18461fc9d26c%22%7d, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Wendell Guerra** e **Elaine Kikuti**, da Universidade Federal de Uberlândia; **João Paulo Campos Trigueiro**, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG; **Jéssica Eliza Silva Fonsaca**, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; e **Edson Nossol**, orientador do candidato.

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

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

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2026, às 18:37, 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 **Wendell Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2026, às 18:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2026, às 18:38, 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 **Jéssica Eliza Silva Fonsaca**, **Usuário Externo**, em 27/02/2026, às 18:38, 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 **João Paulo Campos Trigueiro, Usuário Externo**, em 27/02/2026, às 18:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6928964** e o código CRC **E5AF9708**.

Dedico esse trabalho aos meus pais e ao meu irmão que sempre me apoiaram.

“O conhecimento não é algo que se acumula apenas para alcançar um fim, mas sim o que nos permite apreciar a jornada que escolhemos trilhar.”

— Adaptado de Kanehito Yamada, *Sousou no Frieren*.

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente aos meus pais, Sidnei e Angela, pelo amor incondicional, apoio constante e carinho ao longo de todos esses anos, e também ao meu irmão Lucas, por estar sempre ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Edson Nossol, pela orientação, pelos valiosos conselhos, pela amizade e pela confiança em mim depositada.

À Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima, pela coorientação durante o período de Doutorado e pela orientação ao longo de grande parte da minha vida acadêmica.

Aos meus amigos do *Nanotechnology Scientific Solutions Group* (NANOSSOL Group) pelos conhecimentos compartilhados, pelas conversas descontraídas e pelos vários momentos de risada.

Agradeço aos amigos que fiz durante a jornada acadêmica e que, hoje, continuam presentes em minha vida fora da universidade.

À Ulm University (Alemanha), pela oportunidade de realizar o estágio de doutorado sanduíche no grupo de pesquisa da Prof.^a Dra. Christine Kranz. Agradeço à professora e a toda a equipe pelo acolhimento, infraestrutura e pelas valiosas contribuições ao meu desenvolvimento científico.

À Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Instituto de Química (IQUFU) e aos demais técnicos, pelo apoio e oportunidade de realizar este curso de pós-graduação.

Às agências de fomento à educação, ciência e tecnologia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. BATISTA, A. G.; ALVES, D. M.; CALDAS, N. M.; PEIXOTO, D. A.; SILVA, S. C.; CATTO, A. C.; MASTELARO, V. R.; NOSSOL, E.; FARIA, L. V.; ROCHA, D. P.; DORNELLAS, R. M. *Copper salt-derived lab-made conductive filament: a simple and accessible strategy for fabricating enhanced 3D-printed electrochemical sensors for ciprofloxacin analysis*. **Electrochimica Acta**, v. 549, p. 148073, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.148073>.
2. BRUM, R. R.; FARIA, L. V.; CALDAS, N. M.; PEREIRA, R. P.; PEIXOTO, D. A.; SILVA, S. C.; NOSSOL, E.; SEMAAN, F. S.; PACHECO, W. F.; ROCHA, D. P.; DORNELLAS, R. M. *3D-printed electrochemical sensor based on graphite-alumina composites: a sensitive and reusable platform for self-sampling and detection of 2,4,6-trinitrotoluene residues in environmental and forensic applications*. **Talanta Open**, v. 11, p. 100441, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2025.100441>.
3. CALDAS, N. M.; NASCIMENTO, S. F.; FARIA, L. V.; ALVES, A.; PEIXOTO, D. A.; SEMAAN, F. S.; PACHECO, W. F.; NOSSOL, E.; ROCHA, D. P.; DORNELLAS, R. M. *Cost-effective lab-made graphite- and aluminum oxide-integrated polylactic acid composite electrodes for electrochemical sensing of minoxidil*. **Microchemical Journal**, v. 199, p. 109948, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.109948>.
4. FARIA, L. V.; VILLAFUERTE, L. M.; NASCIMENTO, S. F.; SÁ, I. C.; PEIXOTO, D. A.; RIBEIRO, R. S.; NOSSOL, E.; LIMA, T. M.; SEMAAN, F. S.; PACHECO, W. F.; DORNELLAS, R. M. *3D-printed electrodes using graphite/carbon nitride/polylactic acid composite material: a greener platform for detection of amaranth dye in food samples*. **Food Chemistry**, v. 442, p. 138497, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138497>.
5. ALVES, A. O.; FARIA, L. V.; CALDAS, N. M.; BATISTA, A. G.; NASCIMENTO, S. F.; DANHO, B. E.; PEIXOTO, D. A.; NOSSOL, E.; ROCHA, D. P.; SEMAAN, F. S.; PACHECO, W. F.; DORNELLAS, R. M. *3D-printed carbon black/polylactic acid electrode modified with silver particles: a powerful alternative and cost-effective sensor for nitrate sensing in real water samples*. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 29, p. 1217–1225, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05919-1>.
6. CALDAS, N. M.; FARIA, L. V.; BATISTA, A. G.; ALVES, A. O.; SILVA, S. C.; PEIXOTO, D. A.; NOSSOL, E.; ROCHA, D. P.; SEMAAN, F. S.; PACHECO, W. F.;

DORNELLAS, R. M. *Graphite and silver nanoparticles-loaded polylactic acid matrix: a pioneering tailor-lab-made filament for manufacturing eco-friendly and robust electrochemical sensors towards pyridoxine detection*. **Electrochimica Acta**, v. 504, p. 144868, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144868>.

7. PEIXOTO, D. A.; SILVA, S. C.; BORGES, P. H.; LIMA, R. C.; NOSSOL, E. *Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review*. **Journal of Materials Science**, v. 58, p. 2993–3024, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>.

Apresentação em congressos.

1. 37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. *Desenvolvimento de Filmes Finos Baseados em Hexacianoferratos de Ferro e Bismuto com Nanomateriais de Carbono para Aplicações em Dispositivos Armazenadores de Energia*. 2025. (Congresso).
2. 47ª Reunião Nacional da Sociedade Brasileira de Química. *Nanocomposite films based on carbon materials and bismuth hexacyanoferrate for application in energy storage*. 2024. (Congresso).
3. 35º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. *Study of the electrochemical properties of nanocomposite films based on bismuth hexacyanoferrate and carbon materials*. 2023.
4. 34º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. *Filmes a base de nanotubos de carbono e hexacianoferratos metálicos visando a aplicação na área de armazenamento de energia*. 2022.

Estágio de doutorado no exterior

Estágio de doutorado sanduíche no grupo de pesquisa da Prof.^a Dra. Christine Kranz na Ulm University em Ulm – Alemanha, no período de novembro de 2024 a abril de 2025.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de filmes finos nanocompósitos baseados em hexacianoferratos de ferro (HCFFe) e de bismuto (HCFBi), combinados com nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido) visando à aplicação em baterias aquosas recarregáveis. A motivação do estudo está relacionada à crescente demanda por tecnologias de armazenamento de energia eficientes, seguras e de baixo custo, como as baterias recarregáveis de eletrólito aquoso, que se apresentam como alternativas promissoras às baterias de íon lítio devido à abundância de metais como sódio e potássio, além da maior segurança intrínseca dos sistemas aquosos. Os filmes nanocompósitos (HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO) foram preparados por meio do método de síntese interfacial líquido-líquido. Este método permitiu a obtenção de estruturas íntegras, embora com distribuição composicional irregular, na interface entre tolueno e água, facilitando sua posterior transferência para substratos de ITO. Os materiais foram caracterizados estrutural e morfologicamente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. As análises confirmaram a formação de nanopartículas de HCFFe e micropartículas de HCFBi distribuídas nas matrizes de carbono, sendo observada para o HCFBi uma morfologia inédita em formato de losango. O desempenho eletroquímico dos filmes foi otimizado por meio de um planejamento fatorial 2^3 , avaliando a influência do tipo de cátion (Na^+ ou K^+), do pH e da concentração do eletrólito. Os resultados de voltametria cíclica, aliados ao método de Dunn, indicaram que o filme de HCFFe/rGO apresentou comportamento predominantemente faradaico associado à intercalação iônica, enquanto o filme de HCFBi/rGO exibiu contribuições capacitiva e pseudocapacitiva mais pronunciadas. Nos ensaios de carga e descarga galvanostática, o compósito HCFFe/rGO atingiu uma capacidade específica de 160 mA h g^{-1} , enquanto o HCFBi/NTC, apesar de apresentar menor capacidade específica ($35,85 \text{ mA h g}^{-1}$), demonstrou notável estabilidade cíclica após 300 ciclos. Adicionalmente, o filme de HCFBi/rGO apresentou capacitância específica de $113,30 \text{ F g}^{-1}$, evidenciando seu potencial para aplicação em capacitores.

Palavras – chave: hexacianoferratos, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono, bismuto, ferro, baterias aquosas.

ABSTRACT

The objective of this work was the development and characterization of nanocomposite thin films based on iron (HCFFe) and bismuth (HCFBi) hexacyanoferrates combined with carbon nanomaterials (carbon nanotubes and reduced graphene oxide) for application in aqueous rechargeable batteries. The motivation of this study stems from the growing demand for efficient, safe, and low-cost energy storage technologies, such as aqueous electrolyte rechargeable batteries, which emerge as promising alternatives to lithium-ion batteries due to the abundance of metals like sodium and potassium, in addition to the higher intrinsic safety of aqueous systems. The nanocomposite films (HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC, and HCFBi/rGO) were prepared using the liquid-liquid interfacial synthesis method. This method allowed the attainment of integral structures, albeit with an irregular compositional distribution, at the toluene-water interface, facilitating their subsequent transfer onto ITO substrates. The materials were structurally and morphologically characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. The analyses confirmed the formation of HCFFe nanoparticles and HCFBi microparticles distributed within the carbon matrices, and an unprecedented diamond-shaped morphology was observed for HCFBi. The electrochemical performance of the films was optimized through a 2^3 factorial design, evaluating the influence of the cation type (Na^+ or K^+), pH, and electrolyte concentration. Cyclic voltammetry results, combined with Dunn's method, indicated that the HCFFe/rGO film exhibited a predominantly faradaic behavior associated with ion intercalation, whereas the HCFBi/rGO film showed more pronounced capacitive and pseudocapacitive contributions. In galvanostatic charge-discharge tests, the HCFFe/rGO composite reached a specific capacity of 160 mA h g^{-1} , while HCFBi/NTC, despite presenting a lower specific capacity ($35.85 \text{ mA h g}^{-1}$), demonstrated remarkable cycling stability after 300 cycles. Additionally, the HCFBi/rGO film presented a specific capacitance of 113.30 F g^{-1} , highlighting its potential for capacitor applications.

Keywords: hexacyanoferrates, reduced graphene oxide, carbon nanotubes, bismuth, iron, aqueous batteries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas referentes às diferentes formas dos nanomateriais de carbono.....	2
Figura 2 – Nanoestruturas de SWNTs, DWNTs e MWNTs.	4
Figura 3 – Morfologia dos NTC influenciada pela orientação da rede hexagonal de carbonos.	4
Figura 4 – Esquema representativo de um sistema de descarga em arco utilizado na síntese de NTC.	7
Figura 5 – Esquema representativo de um sistema de ablação a laser utilizado na síntese de NTC.	8
Figura 6 – Esquema representativo de um sistema de CVD utilizado na síntese de NTC.	9
Figura 7 – Mecanismo de crescimento dos NTC: (a) modelo de crescimento pela ponta e (b) modelo de crescimento pela base.	9
Figura 8 – Os modelos estruturais propostos para o GO.....	13
Figura 9 – Rota de síntese do rGO a partir do grafite.	14
Figura 10 – Estruturas cristalinas solúvel e insolúvel do AP. A rede cúbica apresenta sítios de Fe(II) e Fe(III) interligados por pontes cianeto ($\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$); em (a) os interstícios contêm íons K^+ e em (b) moléculas de água ocupam as cavidades da estrutura.	16
Figura 11 – Representação das estruturas cristalinas do hexacianoferrato de bismuto nas fases (a) monoclinica e (b) ortorrômbica.....	20
Figura 12 – Esquema ilustrando o funcionamento de uma típica bateria de íon-lítio.....	25
Figura 13 – Histograma representando a abundância de alguns metais na crosta terrestre (ppm).	27
Figura 14 – Representação do processo de inserção iônica da estrutura do AP e dos AAP.	28
Figura 15 – Síntese do óxido de grafite.....	36
Figura 16 – Redução química do óxido de grafeno a óxido de grafeno reduzido.....	37
Figura 17 – Síntese dos compósitos de HCFBi/rGO e HCFBi/NTC.	38
Figura 18 – Síntese dos compósitos de HCFFe/rGO e HCFFe/NTC.....	39
Figura 19 – Frascos reacionais após 24 h de agitação: (a–f) antes e (g–l) após a lavagem da fase aquosa, correspondendo a HCFFe, HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO.	43
Figura 20 – Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados e dos filmes de controle de NTC e rGO.	45
Figura 21 – Ampliação dos espectros dos nanocompósitos de HCFBi/NTC e HCFBi/rGO.	46
Figura 22 – Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados e dos filmes de controle de NTC e rGO.	48
Figura 23 – Imagens de MEV dos filmes de (a) NTC, (b) rGO, (c) HCFFe/NTC, (d) HCFFe/rGO, (e) HCFBi/NTC e (f) HCFBi/rGO.	51
Figura 24 – Espectros de EDS dos filmes de (a) HCFFe/NTC, (b) HCFFe/rGO, (c) HCFBi/NTC, (d) HCFBi/rGO, (e) NTC e (f) rGO.....	52
Figura 25 – Imagens de MET dos filmes de (a) HCFFe/NTC e (b) HCFFe/rGO e seus respectivos histogramas.....	53
Figura 26 – Imagens de MET dos filmes de (a) HCFBi/NTC e (b) HCFBi/rGO e seus respectivos histogramas.....	54
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFFe/NTC em diferentes condições.....	57
Figura 28 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFFe/NTC.	60
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFFe/rGO em diferentes condições.	61

Figura 30 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFFe/rGO.	64
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFBi/NTC em diferentes condições.	65
Figura 32 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFBi/rGO.	67
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFBi/rGO em diferentes condições.	69
Figura 34 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFBi/rGO.	72
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos do HCFFe/NTC em KCl 3 mol L ⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s ⁻¹ ; (c) a 100 mV s ⁻¹ ; (d) contribuições para a corrente total.	75
Figura 36 – Voltamogramas cíclicos do HCFBi/NTC em KCl 1 mol L ⁻¹ (pH=7): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s ⁻¹ ; (c) a 100 mV s ⁻¹ ; (d) contribuições para a corrente total.	76
Figura 37 – Voltamogramas cíclicos do HCFFe/rGO em KCl 3 mol L ⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s ⁻¹ ; (c) a 100 mV s ⁻¹ ; (d) contribuições para a corrente total.	77
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos do HCFBi/rGO em NaCl 1 mol L ⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s ⁻¹ ; (c) a 100 mV s ⁻¹ ; (d) contribuições para a corrente total.	78
Figura 39 – Curvas de descarga dos materiais obtidas em diferentes densidades de corrente.	80
Figura 40 – Curvas de GCD em diferentes densidades de corrente para (a) HCFFe/NTC, (b) HCFFe/rGO e (c) HCFBi/NTC, e respectivos ensaios de estabilidade eletroquímica.	83
Figura 41 – Curvas de GCD do filme de HCFBi/rGO em diferentes densidades de corrente. Em (a) são apresentadas as curvas de C_s' e em (b) as curvas de C_s	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do grafeno e de seus derivados.	15
Tabela 2 – Resultados obtidos em sistemas de baterias aquosas utilizando materiais catódicos à base de HCFs.	29
Tabela 3 – Reagentes utilizados no processo de síntese dos materiais derivados do grafeno e dos filmes nanocompósitos.	34
Tabela 4 – Níveis reais e as representações codificadas das variáveis analisadas no planejamento fatorial 2^3	41
Tabela 5 – Bandas observadas nos espectros IV para os filmes nanocompósitos sintetizados.	45
Tabela 6 – Bandas observadas nos espectros Raman e valores de I_D/I_G calculados.	49
Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^3 para o filme de HCFFe/NTC.	58
Tabela 8 – Planejamento fatorial 2^3 para o filme de HCFFe/rGO.	62
Tabela 9 – Planejamento fatorial 2^3 para o filme de HCFBi/NTC.	66
Tabela 10 – Planejamento fatorial 2^3 para o filme de HCFBi/rGO.	70
Tabela 11 – Valores de C_s' obtidos nos testes de GCD para os filmes de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO e HCFBi/NTC.	84
Tabela 12 – Resultados obtidos em sistemas de supercapacitores aquosos utilizando materiais catódicos a base de filmes de AAP.	85
Tabela 13 – Resultados obtidos em sistemas de baterias aquosas utilizando materiais catódicos à base de filmes de AAP.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAP – Análogos do Azul da Prússia.

AP – Azul da Prússia.

BP – Branco da Prússia.

CVD – *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química de Vapor).

DWNT – *Double-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Dupla Parede).

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia por Energia Dispersiva)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)

GCD – *Galvanostatic Charge–Discharge* (Carga e Descarga Galvanostática)

GO – Óxido de Grafeno

HCFs – Hexacianoferratos metálicos

HCFBi – Hexacianoferrato de Bismuto

HCFFe – Hexacianoferrato de Ferro

ITO – *Indium Tin Oxide* (Óxido de Índio e Estanho)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWNT – *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes)

NTC – Nanotubos de Carbono

RELAM – Rede de Laboratórios Multiusuário

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

SWNT – *Single-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Parede Simples)

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

VC – Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Nanotecnologia no desenvolvimento de materiais funcionais	1
1.2 Nanomateriais à base de carbono.....	2
<i>1.2.1 Nanotubos de carbono.....</i>	<i>3</i>
1.2.1.1 Propriedades dos nanotubos de carbono	5
1.2.1.2 Métodos de obtenção dos nanotubos de carbono.....	6
<i>1.2.2 Grafeno.....</i>	<i>10</i>
1.2.2.1 Métodos de obtenção do grafeno	11
1.2.3 Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	12
1.3 Hexacianoferratos metálicos.....	15
1.4 Dispositivos de armazenamento de energia.....	22
<i>1.4.1 Filmes nanocompósitos à base de hexacianoferratos metálicos e materiais de carbono como materiais catódicos.....</i>	<i>27</i>
2. OBJETIVOS	33
2.1 Objetivos gerais	33
2.2 Objetivos específicos.....	33
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
3.1 Reagentes.....	34
3.2 Síntese dos materiais	35
3.2.1. Síntese do GO e rGO	35
3.2.2 Síntese dos filmes nanocompósitos e dos filmes de controle à base de materiais de carbono.	37
3.3 Instrumentação	39
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	39
3.3.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	40
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia	40
3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão	40
3.3.5 Medidas eletroquímicas.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Síntese dos filmes nanocompósitos de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO	41
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	43
4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	47
4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	50
4.5 Microscopia eletrônica de transmissão	52
4.6 Estudos do comportamento eletroquímico dos filmes nanocompósitos sintetizados	55
4.6.1 Voltametria Cíclica – Planejamento Fatorial	55
4.6.2 Voltametria Cíclica – Método de Dunn	72
4.7 Estudos dos filmes nanocompósitos em sistemas armazenadores de energia (baterias de K ⁺ e Na ⁺).	78
5. CONCLUSÕES.....	87

6. REFERÊNCIAS	89
-----------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanotecnologia no desenvolvimento de materiais funcionais

Os problemas ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis têm impulsionado, nas últimas décadas, um aumento significativo nas pesquisas voltadas ao desenvolvimento de fontes de energia renováveis. Esses impactos estão diretamente relacionados ao crescimento do consumo energético, resultado da expansão da população mundial e da intensificação das atividades industriais e tecnológicas. Nesse cenário, fontes como energia eólica, hidráulica, biomassa e solar surgem como alternativas promissoras para uma geração de energia mais sustentável. No entanto, essas fontes apresentam limitações importantes, como a dependência de condições geográficas específicas e a variabilidade climática, fatores que podem comprometer a produção contínua e a disponibilidade de energia sob demanda. Dessa forma, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia eficientes e confiáveis, capazes de garantir maior estabilidade e flexibilidade aos sistemas energéticos.¹ O avanço dessas tecnologias depende, em grande parte, do desenvolvimento de materiais com propriedades estruturais e eletroquímicas adequadas, que permitam melhorar o desempenho e a eficiência dos dispositivos de armazenamento.

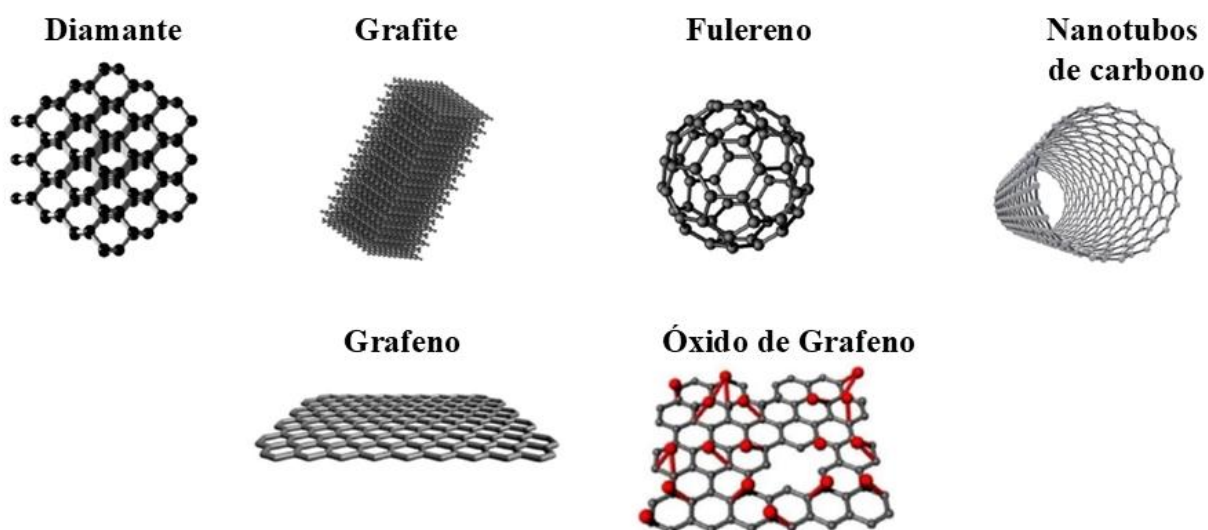
Nesse contexto, a nanotecnologia tem se destacado como uma área de grande relevância científica e tecnológica, especialmente no desenvolvimento de materiais avançados para aplicações energéticas. De maneira geral, a nanotecnologia envolve o desenvolvimento, a síntese, a caracterização e a aplicação de materiais e dispositivos cujas dimensões são controladas na escala nanométrica, conhecidos como nanomateriais.² Esses materiais podem apresentar propriedades diferentes daquelas observadas em suas formas em micro ou macroescala, mesmo quando possuem a mesma composição química. Isso ocorre não apenas devido ao tamanho reduzido, mas também ao surgimento de características específicas, como propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas, que dependem diretamente do tamanho e da morfologia das partículas.³ Entre esses materiais, os nanomateriais de carbono têm recebido grande atenção nas últimas décadas devido às suas propriedades singulares, que os tornam promissores para diversas aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos de conversão e armazenamento de energia, assim como outras classes de materiais que também têm despertado interesse crescente nesse campo, como os hexacianoferratos metálicos, amplamente investigados devido ao seu potencial em aplicações eletroquímicas.

1.2 Nanomateriais à base de carbono

Durante muito tempo, o carbono foi reconhecido principalmente por suas três formas clássicas: carbono amorfo, grafite e diamante. O grafite, a forma termodinamicamente mais estável em condições ambiente, organiza-se em camadas bidimensionais, cada uma constituída por uma rede hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , onde o comprimento da ligação C–C é de 1,42 Å. Em contraste, o diamante, uma forma metaestável, apresenta uma rede cúbica tridimensional com uma constante de rede de 3,57 Å e um comprimento de ligação C–C de 1,54 Å.⁴

O avanço científico, no entanto, revelou que a diversidade estrutural do carbono vai além desses dois exemplos clássicos. A capacidade do átomo de carbono de formar diferentes arranjos (ou alótropos) sob diferentes condições levou à descoberta de nanoestruturas como o grafeno, os nanotubos de carbono e os fulerenos (Figura 1). Cada uma dessas formas representa uma manifestação direta dos conceitos da nanotecnologia, onde a manipulação da matéria em escala atômica e molecular gera materiais com propriedades radicalmente novas e ajustáveis, confirmando como a dimensão e a estrutura governam o comportamento dos materiais. Neste trabalho daremos destaque às propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, do grafeno e de seus derivados.

Figura 1 – Estruturas referentes às diferentes formas dos nanomateriais de carbono.



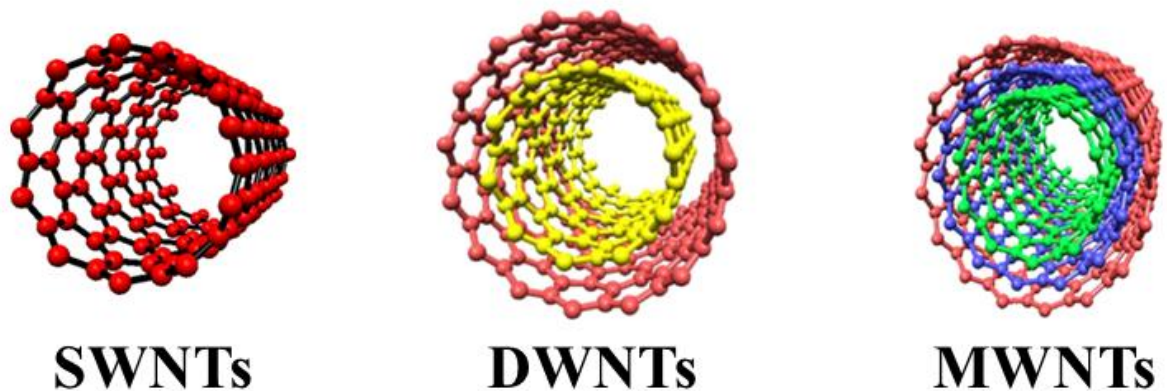
Fonte: Adaptado de Cheng *et al.*⁵ (p. 84), com permissão da Elsevier. Copyright 2022 Elsevier.

1.2.1 Nanotubos de carbono

Como dito anteriormente, o conhecimento sobre as diferentes formas do carbono era limitado a apenas três alótropos. Isso mudou na década de 80, com a descoberta do fulereno por Kroto em 1985⁶ e posteriormente pela descoberta dos nanotubos de carbono (NTC), em 1991.⁷ O grupo responsável pela descoberta dos NTC era liderado por Sumio Iijima.⁷ Os NTC caracterizam-se por suas dimensões características, com comprimentos na escala micrométrica e diâmetros na ordem de nanômetros. Essa geometria confere uma razão de aspecto extremamente elevada e a natureza unidimensional (1D) destes materiais lhes proporciona propriedades mecânicas, eletrônicas e moleculares distintivas. Estruturalmente, os NTC são constituídos por uma ou mais folhas de grafeno enroladas em tubos, com carbonos que apresentam hibridização sp^2 organizados em uma rede hexagonal.⁸

Os NTC podem ser categorizados em três tipos fundamentais de acordo com seu número de camadas concêntricas (Figura 2). Os nanotubos de parede única (*single-walled carbon nanotubes* (SWNTs)) são formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno, apresentando diâmetros tipicamente na faixa de 1 a 2 nm e comprimentos que são função do processo de síntese. Os nanotubos de parede dupla (*double-walled carbon nanotubes* (DWNTs)) são caracterizados por duas estruturas tubulares concêntricas, nas quais um cilindro externo encapsula um interno. Por fim, os nanotubos de múltiplas paredes (*multiwalled carbon nanotubes* (MWNTs)) consistem em múltiplas folhas de grafeno dispostas coaxialmente, com diâmetros que variam de 2 a 50 nm em função do número de camadas e que mantêm uma distância interplanar característica de aproximadamente 0,34 nm.⁹

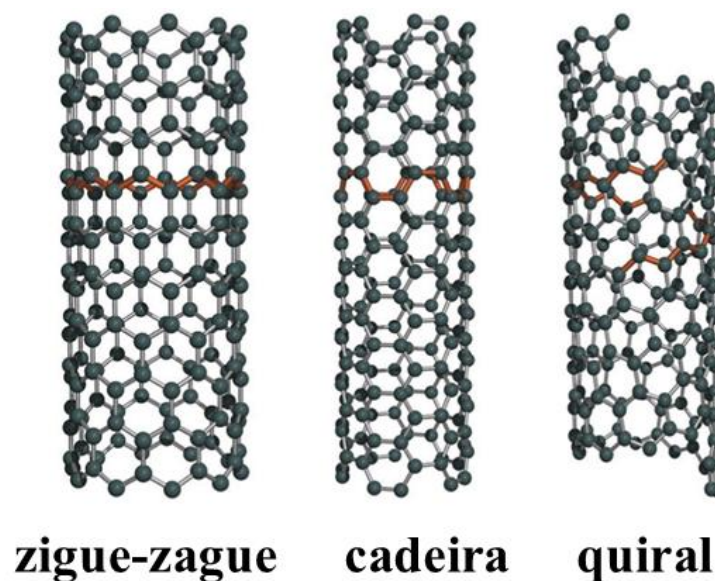
Figura 2 – Nanoestruturas de SWNTs, DWNTs e MWNTs.



Fonte: Adaptado de Rathinavel, Priyadharshini e Panda⁸ (115095), com permissão da Elsevier. Copyright 2021 Elsevier.

Além disso, há outra forma de classificar esses materiais: pela orientação da rede hexagonal de carbono em relação ao eixo do tubo. Isso define a quiralidade do NTC, que pode ser do tipo zigue-zague, cadeira ou quiral.^{8,9} Essa característica influencia diretamente o comportamento elétrico do material e também afeta sua morfologia, como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Morfologia dos NTC influenciada pela orientação da rede hexagonal de carbonos.



Fonte: Adaptado de Grobert¹⁰ (p. 30), com permissão da Elsevier Copyright 2007 Elsevier.

1.2.1.1 Propriedades dos nanotubos de carbono

Como mencionado anteriormente, os NTC apresentam propriedades mecânicas, eletrônicas, térmicas, ópticas e químicas que os tornam sistemas versáteis com potencial para aplicações em diversos campos da ciência. Em relação às suas propriedades mecânicas, os nanotubos possuem uma resistência mecânica extraordinária, sendo capazes de suportar estresses de compressão, cisalhamento e flexão devido à sua estrutura cilíndrica oca. Sua resistência à tração é estimada em cerca de 100 GPa, superior à resistência à tração do aço que varia entre 450 e 2350 MPa.^{11,12} Eles são materiais extremamente rígidos, com um módulo de Young (elasticidade) na faixa de 1 a 1,8 TPa, superando outros materiais em escala nanométrica. Apesar dessa rigidez, apresentam grande flexibilidade decorrente da rede hexagonal de ligações covalentes C–C.⁸

Os NTC exibem comportamentos condutivos únicos, diretamente relacionados a parâmetros geométricos como quiralidade, diâmetro, grau de cristalinidade e presença de defeitos. Dependendo de como a folha de grafeno se encontra enrolada, um nanotubo pode se comportar como um metal ou um semicondutor.⁹ A natureza eletrônica dos NTC origina-se da hibridização sp^2 dos átomos de carbono presentes na rede hexagonal. Cada átomo forma três ligações σ covalentes com seus vizinhos, deixando um elétron π (ou elétron de valência) por sítio deslocalizado ao longo do cilindro, contribuindo para a condutividade elétrica. Estes materiais possuem uma capacidade de transporte de corrente elevada, com densidades de corrente chegando a 10^9 A cm^{-2} , valor muito superior aos dos metais comuns.¹³

Os SWNTs apresentam um diâmetro pequeno que varia de 0,4 a 4 nm, podendo apresentar características metálicas ou de semicondutores, dependendo da sua quiralidade.¹⁴ Os SWNTs com comportamento metálico apresentam resistividades da ordem de 10^{-4} a $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, com transporte eletrônico frequentemente descrito como balístico ou quase-balístico em escalas de comprimento de até vários micrômetros. Já os SWNTs semicondutores exibem um *gap* de energia diretamente proporcional ao inverso do diâmetro e, em condições ambientais, comportam-se como semicondutores do tipo p devido à dopagem por oxigênio adsorvido.⁹

Os MWNTs podem apresentar um número de paredes que varia entre 2 e menos de 100, com diâmetros que raramente excederão 100 nm. Esse tipo de nanotubo tende a ter um comportamento metálico, pois pelo menos uma de suas paredes será metálica.¹⁵ Seu sistema de transporte eletrônico é mais complexo devido à sua estrutura concêntrica composta por múltiplas camadas de SWNTs com quiralidades variadas. A interação fraca (van der Waals)

entre as paredes permite que cada uma preserve, inicialmente, suas propriedades individuais. Contudo, o transporte eletrônico é tipicamente difusivo ou quase-balístico, com a condutância sendo governada pela parede externa ou por um pequeno número de paredes acopladas.⁹

As propriedades térmicas dos NTC também são excepcionais e superam as propriedades térmicas de condutores convencionais. Em termos quantitativos, os NTC conseguem atingir uma condutividade térmica de cerca de $6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à temperatura ambiente, um valor que supera o do próprio diamante. Essa capacidade superior de condução permite que os NTC transportem energia de forma extremamente rápida sem que haja dissipação de calor excessiva. Além da elevada condutividade, os NTC apresentam uma estabilidade térmica notável, suportando temperaturas de até 2800°C em ambiente de vácuo e aproximadamente 750°C em atmosfera oxidante.¹⁶ Esta robustez é atribuída à rede hexagonal de carbonos que confere simultaneamente elevada rigidez axial e adaptabilidade a deformações não axiais.¹⁷

Considerando o conjunto excepcional de propriedades dos NTC, sua aplicação tem ganhado crescente relevância em diversos campos tecnológicos. Esses materiais são empregados em uma ampla gama de dispositivos, tais como catalisadores,¹⁸ filmes condutores,¹⁹ sensores,²⁰ eletrodos,²¹ sistemas de armazenamento de gases e de energia,^{22,23} além de componentes eletrônicos.²⁴

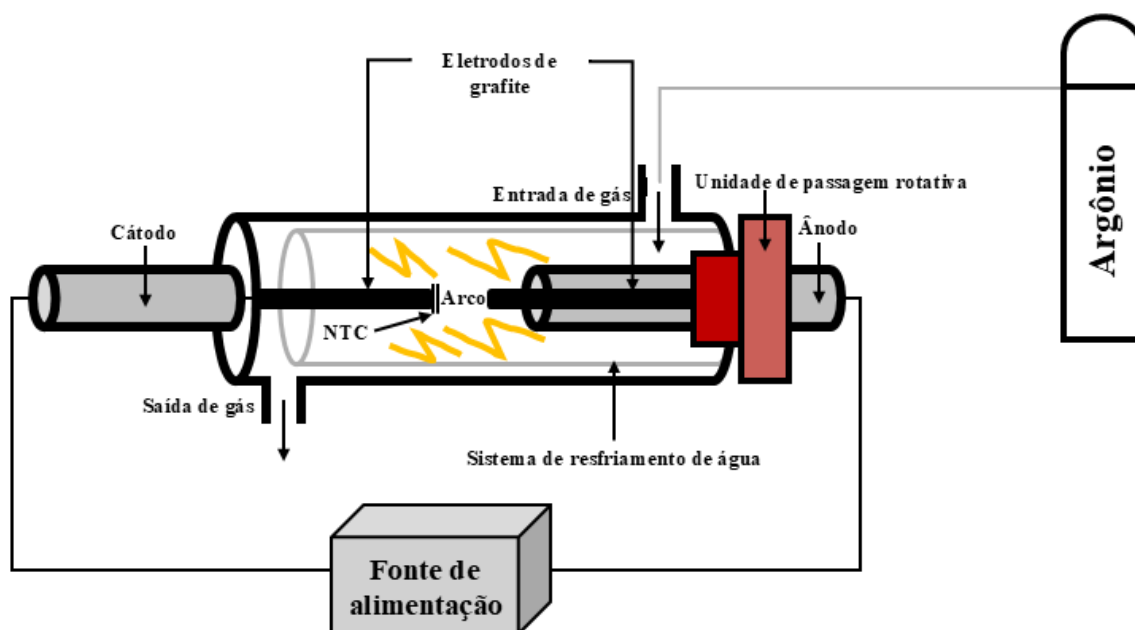
1.2.1.2 Métodos de obtenção dos nanotubos de carbono

Os diversos métodos de síntese utilizados na obtenção dos NTC têm como objetivo controlar a estrutura e as propriedades eletrônicas do material, sendo as principais técnicas a descarga de arco, a ablação a laser e a deposição química de vapor.

Dentre as técnicas citadas, a mais antiga é a técnica de descarga em arco, que foi utilizada originalmente por Iijima em 1991. A síntese baseia-se na quebra elétrica de um gás para gerar plasma entre dois eletrodos de grafite, onde o ânodo contém o precursor de carbono e um catalisador, enquanto o cátodo é geralmente uma haste de grafite puro (Figura 4). O processo ocorre em uma câmara com gás inerte sob baixa pressão, mantendo uma distância de 1 a 2 mm entre os eletrodos sob temperaturas de 1700°C e correntes de 50 a 100 A, o que resulta em nanotubos com alta cristalinidade e poucos defeitos estruturais. É possível produzir tanto SWNT, mediante o uso de catalisadores metálicos, quanto de paredes múltiplas MWNT, apenas mantendo a pressão do gás inerte.¹² Os nanotubos obtidos são relativamente pequenos, com tamanhos inferiores a 1 mm, o que representa uma desvantagem para o método de síntese

em questão. Além disso, o método oferece pouco controle sobre a quiralidade, e durante o processo de síntese uma mistura de resíduos acaba sendo produzida junto com os nanotubos, exigindo purificação.²⁵

Figura 4 – Esquema representativo de um sistema de descarga em arco utilizado na síntese de NTC.

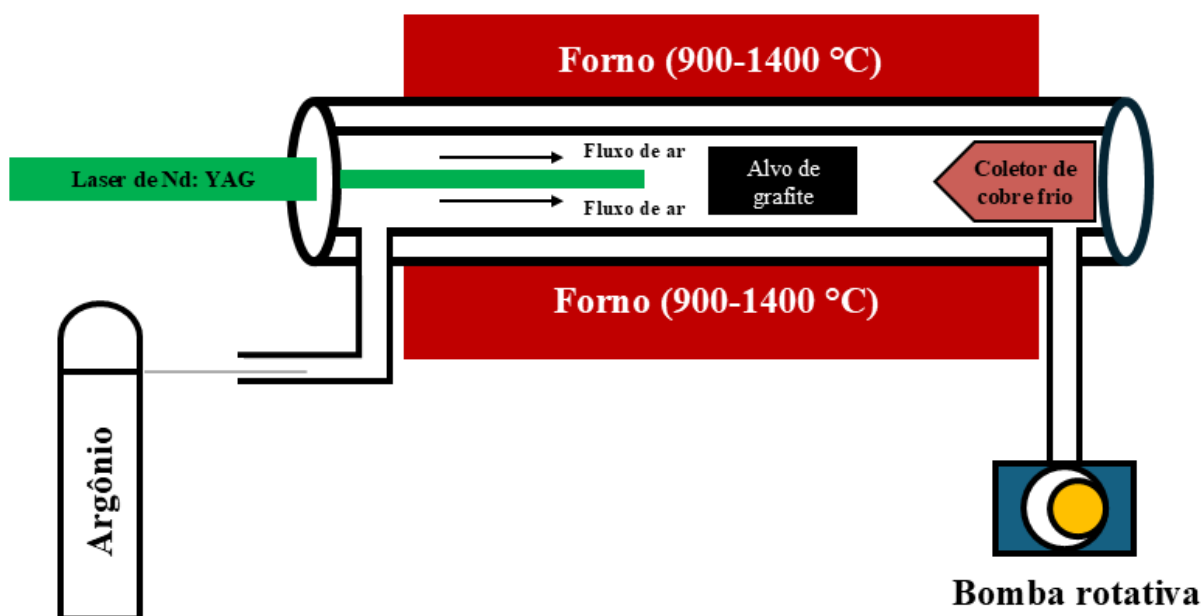


Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em Khanna²⁶ (p. 291).

A técnica de ablação a laser surgiu como uma evolução para superar as limitações do arco elétrico. Este método de síntese utiliza um feixe pulsado ou contínuo para vaporizar um alvo de grafite dopado com catalisadores metálicos (Ni e Co) dentro de um forno tubular de 1200 °C, sob fluxo de um gás inerte (Figura 5).^{27,28} Durante o processo, forma-se uma pluma de vapor quente que se expande e esfria rapidamente, resfriando o material vaporizado que se condensa em aglomerados de átomos de carbono. O catalisador desempenha um papel importante, pois se condensa mais lentamente, aderindo aos aglomerados e impedindo sua transformação em estruturas fechadas, induzindo o crescimento de nanotubos do tipo SWNT. O crescimento cessa quando as partículas catalisadoras atingem tamanho excessivo, a temperatura se torna baixa demais para a difusão do carbono, ou uma camada de carbono as reveste, impedindo maior absorção. Finalmente, os SWNT formados tendem a se organizar em feixes, constituídos por múltiplos nanotubos alinhados paralelamente, em decorrência das interações de van der Waals entre suas paredes.^{27,29} A síntese oferece um rendimento de 70 a 90% e pureza superior em relação aos materiais obtidos pelo método de descarga em arco.

Entretanto, o custo operacional é elevado devido à necessidade de lasers de alta potência e grafite purificado.²⁵

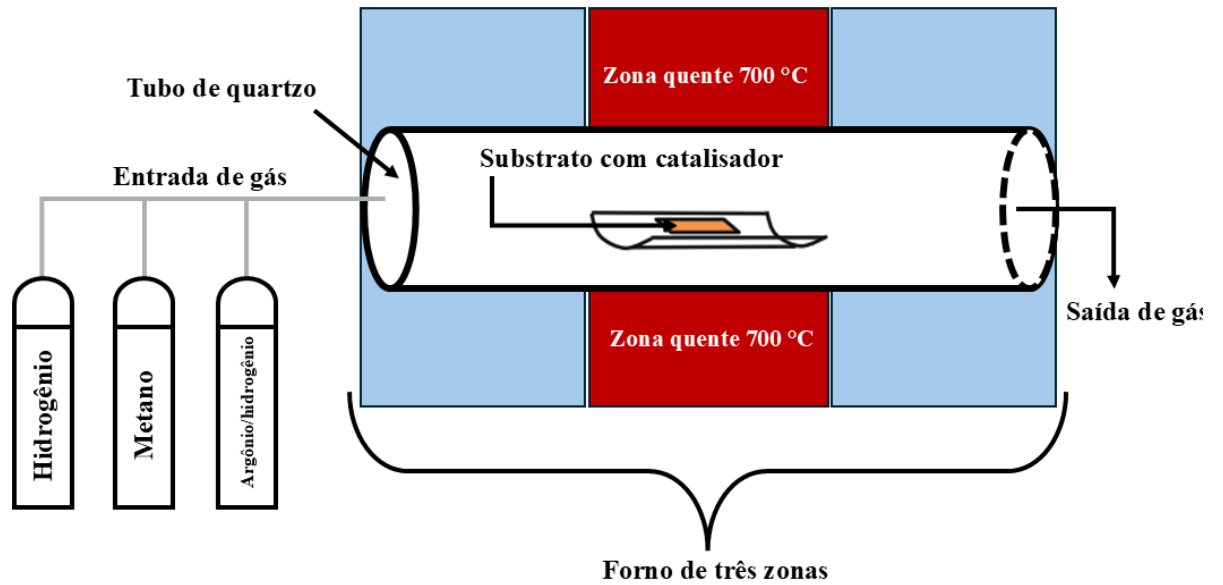
Figura 5 – Esquema representativo de um sistema de ablação a laser utilizado na síntese de NTC.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em Khanna²⁶ (p. 292).

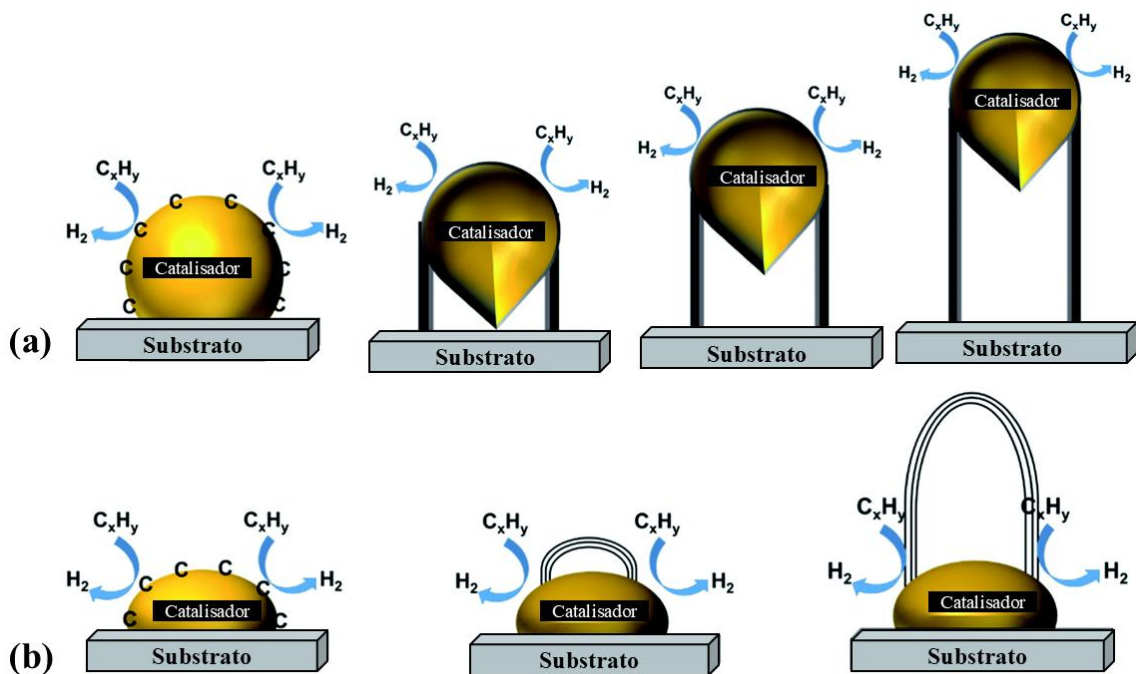
A deposição química de vapor (CVD) é o método mais eficiente para a produção em larga escala. Durante o processo de síntese, os nanotubos crescem a partir da superfície das partículas de catalisadores metálicos, como Fe, Co ou Ni, após a decomposição de um vapor de hidrocarboneto em carbono e hidrogênio (Figura 6). O carbono é dissolvido no metal enquanto o gás hidrogênio evapora.²⁶ O crescimento dos nanotubos pode ocorrer de duas formas, pela ponta, quando a interação entre o catalisador e o substrato é fraca, ou pela base, quando a forte interação entre o catalisador e o substrato mantém o catalisador fixo enquanto o nanotubo se projeta para cima (Figura 7).^{25,30}

Figura 6 – Esquema representativo de um sistema de CVD utilizado na síntese de NTC.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em Khanna²⁶ (p. 292).

Figura 7 – Mecanismo de crescimento dos NTC: (a) modelo de crescimento pela ponta e (b) modelo de crescimento pela base.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*³¹ (p. 10), sob licença Creative Commons CC BY 3.0.

O método de CVD apresenta vantagens significativas frente aos métodos de arco e ablação por laser em relação a parâmetros de pureza, rendimento, cristalinidade e controle estrutural dos NTC. Sua versatilidade operacional permite a utilização de diversos precursores carbonáceos em diferentes estados físicos, a adaptação a múltiplos substratos e a obtenção de nanotubos em diferentes formas.^{32,33} A operação em temperaturas moderadas (entre 550 e 1000 °C) possibilita um controle mais preciso dos parâmetros de crescimento, enquanto a imobilização do catalisador metálico em substrato viabiliza o direcionamento do crescimento e a obtenção de nanotubos orientados de forma controlada.^{25,32,34}

1.2.2 Grafeno

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono mais estudadas nos últimos 20 anos devido às suas propriedades intrínsecas, que tornam ele e seus materiais derivados de grande valor para diversas áreas da ciência. O grafeno foi isolado em 2004 pelos pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim, feito que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física de 2010. Para isolar o grafeno, os pesquisadores utilizaram a técnica conhecida como *scotch tape*, que consiste na esfoliação mecânica do grafite utilizando uma fita adesiva.³³

O grafeno é composto por uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , organizados em hexágonos que compõem uma estrutura bidimensional (2D). A estabilidade do grafeno pode ser atribuída à presença dos átomos de carbono compactados e à hibridização sp^2 desses átomos, uma combinação dos orbitais hibridizados 2s, 2p_x e 2p_y que formam as ligações σ presentes no plano da rede. Já a condutividade elétrica do grafeno é atribuída às ligações π fora do plano, formadas pelos orbitais 2p_z perpendiculares ao plano da rede. O comprimento interatômico curto das ligações σ (1,42 Å) faz com que essas ligações sejam mais fortes do que as ligações com hibridização sp^3 do diamante, proporcionando ao grafeno alta resistência mecânica com módulo de Young de 1 TPa e resistência à tração de 125 GPa, cerca de 100 vezes a resistência do aço.³⁵

Eletronicamente, o grafeno comporta-se como um semicondutor intrínseco de *band gap* zero. Suas bandas de valência (π) e condução (π^*) formam-se a partir da hibridização das ligações π perpendiculares ao plano da rede. Essa estrutura de bandas singular confere ao grafeno propriedades eletrônicas notáveis, como elevada densidade de portadores de carga e transporte balístico, em que elétrons sem massa efetiva percorrem distâncias sub-micrométricas

sem espalhamento. Esse comportamento peculiar possibilita a observação de fenômenos quânticos no material até mesmo à temperatura ambiente.^{36,37}

1.2.2.1 Métodos de obtenção do grafeno

Atualmente, diversas técnicas são empregadas e aprimoradas para a obtenção de grafeno em diferentes dimensões, formatos e graus de pureza, atendendo a aplicações distintas. Esse avanço na síntese do material é motivado pelas propriedades excepcionais do grafeno, decorrentes de sua estrutura singular, como já mencionado. Assim, a discussão a seguir restringe-se aos métodos que apresentam viabilidade de produção em larga escala.

De modo geral, os métodos de síntese de grafeno para produção em larga escala, como os usados para obter grafeno monocamada, bicamada ou de poucas camadas, podem ser amplamente classificados em duas categorias principais, sendo elas os processos *top-down* e os processos *bottom-up*.³⁸ Os processos *top-down* consistem na conversão de estruturas mais complexas em entidades mais simples. Esse princípio é comparável ao processo de esculpir uma estátua em madeira a partir de uma árvore inteira. Nestas abordagens, as folhas de grafeno ou grafeno modificado são produzidas pela separação ou exfoliação da grafita ou de seus derivados. Como exemplos destacam-se a exfoliação mecânica, a exfoliação química e a síntese química (oxidação/redução do grafite).^{37,39}

Em contrapartida, os processos *bottom-up* podem ser entendidos como estratégias de síntese nas quais estruturas maiores e complexas são construídas a partir de componentes elementares, seguindo uma lógica ascendente. Tais abordagens podem ser comparadas a uma árvore que cresce a partir de uma única semente, replicando um princípio fundamental da natureza: a organização progressiva de átomos em moléculas e, sucessivamente, em sistemas de maior escala e complexidade.⁴⁰ Entre os principais métodos destacam-se o CVD, o crescimento epitaxial em substratos de carboneto de silício e a pirólise por precursores orgânicos.^{39,41}

Os métodos de síntese utilizando abordagem *top-down* apresentam vantagens significativas, como a capacidade de escalonamento industrial e a eliminação da etapa de transferência para substrato, além de oferecerem maior custo-benefício e reprodutibilidade quando comparados com os métodos *bottom-up*. Entretanto, apresentam limitações que impossibilitam prever ou controlar com exatidão a estrutura final do material. Dessa forma,

torna-se fundamental desenvolver estratégias para contornar a distância existente entre a produção em escala de laboratório e a sua aplicação comercial.^{42,43}

Uma das principais vantagens das abordagens *bottom-up* reside no controle extremamente apurado da estrutura do material. Partindo de precursores de carbono em escala molecular, essas técnicas possibilitam uma precisão atômica na fabricação de nanofitas de grafeno, permitindo o desenho específico de suas bordas em diferentes configurações que são determinantes para suas propriedades eletrônicas (zigue-zague ou cadeira).⁴⁰ Contudo, essas metodologias enfrentam limitações relacionadas aos custos de produção elevados, baixo rendimento e grande desafio de escalonamento industrial, especialmente se comparadas às alternativas *top-down*. Além disso, alguns métodos que adotam essa abordagem (CVD, crescimento epitaxial e síntese orgânica) também enfrentam problemas relacionados a complexidade operacional, o que dificulta a transferência do grafeno sintetizado para o substrato final de aplicação.⁴³

1.2.3 Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

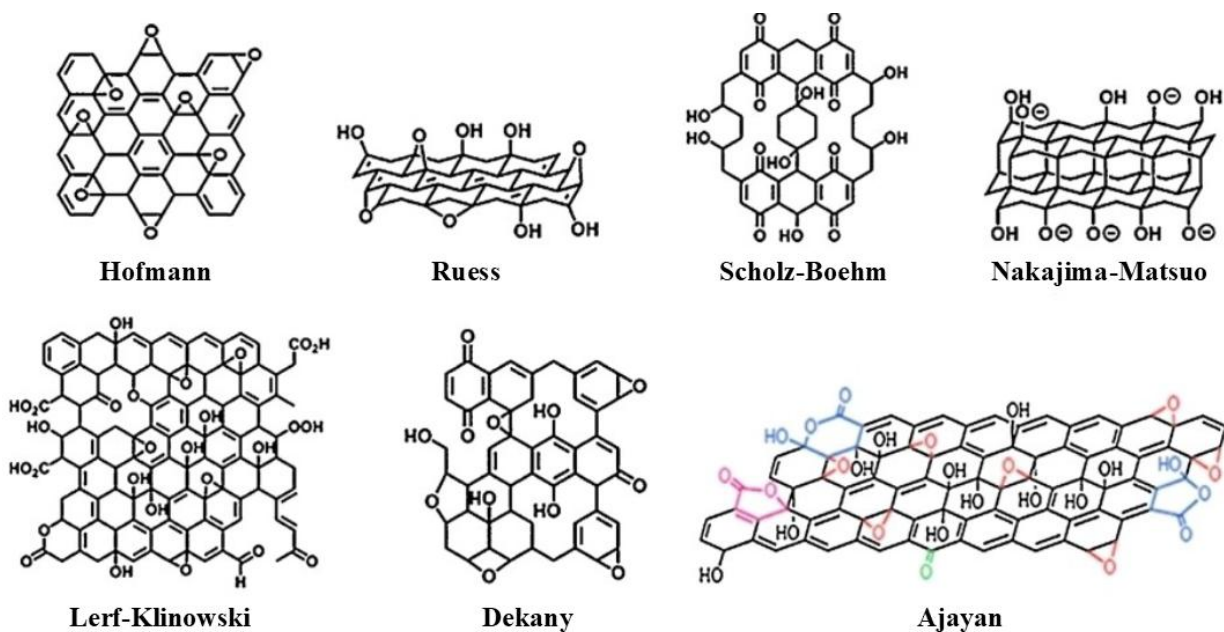
Reconhecido como o precursor essencial para a obtenção em larga escala de grafeno, o óxido de grafeno (GO) corresponde à sua versão oxidada. A base para esse processo foi estabelecida há séculos pelo químico inglês Sir Brodie.⁴⁴ Quando comparado ao grafeno, o GO apresenta um processamento relativamente mais fácil, podendo ser obtido por meio da esfoliação do óxido de grafite maciço, preparado de forma simples a partir da oxidação do grafite. Por sua grande flexibilidade e eficiência, esta abordagem *top-down* tem atraído grande interesse para uso em aplicações reais.⁴⁵

Estruturalmente o GO difere do grafeno devido à grande quantidade de grupos oxigenados que são introduzidos na rede plana de carbono durante o processo de esfoliação química. Sua compreensão estrutural evoluiu significativamente ao longo das décadas, sendo que os primeiros esforços para descrever a estrutura do GO focaram na distribuição de grupos oxigenados sobre a rede de carbono. Hofmann e Rudolf em 1939 sugeriram um modelo contendo grupos epóxi distribuídos aleatoriamente sobre uma camada de grafite. Em 1946 esse modelo foi refinado por Ruess, que introduziu grupos hidroxila e uma alternância entre carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 no plano basal. Em contraste com esse modelo, Scholz e Boehm em 1969 propuseram uma estrutura menos ordenada, caracterizada por ligações duplas $C=C$ e clivagens periódicas de ligações $C-C$. Tal hipótese se baseou no fato de que a fluoretação

do óxido de grafite apresenta o mesmo padrão de difração de raios X que o fluoreto de grafite.⁴⁵⁻⁴⁸

Atualmente, o modelo mais aceito é o de Lerf-Klinowski (L-K), proposto em 1998.⁴⁹ De acordo com este modelo, o GO é constituído por "ilhas" aromáticas de tamanhos variáveis que não foram oxidadas, as quais são separadas entre si por regiões de anéis alifáticos de seis membros que contêm grupos funcionais e ligações duplas. Os principais grupos identificados na estrutura são hidroxilas e epóxidos, responsáveis pela natureza oxidante deste material, além de carbonilas. Esses grupos funcionais também permitem que o GO seja facilmente processado em dispersão e conferem a ele alta estabilidade coloidal em água. Na figura 8 são apresentados alguns modelos estruturais do GO propostos ao longo dos anos.

Figura 8 – Os modelos estruturais propostos para o GO.



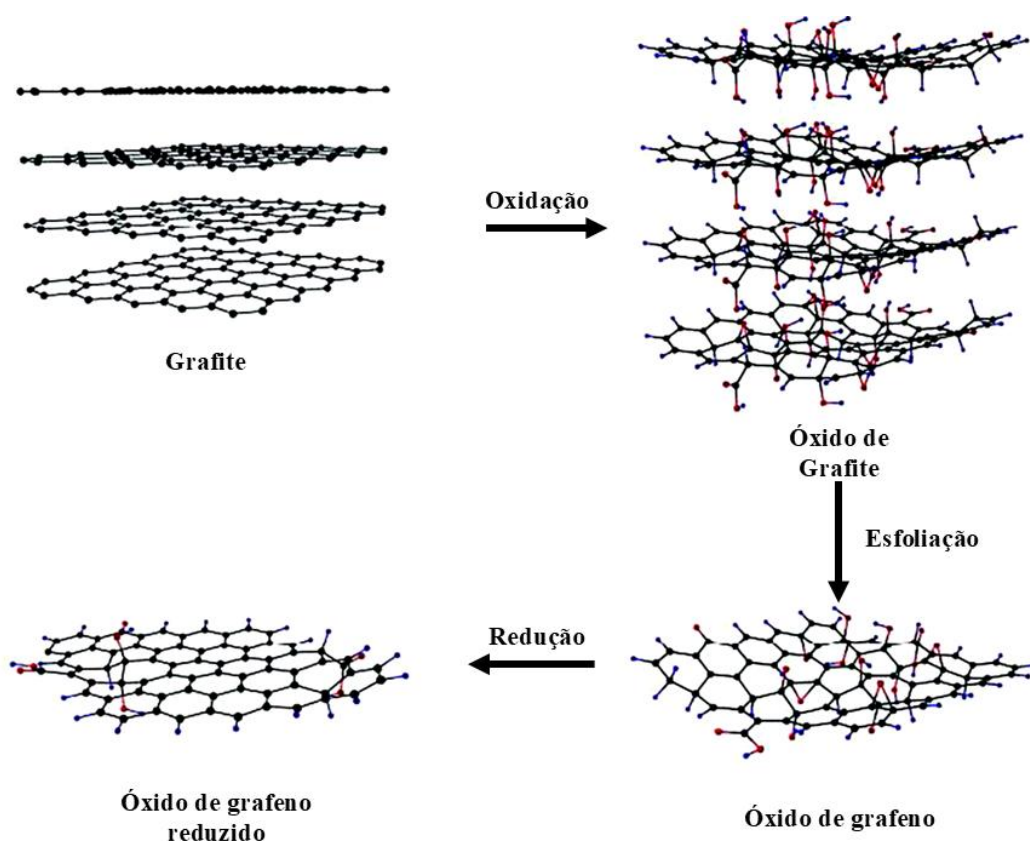
Fonte: Reproduzido de Yang *et al.*⁵⁰ (p. 10), com permissão da Elsevier. Copyright 2016 Elsevier.

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos relacionados à obtenção do GO por meio de diferentes métodos baseados nos protocolos de Hummers,⁵¹ Staudenmaier⁵² e Brodie.⁴⁴ A maioria desses métodos parte da oxidação do grafite utilizando agentes oxidantes fortes, como o permanganato de potássio. Durante o processo de obtenção do GO, parte das ligações sp^2 do plano basal de carbonos na folha de grafeno acabam sendo rompidas para que os grupos funcionais oxigenados sejam formados. Esse processo acaba gerando uma quantidade significativa de defeitos na estrutura do GO. Além disso, a ruptura das ligações sp^2 provoca a

diminuição das propriedades condutoras do GO, limitando sua aplicação em diversos processos eletroquímicos.^{53,54}

Uma forma de restaurar parte dessas ligações e recuperar as propriedades condutoras desse material é através da sua redução a óxido de grafeno reduzido (rGO) (Figura 9). Na literatura, são encontradas diversas estratégias para a obtenção do rGO: redução térmica,⁵⁵ fotorredução,⁵⁶ redução eletroquímica,⁵⁷ redução por micro-ondas,⁵⁸ redução solvotérmica⁵⁹ e redução química.⁵⁴ O material obtido nesses processos de redução apresenta propriedades elétricas superiores ao GO, o que despertou o interesse da comunidade científica.

Figura 9 – Rota de síntese do rGO a partir do grafite.



Fonte: Adaptado de Bai, Li e Shi⁶⁰ (p. 1090), com permissão da John Wiley & Sons. Copyright 2011 John Wiley & Sons.

A Tabela 1 reúne, de forma comparativa, as principais propriedades do grafeno, GO e rGO, permitindo visualizar mais claramente os efeitos das modificações estruturais discutidas anteriormente. Nota-se que, embora a hidrofiliabilidade do GO favoreça sua dispersão, sua condutividade elétrica é várias ordens de grandeza inferior à do grafeno, o que limita seu uso

em aplicações que exigem transporte eficiente de carga. Por outro lado, apesar da excelente condutividade do grafeno, seu caráter hidrofóbico e a dificuldade de dispersão reduzem sua aplicabilidade em sistemas processáveis. Nesse contexto, o rGO se destaca por ocupar uma posição intermediária: apresenta um aumento significativo na condutividade em relação ao GO, ao mesmo tempo em que mantém certa versatilidade superficial, dependente do grau de redução.

Devido a essa combinação de propriedades, o rGO tem sido amplamente explorado em diversas aplicações, com destaque para de armazenamento de energia^{61,62} e sensores,^{63,64} especialmente na forma de nanocompósitos. Nesse contexto, seu uso como material condutor se destaca por conciliar desempenho elétrico e facilidade de processamento.

Tabela 1 – Propriedades físicas do grafeno e de seus derivados.

Material	Área superficial (m² g⁻¹)	Band-gap (eV)	Condutividade (S cm⁻¹)	Afinidade pela água
Grafeno	2360	Zero	6000	Hidrofóbico
GO	2600	2-4	5,72 x 10 ⁻⁶	Hidrofílico
rGO	466-758	Ajustável (0,2-2)	4,82 x 10 ⁻² - 10 ⁻⁵	Hidrofóbico/Hidrofílico

Fonte: Elaborado pelo autor a partir de Tamang *et al.*³⁶

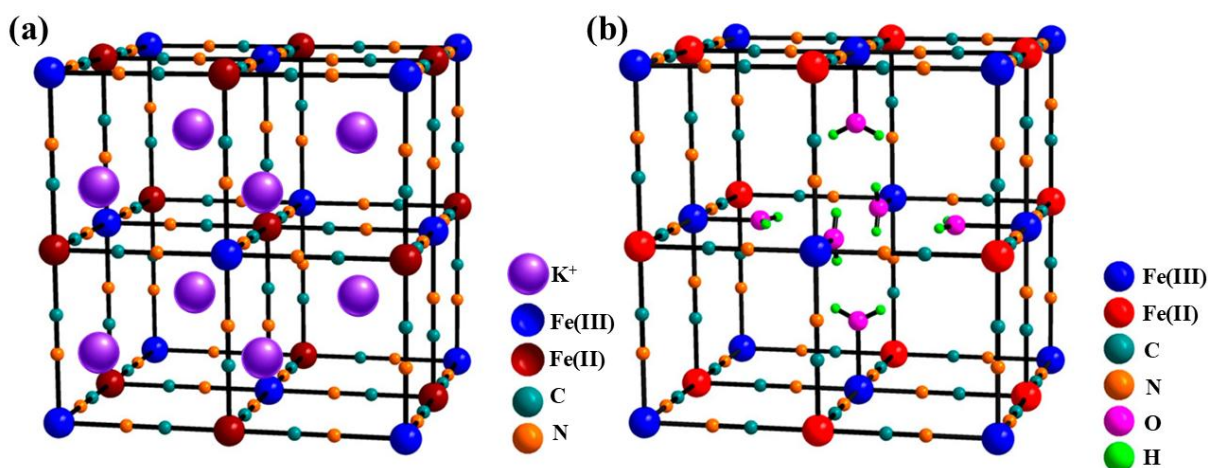
1.3 Hexacianoferratos metálicos

O primeiro registro histórico dos hexacianoferratos metálicos (HCFs) é de 1704, mais precisamente do hexacianoferrato de ferro(II) (HCFFe), conhecido popularmente como Azul da Prússia (AP). Esse composto foi descoberto de forma não intencional pelo pintor e produtor de pigmentos Heinrich Diesbach durante o processamento de sangue de boi. No século XIX, o AP passou a ser produzido em larga escala através de uma rota sintética, utilizando como precursor o ferrocianeto de potássio. O AP foi utilizado como pigmento em tintas em obras de arte até meados de 1970.⁶⁵ A forma mais comum de se obter este material é por meio do método de coprecipitação, utilizando um sal de ferro(III) e um sal de hexacianoferrato(II) (ferrocianeto), [Fe²⁺ (CN)₆]⁴⁻. Geralmente, este composto se cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial *Fm3m*), onde os sítios de ferro apresentam estados de oxidação +2 e +3 e se encontram regularmente alternados e interconectados por ligantes cianeto (C≡N⁻). Além

disso, os íons Fe^{2+} coordenam-se ao átomo de carbono dos ligantes cianeto, enquanto os íons Fe^{3+} coordenam-se ao átomo de nitrogênio, resultando em uma geometria de coordenação octaédrica.⁶⁶

O AP pode assumir duas estruturas distintas, conhecidas como “insolúvel” e “solúvel”(Figura 10). Em sua forma insolúvel ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), onde as cargas positivas dos íons $\text{Fe}(\text{III})$ e as cargas negativas dos íons complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se equilibram perfeitamente dentro da própria rede, tornando-a eletricamente neutra, os interstícios da estrutura são ocupados principalmente por moléculas de água. Em contrapartida, na forma solúvel ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) alguns sítios que deveriam ser ocupados por íons $\text{Fe}(\text{III})$ estão vazios e a neutralidade de carga é mantida pela presença de íons K^+ nos interstícios da estrutura.⁶⁷ A presença ou não de íons intersticiais no AP e em outros HCFs, conhecidos como Análogos do Azul da Prússia (AAP), possibilita que esses compostos apresentem estequiometrias distintas, dificultando a obtenção precisa de suas fórmulas gerais.

Figura 10 – Estruturas cristalinas solúvel e insolúvel do AP. A rede cúbica apresenta sítios de $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$ interligados por pontes cianeto ($\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$); em (a) os interstícios contêm íons K^+ e em (b) moléculas de água ocupam as cavidades da estrutura.



Fonte: Adaptado de Wu *et al.*⁶⁸ (p. 23707). Copyright 2016 American Chemical Society.

Os AAP podem ser representados pela fórmula química $\text{A}_x\text{MFe}(\text{CN})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde A é um metal alcalino ou metal alcalino terroso e M geralmente é um metal de transição, como por exemplo Ni,⁶⁹ Co,⁷⁰ Cu,⁷¹ Zn,⁷² Bi,⁷³ V,⁷⁴ Zr,⁷⁵ Cr⁷⁶, entre outros. A substituição do sítio de ferro por esses metais pode levar à formação de estruturas com diferentes parâmetros de célula unitária, além de provocar modificações nas reações redox, o que impacta diretamente o desempenho eletroquímico desses materiais.⁷⁷ Devido às suas propriedades estruturais,

eletrônicas, eletrocromicas e redox, esses compostos apresentam elevado potencial para diversas aplicações tecnológicas, atuando como modificadores e componentes ativos em sensores,⁷⁸ biossensores,⁷⁹ dispositivos eletrocromicos,⁸⁰ eletrocatalíticos⁸¹, dispositivos de armazenamento de energia⁸² e também em aplicações na área de fototerapia.⁸³

Em relação a obtenção dos HCFs, diversos métodos de síntese já foram utilizados, como síntese química, síntese eletroquímica, métodos hidrotermais e outros.⁸⁴ Assim como dito em relação a obtenção do AP, o método de coprecipitação também é mais utilizado na obtenção dos AAP. Este método é relativamente simples e se baseia na mistura de um complexo de hexacianoferrato e um sal do metal precursor, normalmente nitrato e cloreto. Sua simplicidade, baixo custo e reduzido impacto ambiental fazem com que esse método seja considerado para a produção desses materiais em escala industrial.⁸⁵ Um outro método bastante utilizado na obtenção de AAP, principalmente na produção de filmes finos desses compostos, é a síntese eletroquímica.⁷⁸ A principal desvantagem desse método está em relação a sua limitação em obter grandes quantidades dos materiais, que pode impactar diretamente nos custos de produção.

O AP, um dos materiais de estudo deste trabalho, tem sido amplamente investigado há várias décadas devido à sua versatilidade e às suas propriedades estruturais e eletroquímicas singulares. Ao longo desse período, esse material tem sido explorado em diferentes áreas, incluindo sensores eletroquímicos, processos catalíticos e sistemas de conversão e armazenamento de energia. Essa diversidade de aplicações está diretamente relacionada à sua estrutura aberta e à possibilidade de acomodar diferentes espécies iônicas, bem como à sua atividade redox reversível.^{77,86} A estrutura aberta do AP e de seus análogos será discutida em seções posteriores, no contexto de sua aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Do ponto de vista eletroquímico, o AP apresenta dois sítios de ferro em ambientes químicos distintos, que podem estar associados a processos redox envolvendo o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, possibilitando a ocorrência de múltiplos processos eletroquímicos dependendo das condições do sistema, refletindo diretamente em seu comportamento e ampliando suas possibilidades de aplicação. Em particular, no contexto de baterias aquosas, essas propriedades favorecem a obtenção de eletrodos com valores elevados de capacidade específica (C_s), além de boa reversibilidade eletroquímica.^{87,88} A partir dessas características, diferentes estudos têm investigado o AP sob distintas abordagens, explorando suas propriedades em diversos contextos.

Nesse cenário, Ahmed *et al.*⁸⁹ (2024) desenvolveram eletrocatalisadores baseados em nanocubos de AP obtidos por método químico úmido, seguidos de modificação por tratamento térmico, resultando em partículas com morfologia uniforme e alta cristalinidade, características que favorecem a área superficial e o transporte de carga. O compósito modificado com fósforo (PB-P) apresentou o melhor desempenho, com sobrepotencial de 103 mV a 10 mA cm⁻² em KOH 1,0 mol L⁻¹, além de elevada estabilidade e baixa resistência de transferência de carga (50 Ω). Em outro estudo, Lim *et al.*⁹⁰ (2024) desenvolveram uma nanoarquitetura baseada na combinação de AP com pontos quânticos de grafeno (GQD), obtida por síntese eletroquímica *in situ*, que proporcionou distribuição homogênea das nanopartículas e maior eficiência na transferência eletrônica. O material apresentou elevada atividade eletrocatalítica para a redução de H₂O₂, alta estabilidade ao longo de 2000 ciclos e maior resistência à degradação em meios neutros. Esses trabalhos evidenciam que diferentes estratégias de modificação do AP, incluindo alterações estruturais e a integração com materiais de carbono, têm sido exploradas para aprimorar seu desempenho eletroquímico, sendo essa abordagem discutida com maior detalhamento nas seções seguintes deste trabalho.

Dentro dessa perspectiva, baseada na associação de AP com materiais de carbono condutores, Zhu *et al.* (2024)⁹¹ desenvolveram um sensor vestível baseado em microagulhas, utilizando um eletrodo compósito de AP e NTC para a detecção de H₂O₂ e glicose em fluido intersticial. O material foi obtido por integração direta entre AP e NTC, resultando em uma estrutura porosa tridimensional que favorece o contato entre as fases ativa e condutora, aumentando a área eletroquimicamente ativa. Os dispositivos apresentaram elevada sensibilidade e ampla faixa linear de detecção para H₂O₂, além de desempenho superior em relação a eletrodos obtidos por métodos convencionais, evidenciando maior atividade eletrocatalítica. Adicionalmente, o sensor de glicose baseado no mesmo sistema demonstrou boa resposta analítica em fluido intersticial artificial. Os dispositivos também apresentaram estabilidade mecânica e operacional, sendo capazes de operar em condições reais, com detecção *in vivo* de glicose e diferenciação de níveis de H₂O₂ em sistemas biológicos. Esses resultados reforçam a versatilidade dos compósitos baseados em AP e materiais de carbono, que têm sido explorados em diferentes plataformas eletroquímicas.

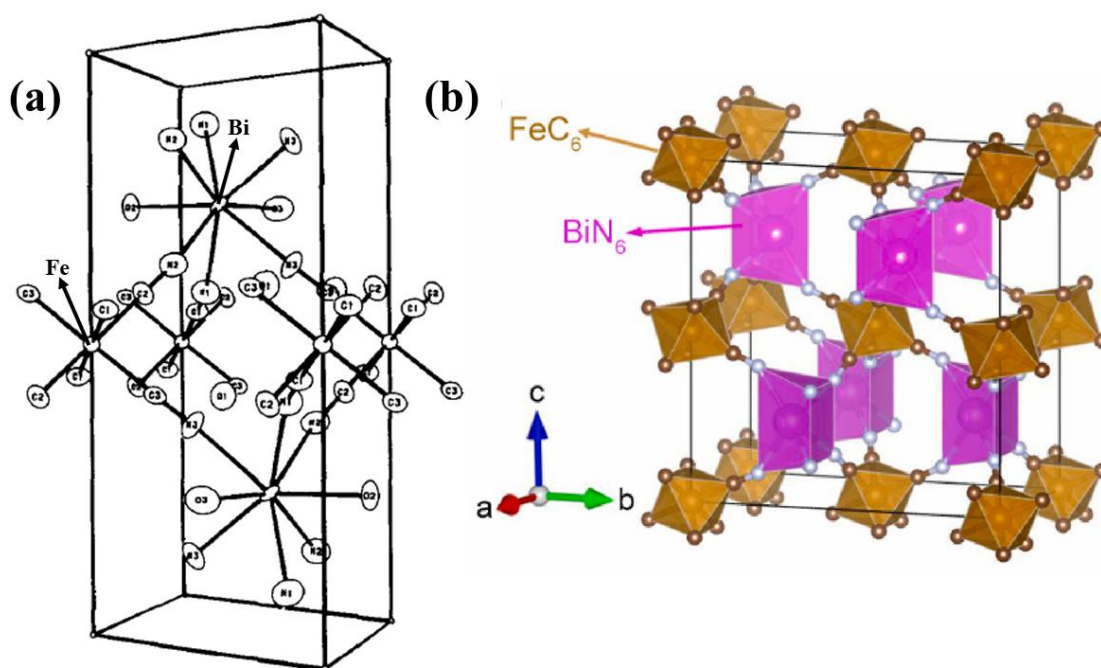
Em relação à área de armazenamento de energia, estudos recentes têm destacado a importância do controle estrutural de materiais à base de AP para otimizar seu desempenho em baterias de íons Na⁺. Dessa forma, Wang *et al.*⁹² (2022) estudaram cátodos baseados em um AP rico em sódio (Na_{1,76}Fe[Fe(CN)₆]·2,6H₂O), demonstrando que a remoção da água de

cristalização por tratamento térmico melhora significativamente o desempenho eletroquímico. O material tratado atingiu C_s' de aproximadamente 140 mAh g⁻¹ e apresentou excelente estabilidade, com retenção de 98,9% após 500 ciclos a 1 C e de 82,5% após mais de 2000 ciclos a 5 C, sendo que a taxa C expressa a velocidade de carga e descarga do material (1 C corresponde a um ciclo em 1 h, enquanto valores mais altos indicam processos mais rápidos). Esses resultados superam os da amostra não tratada, que apresentou capacidade de 118 mAh g⁻¹ e menor estabilidade. De forma complementar, Ge *et al.*⁹³ (2024) mostraram que o controle seletivo da água estrutural é determinante, evidenciando que a remoção da água intersticial, com preservação de pequenas quantidades de água de coordenação, mantém a integridade da rede cristalina. A amostra apresentou capacidade de 113,6 mAh g⁻¹ com alta reversibilidade e estabilidade, mantendo valores elevados mesmo sob altas taxas de carga e descarga. Isso indica uma cinética favorável de inserção/extração de íons e transporte de carga eficiente, com perda de apenas 0,012% por ciclo ao longo de 1200 ciclos. Esses estudos confirmam que o controle da água estrutural é crucial para o desempenho de materiais baseados em AP.

Além do AP, o hexacianoferrato de bismuto (HCFBi) é um dos materiais estudados neste trabalho. O bismuto é um metal ambientalmente amigável e está localizado no grupo 15 da tabela periódica, geralmente existindo na forma de metais livres ou minerais na natureza. Ele vem recebendo bastante atenção nas últimas décadas pois se mostra como um material de eletrodo promissor para baterias recarregáveis, devido à sua estrutura cristalina única em camadas, grande espaçamento intercamadas que facilitam a intercalação de íons, densidade de energia volumétrica elevada de 3800 mAh cm⁻³ e elevada C_s' teórica de 386 mAh g⁻¹.⁹⁴ Como material anódico é considerado ideal para baterias aquosas, devido ao seu baixo potencial redox, alta capacidade teórica e janela de potencial de trabalho negativo, embora enfrente problemas relacionados a grandes variações volumétricas que impactam severamente a capacidade e a durabilidade das baterias.^{95,96}

Apenas dois trabalhos na literatura reportam o modelo estrutural da célula unitária do HCFBi, detalhando o arranjo de seus sítios ativos. O primeiro, publicado em 1988, reporta a estrutura monoclinica ($P2_1/m$) do composto BiHCF·4H₂O (Figura 11a), enquanto o segundo, de 2025, apresenta a estrutura ortorrômbica ($Pmmm$) do composto BiHCF (Figura 11b).^{73,97} Em ambos os estudos, o Bi³⁺ encontra-se coordenado aos átomos de nitrogênio, enquanto o Fe³⁺ está coordenado aos átomos de carbono. Entretanto, nenhum desses trabalhos considera a presença de Fe²⁺ no lugar de Fe³⁺, condição que representa de forma mais fiel a estrutura do composto sintetizado no presente trabalho.

Figura 11 – Representação das estruturas cristalinas do hexacianoferrato de bismuto nas fases (a) monoclinica e (b) ortorrômbica.



Fonte: Adaptado de Mullica, Herber, Sappenfield⁹⁷ (p. 10) e Wang *et al.*⁷³ (235666), com permissão da Elsevier. Copyright 1988, 2025 Elsevier.

Apesar de o bismuto ser amplamente estudado, especialmente na área de armazenamento de energia, seu hexacianoferrato ainda é pouco explorado na literatura no que se refere às suas propriedades físicas e químicas, sendo a maioria dos trabalhos voltada para aplicações em eletrocatalise e sensores. Zheng *et al.* (2007)⁹⁸ desenvolveram e caracterizaram um eletrodo cerâmico de carbono modificado com HCFBi para a detecção eletroquímica de hidrazina. O material foi obtido por eletrodeposição, resultando em uma morfologia característica em forma de “flor”, com dimensões da ordem de micrômetros. O eletrodo modificado apresentou elevada atividade catalítica, promovendo a redução do sobrepotencial da oxidação da hidrazina em cerca de 500 mV em comparação ao eletrodo não modificado. Em termos analíticos, o sensor apresentou limite de detecção de 3 μM e faixa linear entre 7,0 μM e 1,1 mM. Além disso, demonstrou boa estabilidade, mantendo sua resposta por mais de dois meses e apresentando baixa perda de sinal após múltiplos ciclos de operação.

Feng *et al.*⁹⁹ (2008) desenvolveram um método eletroquímico (amperométrico) simples para a síntese controlada de nanoestruturas de hexacianoferrato(II) de bismuto (BiHCF(II)), investigando a influência da acidez do meio na morfologia do material e explorando suas propriedades estruturais e eletroquímicas, com foco na estabilidade em meios alcalinos e na

detecção de peróxido de hidrogênio. A síntese resultou em um material com estrutura cristalina hexagonal, incomum para essa classe de compostos. A morfologia mostrou-se dependente da acidez, sendo que concentrações de 1,0 M de HNO_3 favorecem a formação de nanoplacas hexagonais, enquanto valores acima de 1,75 M levam à formação de estruturas com aspecto de flores. Além disso, o aumento do potencial de deposição de 0,2 V para 0,6 V promoveu o crescimento dessas estruturas em microcristais maiores. Do ponto de vista eletroquímico, o material apresentou estabilidade em uma ampla faixa de pH (2,0 a 11,0), comportamento pouco comum entre HCFs. O material também demonstrou atividade eletrocatalítica na redução de H_2O_2 , com baixo sobrepotencial e resposta linear na faixa de 0,6 a 200,0 μM . Com limite de detecção de 0,07 μM e elevada sensibilidade, o BiHCF(II) mostrou-se promissor para aplicações em bioeletroanálise e sensores eletroquímicos.

Chen *et al.*¹⁰⁰ (2021) desenvolveram um eletrodo de difusão de gás composto por HCFBi, grafeno e fibras de carbono (BiHCF/GN/CFs), com o objetivo de potencializar a geração *in situ* de peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a degradação de corantes via processo fotoeletro-Fenton. O material foi estruturado a partir de fibras de carbono, que atuam como suporte, recobertas por grafeno, resultando em uma superfície com elevada rugosidade e área específica. Sobre essa estrutura, foram depositadas nanopartículas de BiHCF com morfologia cúbica e dimensões nanométricas, formando um compósito heterogêneo com alta densidade de sítios ativos. Os resultados mostraram que o sistema permite a geração simultânea de H_2O_2 e radicais $\bullet\text{OH}$ por redução de oxigênio, atingindo elevada eficiência em condições otimizadas. Em testes com diferentes corantes, o alaranjado de metila apresentou a maior taxa de degradação, com cinética superior à observada para outros poluentes avaliados. Além disso, o sistema alcançou completa remoção de carbono orgânico total em curto intervalo de tempo, evidenciando elevada atividade fotoeletrocatalítica e boa estabilidade para aplicação no tratamento de efluentes.

O único estudo envolvendo esse material no contexto de armazenamento de energia é bastante recente e investiga o uso do HCFBi como material catódico para baterias de íon-sódio. Wang *et al.*⁷³ (2025) desenvolveram um material catódico à base de HCFBi com o objetivo de superar a limitação de transferência de dois elétrons observada em AAP convencionais, explorando a capacidade do bismuto de participar de processos redox envolvendo três elétrons, visando o aumento da densidade de energia. O material foi sintetizado na forma de microestruturas alongadas, uniformes e monodispersas, por meio de coprecipitação assistida por citrato de sódio e PVP. O tratamento térmico promoveu a remoção de moléculas de água

intersticial, resultando em maior organização estrutural e redução de defeitos, o que favorece o transporte de íons e elétrons.

Do ponto de vista eletroquímico, o material apresentou C_s' de até 221 mAh g⁻¹ e boa estabilidade ciclável, mantendo cerca de 76% da capacidade após 500 ciclos. Os ensaios em meia-célula foram conduzidos na faixa de potencial de 1,2 a 4,2 V (vs. Na⁺/Na), enquanto a célula completa, composta por cátodo de HCFBi e ânodo de bismuto, operou entre 0,3 e 3,8 V. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) indicaram que o bismuto sofre variação de estado de oxidação de +3 para 0, correspondendo à transferência de três elétrons, enquanto o ferro permanece no estado +3 ao longo do processo. Esses resultados indicam que a elevada capacidade do material está associada predominantemente à atividade redox do bismuto. A viabilidade do material também foi demonstrada em uma célula completa de íon-sódio, que apresentou desempenho estável e capacidade de alimentar dispositivos eletrônicos simples, como lâmpadas LED. Esses resultados evidenciam o potencial do HCFBi e reforçam a necessidade de investigações mais aprofundadas sobre esse hexacianoferrato ainda pouco explorado.

1.4 Dispositivos de armazenamento de energia

Os principais sistemas de armazenamento de energia baseiam-se em dois mecanismos fundamentais: armazenamento por campo elétrico, como nos capacitores convencionais, e armazenamento eletroquímico, mediado por reações faradaicas de oxirredução na superfície dos eletrodos, presente em baterias e supercapacitores faradaicos (pseudocapacitores). Essas tecnologias representam atualmente as soluções mais eficientes para acumulação de energia. Dentro desse contexto, o desenvolvimento de novos materiais de eletrodos para esses dispositivos armazenadores de energia pode ser crucial no enfrentamento dessa crise causada por essa demanda energética. Um dos principais desafios reside no desenvolvimento de materiais para eletrodos que ofereçam maior eficiência no armazenamento de energia, com ênfase especial na aceleração do processo de carga e descarga. Isso requer a concepção de dispositivos capazes de combinar altas densidades de energia com elevadas densidades de potência.^{101,102}

Falando mais especificamente sobre baterias, elas são dispositivos eletroquímicos que armazenam e fornecem energia elétrica por meio da conversão de energia química em energia elétrica. O sistema desses dispositivos consiste em dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, e um

eletrólito, que atua como meio condutor iônico entre os eletrodos. Além desses, há também um separador poroso, que mantém os eletrodos fisicamente separados, evitando o curto-circuito, enquanto permite a passagem de íons. Durante o processo de descarga, o ânodo sofre oxidação, liberando elétrons que percorrem um circuito externo, enquanto no cátodo ocorre a redução, consumindo esses elétrons. Simultaneamente, os íons deslocam-se pelo eletrólito, mantendo a neutralidade do sistema. Na recarga, uma fonte externa de energia reverte essas reações, restaurando os materiais ativos.¹⁰³ As baterias podem ser classificadas em primárias, quando passam por processos irreversíveis, e secundárias, que podem sofrer processos reversíveis de descarga e recarga ao serem submetidas a uma corrente elétrica externa. As baterias de íon-lítio, níquel-metal-hidreto e chumbo-ácido são exemplos de baterias secundárias.¹⁰⁴

O mercado das baterias secundárias é dominado pelas baterias de lítio (íon-lítio) desde a sua primeira comercialização como a célula carbono//LiCoO₂, em 1991.¹⁰⁵ A escolha do lítio como material eletroativo fundamenta-se em suas propriedades físico-químicas distintivas. Este metal alcalino exibe o menor potencial de redução padrão conhecido (-3,04 V *versus* Eletrodo Padrão de Hidrogênio), combinado com uma baixa densidade de 0,534 g cm⁻³ e uma elevada C_s' teórica de 3680 mAh g⁻¹. Essas propriedades conferem ao lítio os maiores valores de diferenças de potencial teóricas, possibilitando o desenvolvimento de sistemas de armazenadores de energia de alta potência.¹⁰⁶

As baterias de íon-lítio foram aplicadas inicialmente como fontes de energia de alta densidade para dispositivos eletrônicos portáteis. Na última década o mercado automotivo impulsionou ainda mais as pesquisas acerca dessas baterias, e atualmente, elas estão sendo utilizadas em motores de veículos elétricos como alternativa aos motores a combustão, o que pode reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis no sistema de transporte no futuro. Para essa aplicação, a energia do módulo de baterias é de 5000 a 20000 Wh, muito superior a capacidade das baterias utilizadas em pequenos dispositivos eletrônicos, que é inferior a 100 Wh. Algumas empresas já estudam empregar as baterias de íon-lítio em grande escala (MWh) para armazenamento de energia elétrica.¹⁰⁷

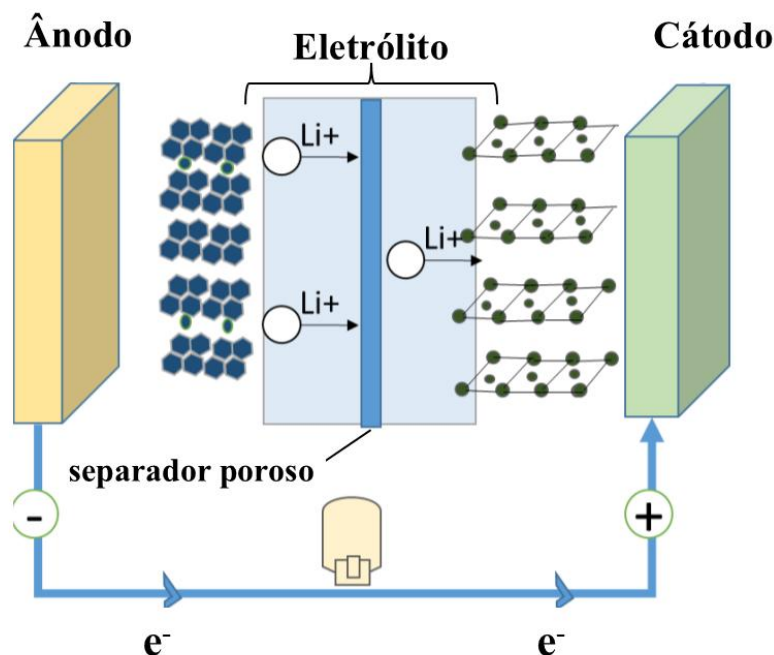
Uma bateria de íons-lítio possui uma estrutura básica semelhante à de outras baterias, sendo composta por um cátodo e um ânodo, separados por um separador poroso e imersos em um eletrólito (Figura 12). Seu princípio de funcionamento é conhecido como mecanismo de "cadeira de balanço" (*rocking chair batteries*), no qual dois materiais distintos servem como hospedeiros para a intercalação dos íons de lítio (Li⁺) durante os ciclos de carga e descarga, respectivamente.¹⁰⁶ O processo inicia-se com a difusão de Li⁺ através da estrutura sólida do

material do eletrodo. Em seguida, ocorre a transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Por fim, os íons são transportados através do próprio meio eletrolítico, completando o circuito eletroquímico necessário para o fornecimento de energia.¹⁰⁸

O material mais comum para o anodo destas baterias é o grafite, cujas camadas permitem que os íons de lítio sejam depositados de forma reversível. Outras opções incluem o titanato de lítio, que oferece alta segurança e carregamento rápido, e materiais à base de silício, que prometem capacidades muito altas, apesar de enfrentarem desafios devido à grande mudança de volume durante o processo.¹⁰⁸ Já os materiais catódicos são geralmente óxidos metálicos de transição, como o óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2), conhecido por sua alta energia específica, e óxido de lítio, níquel, manganês e cobalto ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), que combina a alta energia do níquel com a estabilidade do manganês.^{109,110} Em aplicações como veículos elétricos, as baterias baseadas em níquel, manganês e cobalto (NMC), amplamente utilizadas pela Tesla, destacam-se por apresentar um equilíbrio entre custo, segurança e desempenho eletroquímico. Por sua vez, as baterias de fosfato de ferro-lítio (LFP), adotadas pela BYD, são reconhecidas por seu menor custo, elevada segurança e maior durabilidade.¹¹¹ Em contraste, as baterias que utilizam cátodos de óxidos de lítio, níquel, cobalto e alumínio (LiNiCoAlO_2) estão principalmente associadas à obtenção de altas densidades de energia, sendo direcionadas a aplicações nas quais esse parâmetro é prioritário.¹¹²

A maioria das baterias de íon-lítio atuais utiliza eletrólitos líquidos que consistem em um sal de lítio dissolvido em solventes orgânicos. O sal mais utilizado é o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) devido à sua alta condutividade e ampla janela eletroquímica, embora outros sais como o LiBF_4 , LiBOB e LiTFSI também sejam estudados por suas estabilidades e propriedades térmicas. Em termos de tecnologia futura, os eletrólitos de estado sólido (cerâmicos ou poliméricos) estão em desenvolvimento para eliminar o uso de líquidos inflamáveis, aumentando a segurança e a densidade energética.¹⁰⁸

Figura 12 – Esquema ilustrando o funcionamento de uma típica bateria de íon-lítio.



Fonte: Adaptado de Hemavathi, Srinivas e Prakash¹⁰⁸ (p. 1126), com permissão da John Wiley & Sons. Copyright 2023 John Wiley & Sons.

Embora as baterias de íon-lítio possam potencialmente oferecer uma solução para enfrentar esses desafios complexos e viabilizar o desenvolvimento sustentável de energia, existem debates acerca de algumas desvantagens relacionadas à segurança e aos custos de produção. As falhas de segurança mais graves são causadas principalmente pela instabilidade eletroquímica durante os ciclos de carga e descarga destas baterias. Entre os defeitos mais graves, destacam-se a instabilidade térmica, que pode levar à combustão e explosão do sistema, alimentada por materiais de catodo com alto teor de níquel e cobalto; o curto-circuito interno por dendritos, onde cristais de lítio no anodo perfuram o separador e geram calor intenso; a degradação por voltagem inadequada, e danos mecânicos externos, como colisões, que podem esmagar as células e resultar em contato direto entre eletrodos, causando incêndios. Além disso, a vida útil do sistema também é influenciada por condições térmicas extremas, uma vez que temperaturas elevadas aceleram reações de degradação secundárias, enquanto temperaturas baixas aumentam a resistência iônica do eletrólito.¹¹³

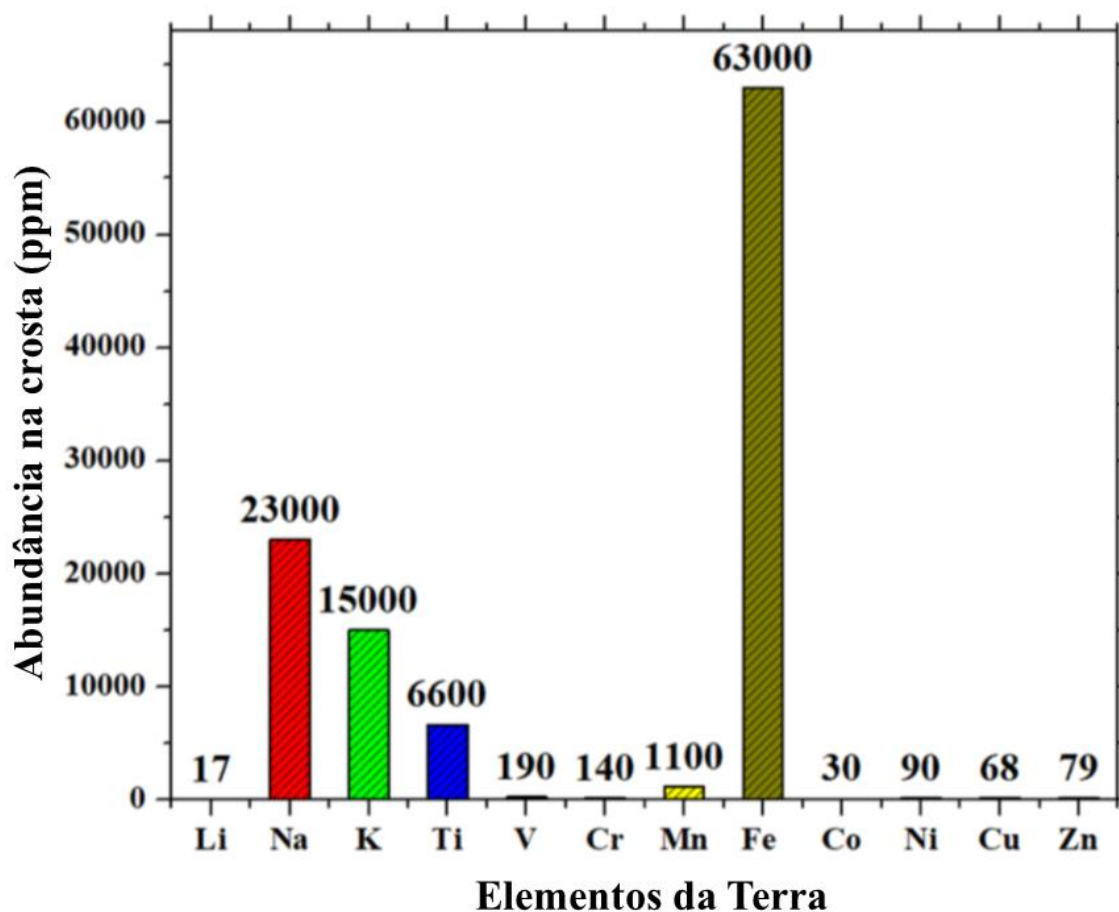
Em relação aos custos, a necessidade de utilizar eletrólitos orgânicos inflamáveis na confecção de baterias de íons de lítio encarece a produção, além de elevar o risco de explosões. Além disso, a escassez das reservas de lítio aumenta o custo dos materiais, limitando cada vez mais a produção em larga escala desses dispositivos. Dentro deste contexto, as baterias

recarregáveis de eletrólito aquoso apresentam-se como uma alternativa viável às atuais baterias de íons-lítio, atendendo de forma mais adequada às exigências de sistemas de armazenamento de energia em grande escala. A competitividade dessa tecnologia está baseada nas vantagens fundamentais do eletrólito aquoso. Entre elas está sua segurança intrínseca, garantida por ser não inflamável, de baixa toxicidade e pouco volátil. Outro aspecto crucial é a viabilidade econômica, já que a montagem pode ser realizada em ambiente aberto com custos de material significativamente reduzidos. Por fim, destaca-se sua alta performance, resultado de uma condutividade iônica cerca de cem vezes superior à dos eletrólitos orgânicos, o que permite um transporte de íons ultrarrápido e eficiente.¹¹⁴

Apesar dessas vantagens, mesmo as baterias aquosas que utilizam o lítio enfrentam os mesmos problemas das baterias de eletrólito orgânico, relacionados ao alto custo associado à escassez global desse metal. Para superar essa limitação, o foco da pesquisa se direcionou para elementos quimicamente similares, porém muito mais abundantes, como por exemplo, o sódio¹¹⁵ e o potássio¹¹⁶ (Figura 13). Essas baterias apresentam o mesmo mecanismo de "cadeira de balanço" das baterias de eletrólitos orgânicos, entretanto, o ambiente eletroquímico aquoso é bastante diferente e exige a confecção de eletrodos com materiais específicos. Em meio aquoso, as reações de evolução de oxigênio e hidrogênio podem ocorrer, restringindo a faixa de potencial utilizável à janela de estabilidade eletroquímica da água (1,23 V). Além disso, o oxigênio formado pode reagir com os eletrodos, causando danos estruturais durante a ciclagem. Outro desafio é a alta constante dielétrica da água, que dissolve muitos materiais ativos estáveis em eletrólitos orgânicos.^{114,117,118}

Devido a essas diferenças fundamentais, a maioria dos materiais tradicionais utilizados em baterias alcalinas orgânicas não apresenta desempenho satisfatório em sistemas aquosos. Por esse motivo, a pesquisa atual concentra-se de forma significativa na identificação e no desenvolvimento de novos materiais de eletrodo adequados.

Figura 13 – Histograma representando a abundância de alguns metais na crosta terrestre (ppm).



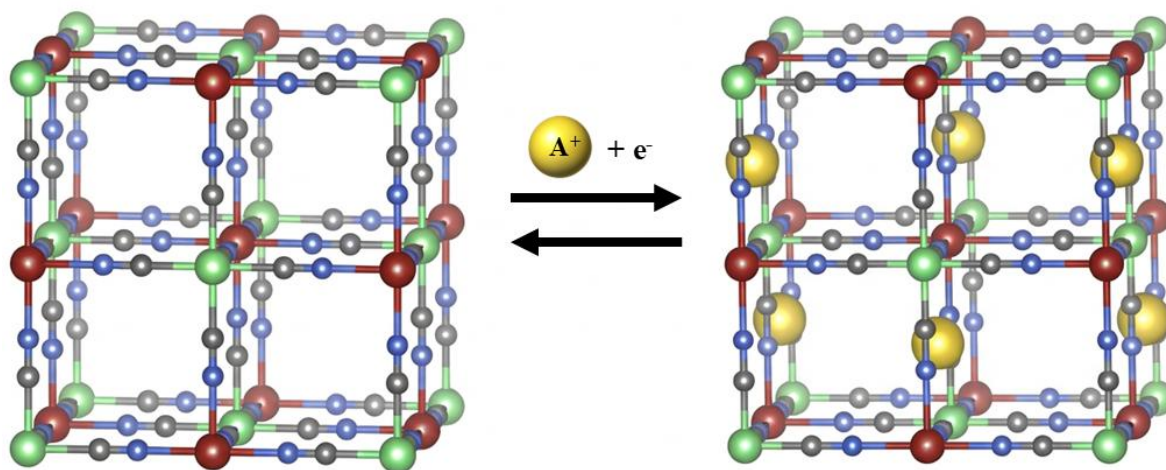
Fonte: Adaptado de Phogat, Dey e Wan¹¹⁹ (117870), com permissão da Elsevier. Copyright 2024 Elsevier.

1.4.1 Filmes nanocompósitos à base de hexacianoferratos metálicos e materiais de carbono como materiais catódicos

Os processos de transferência de carga associados ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ do AP e dos AAP, bem como a influência dos íons presentes no eletrólito nesses processos, têm sido amplamente investigados. Esse interesse está relacionado, principalmente, ao potencial desses materiais para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias de inserção iônica. A estrutura com caráter zeolítico do AP e de seus análogos permite a intercalação de diferentes íons presentes em solução, como Na^+ , K^+ e Li^+ . Esses íons são acomodados nos interstícios nanométricos da estrutura e se difundem através das seções transversais formadas pelos metais de transição e pelos ligantes cianeto.⁷⁷ Esse processo de intercalação desempenha um papel fundamental no funcionamento das baterias, uma vez que a inserção de um cátion na estrutura do cátodo está associada à redução do metal, com liberação

de energia durante o processo de descarga. De forma inversa, a remoção desse cátion promove a oxidação do metal, resultando no armazenamento de energia durante o processo de carga. O mecanismo de intercalação, comum ao AP e aos AAP, é ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Representação do processo de inserção iônica da estrutura do AP e dos AAP.



Fonte: Adaptado de Baumgart *et al.*⁸⁶ (p. 223), sob licença Creative Commons CC BY 3.0.

Devido a essas características estruturais e eletroquímicas, os HCFs têm sido amplamente investigados como materiais catódicos em baterias de inserção iônica. Esses materiais vêm sendo investigados em diferentes sistemas, incluindo baterias baseadas em íons alcalinos, como Li^+ , Na^+ e K^+ , bem como em baterias que utilizam íons multivalentes, como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} , tanto em configurações aquosas quanto não aquosas.¹²⁰ Neste contexto, a Tabela 2 reúne alguns trabalhos publicados nos últimos cinco anos que investigam o uso de materiais catódicos à base de HCFs em baterias aquosas recarregáveis, destacando a composição dos materiais, o tipo de íon transportado e os principais parâmetros de desempenho eletroquímico reportados.

Tabela 2 – Resultados obtidos em sistemas de baterias aquosas utilizando materiais catódicos à base de HCFs.

Material	Tipo de bateria	C_s' (mAh g⁻¹)	Estabilidade (%) / n° de ciclos	Ref.	Ano
K ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	K ⁺	159	80 / 7800	¹²¹	2021
NiHCF	Na ⁺	76	90 / 1000	¹²²	2021
VHCF	Zn ²⁺	187	87,8 / 1000	¹²³	2021
NaIn[Fe(CN) ₆]	Na ⁺	58	75 / 1600	¹²⁴	2022
Na ₂ Co[Fe(CN) ₆]	Na ⁺	106,7	100 / 2000	¹²⁵	2022
CuHCFe	Al ³⁺	69,35	70 / 2300	⁷¹	2023
CoHCF	Na ⁺	122	79,3 / 500	¹²⁶	2023
MnHCF	Zn ²⁺	131,2	91 / 1000	¹²⁷	2023
InHCF	K ⁺ /Zn ²⁺	60,6	92,7 / 4000	¹²⁸	2024
SGC@Zn–NiHCF	Na ⁺ /Zn ²⁺	170,8	80 / 5000	¹²⁹	2025
Ni _x Co _y HCF rico em Na ⁺	Na ⁺	63,37	83,7 / 2000	¹³⁰	2025
KFeHCF	K ⁺	124	85,3 / 200	¹³¹	2025
VHCF	Zn ²⁺	159	95 / 1000	¹³²	2025
CoHCF	Zn ²⁺	100	75 / 1500	¹³³	2025
CuHCFe	Al ³⁺	66,84	79,2 / 150	¹³⁴	2025
Ni– <i>doped</i> CoHCF	Mg ²⁺	89	59,6 / 500	¹³⁵	2025

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A análise dos trabalhos reunidos na Tabela 2 evidencia a diversidade de composições e sistemas eletroquímicos investigados para materiais catódicos à base de HCFs em baterias aquosas recarregáveis, com destaque para os valores de C_s' e para a retenção de capacidade após múltiplos ciclos de carga e descarga reportados na literatura. Diferentes metais de transição têm sido empregados na estrutura desses compostos, como Mn, Ni, Co, Cu e V, refletindo o interesse em investigar como a natureza do metal pode influenciar o desempenho eletroquímico e a estabilidade dos HCFs em processos de inserção iônica.

Entre os sistemas investigados, observa-se maior frequência de estudos envolvendo baterias baseadas em íons Na⁺ e Zn²⁺. Esse destaque está associado, em grande parte, à elevada abundância desses elementos e ao potencial desses sistemas para o desenvolvimento de

tecnologias de armazenamento de energia de menor custo. Nos sistemas baseados em Na^+ , diferentes HCFs têm sido investigados, incluindo os hexacianoferratos de níquel e de cobalto, com C_s' variando entre aproximadamente 58 e 122 mA h g^{-1} , além de apresentarem boa estabilidade ciclável, podendo atingir milhares de ciclos de carga e descarga em alguns casos.^{122,124–126,130}

No caso dos sistemas baseados em Zn^{2+} , também são observados desempenhos eletroquímicos promissores. Materiais como os hexacianoferratos de vanádio e de manganês apresentam C_s' relativamente elevadas, atingindo valores de até 187 mA h g^{-1} e 131,2 mA h g^{-1} , respectivamente, com boa retenção de capacidade após centenas ou milhares de ciclos de carga e descarga.^{123,127,132} Esses resultados reforçam o potencial dos HCFs para aplicações em baterias aquosas baseadas em zinco.

Além desses sistemas, alguns estudos também investigam o uso de HCFs em baterias que utilizam outros íons multivalentes, como Mg^{2+} e Al^{3+} .^{71,134,135} Embora o número de trabalhos ainda seja mais limitado, esses sistemas têm despertado interesse devido à possibilidade de transferência de múltiplas cargas por íon.

Apesar desse grande potencial, algumas limitações ainda restringem a aplicação mais ampla dos HCFs em sistemas eletroquímicos. Entre essas limitações destaca-se a baixa estabilidade eletroquímica desses materiais em meios neutros e básicos, o que pode comprometer sua utilização em diferentes aplicações eletroquímicas. Como estratégia para contornar esse problema, diversos estudos têm explorado a síntese de nanocompósitos que combinam HCFs com nanomateriais de carbono, como os NTC, grafeno e seus derivados, com o objetivo de aumentar a estabilidade e ampliar o potencial de aplicação desses materiais.

Os NTC e o rGO apresentam elevada condutividade elétrica e excelente estabilidade química, tornando-se candidatos ideais para a formação de compósitos eletroquimicamente mais robustos com HCFs em nanoescala. Além de contribuir para a melhoria da estabilidade do material, a incorporação desses nanomateriais de carbono também pode favorecer o transporte de elétrons no compósito, aumentando a condutividade elétrica e, consequentemente, melhorando o desempenho eletroquímico do sistema.^{136,137}

O aumento da estabilidade eletroquímica dos HCFs nesses compósitos é frequentemente atribuído ao efeito sinérgico entre os dois componentes. Essa sinergia pode ser parcialmente explicada por interações π - π entre as superfícies dos materiais de carbono e os ligantes cianeto presentes na estrutura dos HCFs. Além disso, interações iônicas entre os íons de ferro dos HCFs

e os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais de carbono também podem contribuir para fortalecer a interação entre os componentes do compósito.¹³⁶

Diferentes estratégias têm sido propostas para explorar de forma mais eficiente as propriedades desses materiais em dispositivos eletroquímicos. Uma abordagem comum relatada na literatura envolve o uso de filmes finos como materiais catódicos, seja à base de HCFs puros, seja em combinação com materiais de carbono. Filmes finos, definidos como camadas com espessuras que variam de nanômetros a micrômetros depositadas sobre substratos, diferenciam-se dos materiais volumosos (*bulk*) por apresentarem propriedades altamente dependentes de sua espessura. Pequenas variações no processo de deposição podem modificar de forma significativa suas características físicas e funcionais. Entre suas principais vantagens destacam-se a elevada razão superfície/volume, a possibilidade de obtenção de arquiteturas inovadoras, a alta estabilidade estrutural e a porosidade controlada. Essas características tornam os filmes finos materiais promissores para o desenvolvimento de novos eletrodos, atendendo à demanda por dispositivos de armazenamento de energia cada vez mais compactos, eficientes e confiáveis.¹³⁸

A rota de síntese empregada na preparação de filmes finos exerce influência decisiva sobre suas características, uma vez que afeta diretamente a espessura e, por consequência, as propriedades do material. Nesse sentido, o método de síntese interfacial líquido-líquido tem sido amplamente adotado, por permitir a deposição de diversos materiais na forma de filmes finos, homogêneos e de fácil transferência para substratos variados. O processo se baseia na auto organização de partículas sólidas na interface entre dois líquidos imiscíveis, comumente, embora não exclusivamente, água e um solvente orgânico.^{139,140} Essa abordagem viabiliza a obtenção de filmes nanocompósitos estáveis contendo HCFs e materiais de carbono, que podem ser prontamente transferidos para os substratos de interesse.

Diversos estudos têm explorado a síntese interfacial líquido-líquido para a obtenção de filmes finos de HCFs e de filmes nanocompósitos contendo HCFs e materiais de carbono, voltados a diferentes aplicações eletroquímicas e, mais recentemente, ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Neiva e Zarbin¹⁴¹ (2022) reportaram a síntese de filmes finos transparentes de um nanocompósito de grafeno reduzido e hexacianoferrato de níquel (rGO/NiHCF₆) para aplicação como cátodos em baterias aquosas. Os filmes foram obtidos por uma combinação de técnicas, incluindo uma rota de políol *one-pot* para a formação simultânea de rGO e nanopartículas de níquel, seguida de deposição em interface líquido-líquido sobre substratos de vidro/ITO (óxido de estanho dopado com índio) e posterior

conversão eletroquímica do níquel em NiHCF. O material apresentou C_s' de 62,3 mA h g⁻¹ para K⁺ e 68,6 mA h g⁻¹ para Na⁺ a uma densidade de corrente de 0,4 A g⁻¹, além de boa estabilidade cíclica após 2000 ciclos.

Nesse mesmo contexto, Silva e Nossol¹⁴² (2024) desenvolveram filmes finos nanocompósitos de hexacianoferratos de níquel e de cobre suportados em nanotubos de carbono (NiHCF/CNT e CuHCF/CNT), visando sua aplicação como materiais catódicos em baterias aquosas de íons Na⁺. Os filmes foram obtidos por meio de síntese interfacial líquido-líquido realizada em etapa única, que permitiu a formação direta dos filmes nanocompósitos. Nos testes eletroquímicos em baterias de íons Na⁺, os materiais apresentaram C_s' de 152 mA h g⁻¹ para o NiHCF/CNT e 135 mA h g⁻¹ para o CuHCF/CNT a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹. Além disso, demonstraram boa estabilidade ciclável, com retenções de capacidade de 76% e 67,6%, respectivamente, após 800 ciclos de carga e descarga. Esse desempenho foi atribuído à estrutura aberta dos AAP e à presença dos NTC, que aumentam a condutividade elétrica do compósito e ampliam a área ativa do material.

Um dos exemplos mais recentes envolvendo filmes nanocompósitos de AP associados a materiais de carbono foi reportado por Husmann, Zarbin e Dryfe¹⁴³ (2020), que desenvolveram filmes finos autossustentados, isto é, materiais capazes de manter sua integridade estrutural sem a necessidade de suportes ou agentes ligantes, de azul da Prússia e nanotubos de carbono (PB/CNT) por meio de síntese interfacial líquido-líquido. Os materiais foram aplicados como cátodos em baterias aquosas de íons K⁺, apresentando C_s' de aproximadamente 75 mA h g⁻¹, além de boa estabilidade ciclável e desempenho em altas taxas de carga e descarga. Os resultados evidenciam o potencial dessa abordagem para o desenvolvimento de eletrodos baseados em filmes nanocompósitos.

Apesar desses avanços, observa-se que estudos envolvendo filmes nanocompósitos de AP obtidos por síntese interfacial líquido-líquido permanecem escassos na literatura recente (últimos cinco anos), enquanto não há relatos sobre a obtenção de filmes de hexacianoferrato de bismuto por essa abordagem, especialmente em associação com nanomateriais de carbono. Em conjunto, esses estudos evidenciam que arquiteturas baseadas em filmes nanocompósitos de HCFs e materiais de carbono constituem uma abordagem promissora para o desenvolvimento de eletrodos com desempenho eletroquímico aprimorado, especialmente pela melhoria no transporte de carga e na estabilidade dos materiais durante os ciclos de inserção e extração iônica.

Dessa forma, os HCFs e seus compósitos com nanomateriais de carbono têm se destacado como materiais promissores para dispositivos de armazenamento de energia. Nesse cenário, torna-se relevante investigar novas combinações de materiais e estratégias de síntese que permitam ampliar o desempenho e a estabilidade desses sistemas. Assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes nanocompósitos à base de HCFFe, HCFBi e materiais de carbono (NTC e rGO), visando sua aplicação como materiais catódicos em baterias aquosas recarregáveis de íons Na^+ e K^+ .

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver e caracterizar filmes nanocompósitos para armazenamento de energia, a partir da combinação de HCFs (ferro e bismuto) com nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido), visando sua aplicação como materiais catódicos em sistemas de baterias aquosas recarregáveis de íons Na^+ e K^+ .

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar filmes nanocompósitos de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO por meio do método interfacial líquido-líquido
- Otimizar as concentrações dos precursores e as condições do meio reacional para a obtenção dos filmes nanocompósitos
- Caracterizar os materiais obtidos, visando identificar grupos funcionais e ligações químicas (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR), avaliar a organização estrutural a curto alcance dos materiais de carbono (espectroscopia Raman), analisar a morfologia e a distribuição das partículas (microscopia eletrônica de varredura – MEV), analisar a morfologia em alta resolução e as dimensões em nanoescala (microscopia eletrônica de transmissão – MET) e determinar a composição elementar (espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDS)
- Avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes nanocompósitos por voltametria cíclica (VC) e ensaios de carga e descarga galvanostáticos (GCD)

- Investigar a influência de eletrólitos contendo Na^+ e K^+ , em diferentes valores de pH e concentrações, no desempenho eletroquímico dos materiais
- Determinar os valores de C_s' sob diferentes densidades de corrente
- Avaliar a estabilidade ciclável e a eficiência coulômbica após múltiplos ciclos de carga e descarga

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nas sínteses dos filmes nanocompósitos e na síntese do GO e do rGO foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e os respectivos graus de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 3. Os solventes utilizados nos procedimentos experimentais não passaram por nenhum processo de purificação.

Tabela 3 – Reagentes utilizados no processo de síntese dos materiais derivados do grafeno e dos filmes nanocompósitos.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Ferricianeto de potássio tri-hidratado	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Êxodo Científica	<99 %
Ferrocianeto de potássio tri-hidratado	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Êxodo Científica	<99 %
Cloreto de ferro III anidro	FeCl_3	Dinâmica	98 %
Nitrato de bismuto III penta-hidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Êxodo Científica	98 %
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99 %
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	99 %
Permanganato de potássio	KMnO_4	Quimis	-----
Nitrato de sódio	NaNO_3	Dinâmica	99 %
Sulfato de hidrazina	$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	Êxodo Científica	99 %
Grafite em pó	----	Sigma-Aldrich	99 %
Nanotubos de carbono (MWNTs)	----	Nanocyl	90 %

Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Vetec	85 %
Ácido Clorídrico	HCl	Êxodo Científica	37 %
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth	95 % - 98 %
Álcool etílico absoluto	C ₂ H ₆ O	Sciavicco	99,8 %
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	30 %

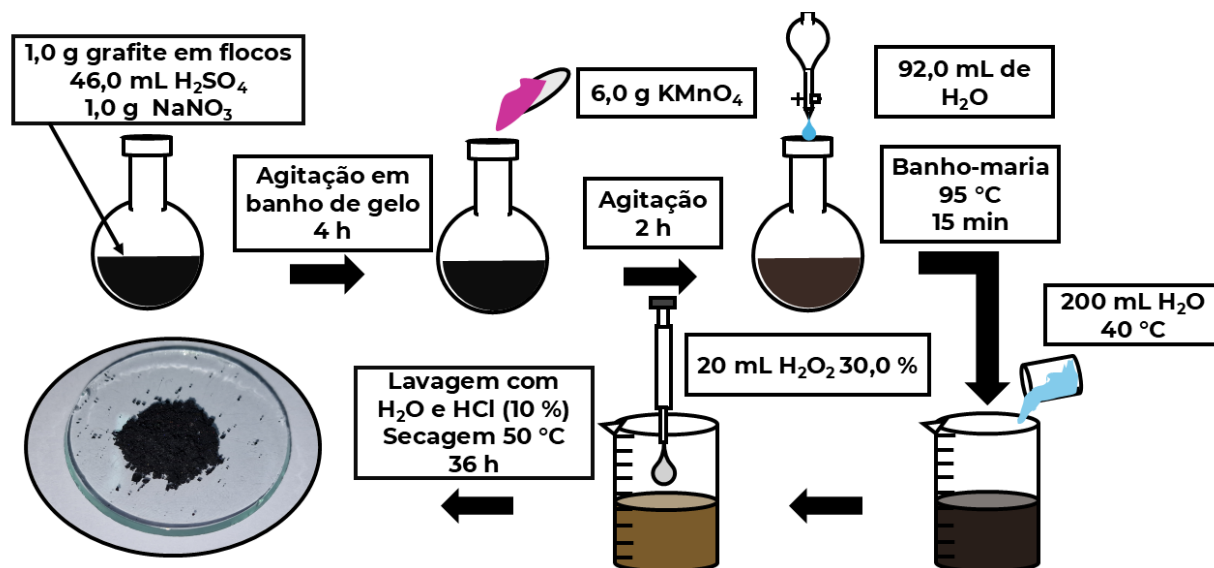
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.2 Síntese dos materiais

3.2.1. Síntese do GO e rGO

O óxido de grafite foi obtido pelo método de Hummers modificado, e o rGO foi produzido por redução química do óxido de grafeno com sulfato de hidrazina. Inicialmente, preparou-se uma mistura contendo 46 mL de H₂SO₄ concentrado, 1 g de NaNO₃ e 1 g de grafite em flocos. Em seguida, essa mistura foi mantida sob agitação por 4 h em banho de gelo. Após esse período, o banho de gelo foi retirado e adicionaram-se 6 g de KMnO₄ ao meio reacional, mantendo a agitação por mais 2 h. Posteriormente, adicionaram-se 92 mL de água destilada por gotejamento à mistura. A mistura foi então transferida para um banho-maria a 95 °C por 15 minutos. Para interromper a reação de oxidação, adicionaram-se 200 mL de água a 40 °C e 20 mL de H₂O₂ (30%). O sólido resultante foi separado por centrifugação e lavado com HCl (10%) e água destilada em abundância. Finalmente, o produto foi seco a 50 °C por 36 h (Figura 15).

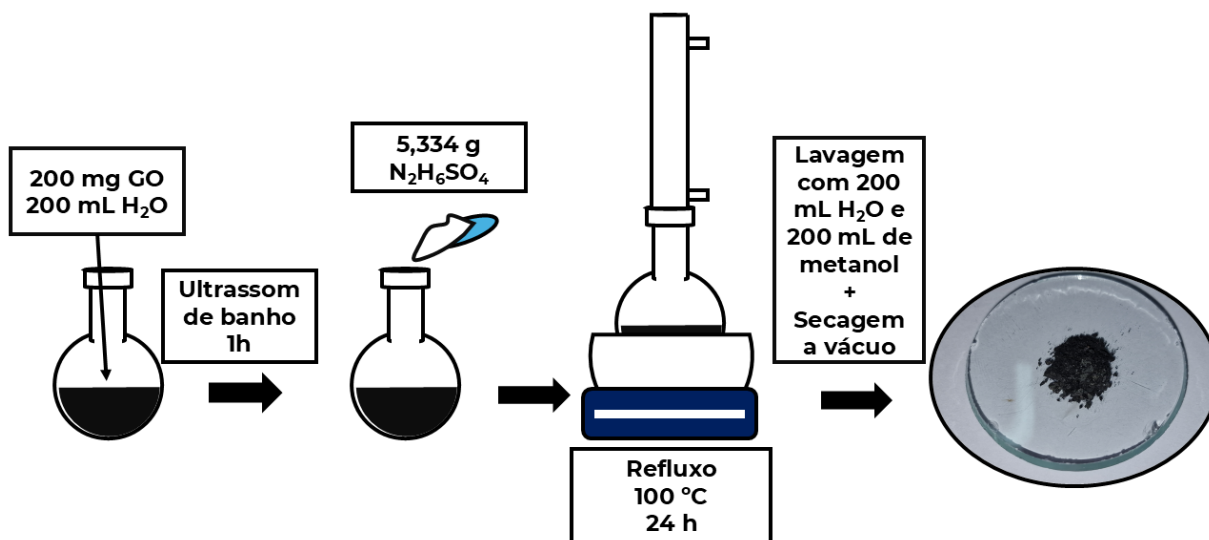
Figura 15 – Síntese do óxido de grafite.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a obtenção do rGO, 200 mg do óxido de grafite previamente sintetizado foram dispersos em 200 mL de água destilada e submetidos a banho de ultrassom por 1 h, promovendo a esfoliação das camadas e a formação de GO. Em seguida, foram adicionados 5,334 g de sulfato de hidrazina à dispersão. A mistura foi mantida sob refluxo a 100 °C por 24 h. Durante o processo, o rGO precipitou gradualmente como um sólido escuro. O produto obtido foi isolado por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado e lavado com 200 mL de água destilada e 200 mL de metanol. Por fim, o rGO foi seco no funil sob fluxo contínuo de ar (Figura 16).

Figura 16 – Redução química do óxido de grafeno a óxido de grafeno reduzido.



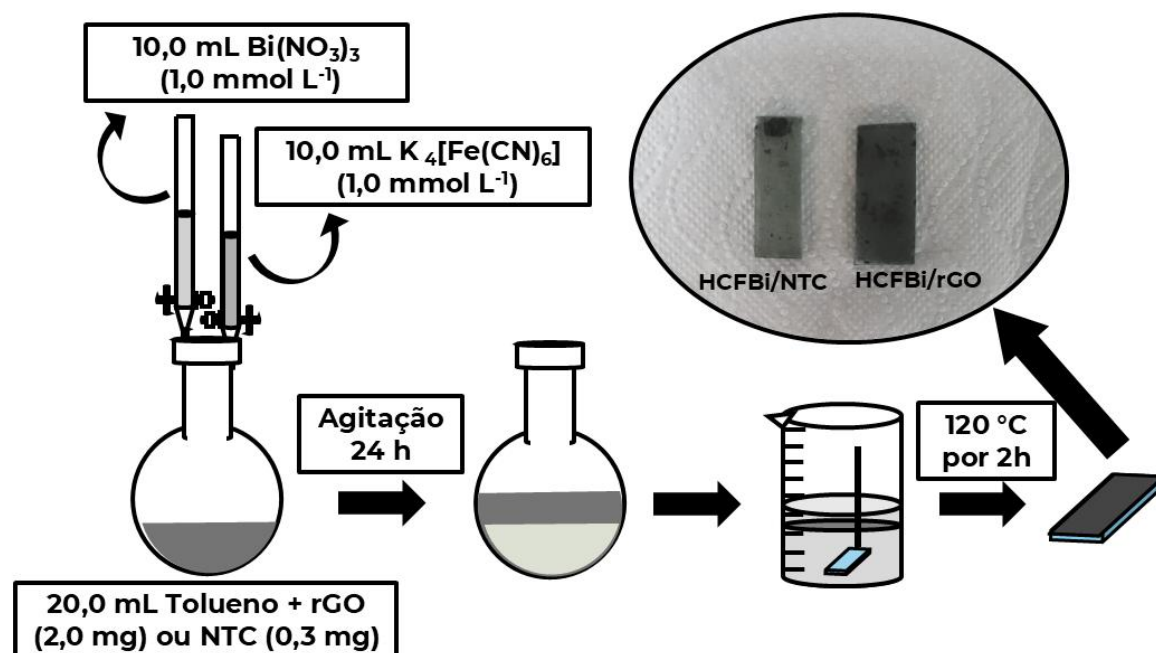
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.2.2 Síntese dos filmes nanocompósitos e dos filmes de controle à base de materiais de carbono.

Os filmes nanocompósitos contendo rGO e NTC foram sintetizados pelo método interfacial líquido-líquido. Os NTC utilizados, de origem comercial, foram obtidos por meio do método CVD. A estratégia interfacial baseia-se na formação de um filme na interface de um sistema bifásico. Nesse sistema, a fase orgânica foi composta por uma dispersão do nanomaterial de carbono (0,30 mg de NTC ou 2,0 mg de rGO) em 20 mL de tolueno. Para a síntese dos filmes contendo HCFBi, inicialmente prepararam-se soluções de 10 mL de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ e de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, ambas na concentração de 1 mmol L^{-1} . Essas soluções foram adicionadas simultaneamente, por gotejamento, ao balão de fundo redondo contendo a dispersão do nanomaterial de carbono, constituindo, assim, a fase aquosa do sistema bifásico.

Após 24 h sob agitação magnética, a fase aquosa foi removida e substituída por água destilada, com o objetivo de eliminar impurezas. Em seguida, o filme formado na interface líquido-líquido foi cuidadosamente transferido, com o auxílio de uma pipeta, para um béquer contendo uma nova interface água/tolueno. Para a deposição, o substrato de ITO foi previamente fixado a um suporte confeccionado com fio de cobre e, em seguida, imerso no sistema bifásico. Posteriormente, a haste do suporte foi lentamente elevada, promovendo a deposição do filme sobre a superfície do ITO. Por fim, o filme foi seco à temperatura ambiente por 12 h e, em seguida, em estufa a 120 °C por 2 h (Figura 17).

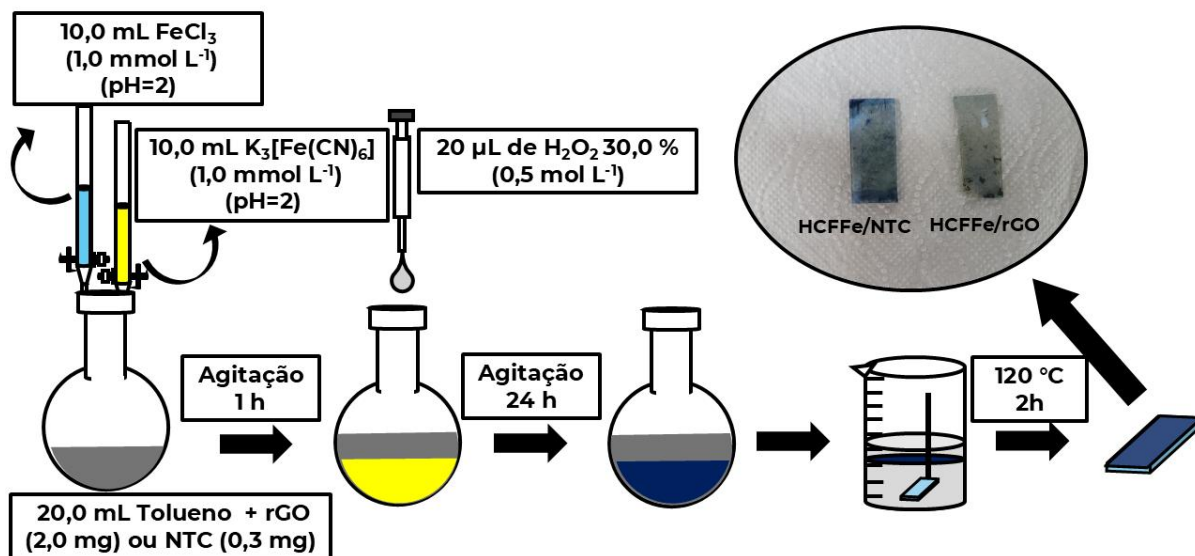
Figura 17 – Síntese dos compósitos de HCFBi/rGO e HCFBi/NTC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a síntese dos filmes contendo HCFFe, foram preparadas soluções de 10 mL de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e de FeCl_3 , ambas na concentração de 1 mmol L^{-1} . O pH dessas soluções foi ajustado para 2 com HCl concentrado. Em seguida, as soluções foram adicionadas simultaneamente, por gotejamento, ao balão de fundo redondo contendo a dispersão do nanomaterial de carbono (0,30 mg de NTC ou 2,0 mg de rGO). Após 1 h de agitação, foram adicionados 20 μL de uma solução de H_2O_2 0,5 mol L^{-1} ao sistema bifásico, com o objetivo de reduzir os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . O sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 h. O procedimento subsequente de lavagem, transferência e secagem foi realizado de forma análoga ao descrito para os filmes de HCFBi (Figura 18).

Figura 18 – Síntese dos compósitos de HCFFe/rGO e HCFFe/NTC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Filmes de controle contendo apenas rGO ou NTC foram preparados na ausência dos precursores metálicos. Para isso, foram adicionados 20 mL de água destilada a um balão de fundo redondo contendo a dispersão em tolueno do material de carbono (NTC ou rGO, nas quantidades previamente descritas). Após 24 h sob agitação magnética, os filmes foram depositados sobre substratos de ITO e secos em estufa a 60 °C.

3.3 Instrumentação

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As amostras estavam no estado sólido e as medidas foram realizadas com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e está localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOTCM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas com a finalidade de se observar os modos vibracionais característicos do sistema analisado, além de estudar a influência das partículas dos HCFs nas estruturas dos materiais de carbono. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento LabRAM HR Evolution da HORIBA (Japão) e os espectros foram obtidos a partir da incidência de um laser de íons Ar com potência de 5% e comprimento de onda de 532 nm, um grau de resolução de 600 gr/mm, em um intervalo de 200 a 4000 cm^{-1} . O equipamento se encontra localizado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Departamento de Física pertencente a Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

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

A caracterização morfológica dos materiais foi realizada diretamente por medidas de MEV. As imagens dos filmes foram adquiridas em um microscópio eletrônico Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. A análise elementar qualitativa das amostras foi realizada utilizando espectroscopia de raios X por dispersão em energia, sistema OXFORD Instruments. O equipamento utilizado nas medidas de MEV e de análise por EDS está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pertencente ao RELAM.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas de MET dos filmes nanocompósitos foram realizadas pela rede do Laboratório Multiusuário da UFU-RELAM, com as imagens sendo obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Hitachi HT7700, com tensão de tração de 100kV. Para realização das medidas, os filmes foram depositados em pequenas redes de cobre (TedPella).

3.3.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando dois equipamentos: um potenciostato/galvanostato Squidstat Solo (Admiral Instruments, EUA) controlado pelo software Squidstat User Interface e um potenciostato/galvanostato AUTOLAB Instruments (EUA), controlado pelo software NOVA User Interface, versão 2.1.8. Foi utilizado um sistema de 3 eletrodos, composto por um eletrodo de trabalho (filmes nanocompósitos depositados em uma placa de ITO), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência de $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$. A célula eletroquímica utilizada consistia em um béquer de vidro de 10 ml.

Neste trabalho, empregou-se um planejamento fatorial com o objetivo de determinar as melhores condições eletroquímicas para os filmes nanocompósitos sintetizados. O modelo utilizado foi um fatorial 2^3 , o que resultou em 8 experimentos. As variáveis analisadas foram: a concentração do eletrólito de suporte (mol L^{-1}), o cátion do eletrólito de suporte e o valor de pH. O melhor desempenho eletroquímico foi determinado com base nos valores de intensidade da corrente de pico anódica, na estabilidade da corrente anódica e na variação de potencial (ΔE_p) observados durante as medidas de VC. Os níveis atribuídos a cada fator e seus respectivos valores codificados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Níveis reais e as representações codificadas das variáveis analisadas no planejamento fatorial 2^3 .

Nível	Eletrólito	pH	Concentração (mol L^{-1})
-	NaCl	3,0	1,0
+	KCl	7,0	3,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

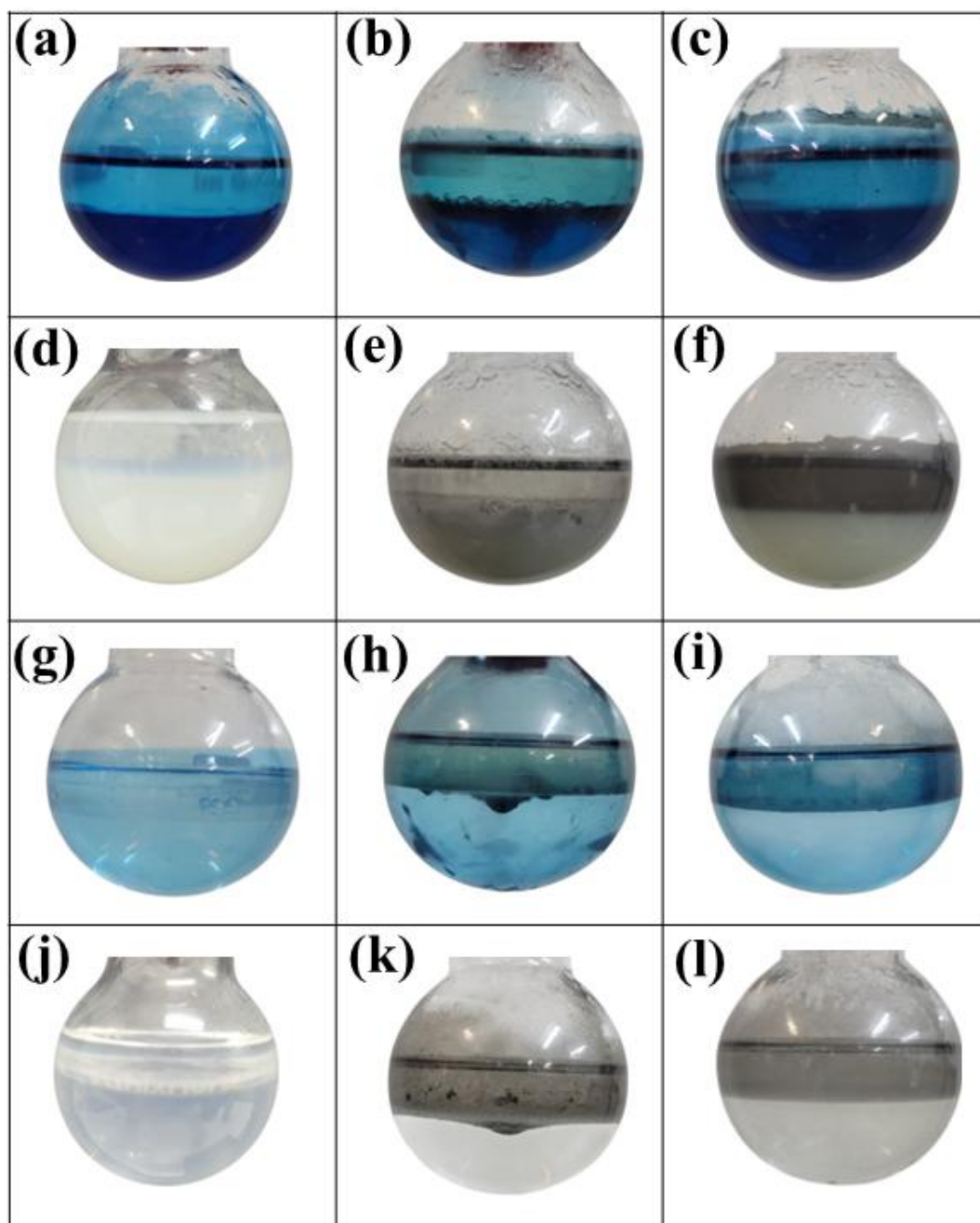
4.1 Síntese dos filmes nanocompósitos de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO

Inicialmente, foram realizados testes para a preparação dos materiais de controle (filmes contendo apenas os HCFs), na ausência dos nanomateriais de carbono (Figura 19(a) e 19(d)).

Durante o processo de síntese, foram observadas mudanças na coloração da fase aquosa do sistema interfacial em decorrência da adição dos precursores. A formação dos hexacianoferratos de ferro e de bismuto foi evidenciada, respectivamente, pelo surgimento das cores azul e branca. Entretanto, após a etapa de lavagem da fase aquosa (realizada após 24 h de síntese), não foram observados filmes interfaciais (Figuras 19(g) e 19(j)).

O mesmo procedimento foi empregado para a obtenção dos nanocompósitos (Figuras 19(b–c) e 19(e–f)). Diferentemente do observado para os materiais de controle, após a lavagem da fase aquosa foi possível verificar a presença de filmes nanocompósitos na interface líquido-líquido (Figuras 19(h–i) e 19(k–l)). Esse resultado indica que as nanopartículas dos HCFs se formaram na superfície dos NTC e do rGO durante a reação de coprecipitação entre as espécies precursoras em solução (Bi^{3+} , Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), o que favoreceu a formação de um filme interfacial estável. Nesse contexto, os materiais de carbono desempenham um papel importante como suporte para o crescimento das partículas de HCFs, contribuindo para a formação e estabilidade do filme na interface. Essas observações reforçam a importância da utilização dos materiais de carbono na síntese desses filmes nanocompósitos. Após as etapas de lavagem e secagem, os filmes foram depositados sobre o substrato de interesse para a realização das caracterizações e medidas eletroquímicas.

Figura 19 – Frascos reacionais após 24 h de agitação: (a–f) antes e (g–l) após a lavagem da fase aquosa, correspondendo a HCFFe, HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

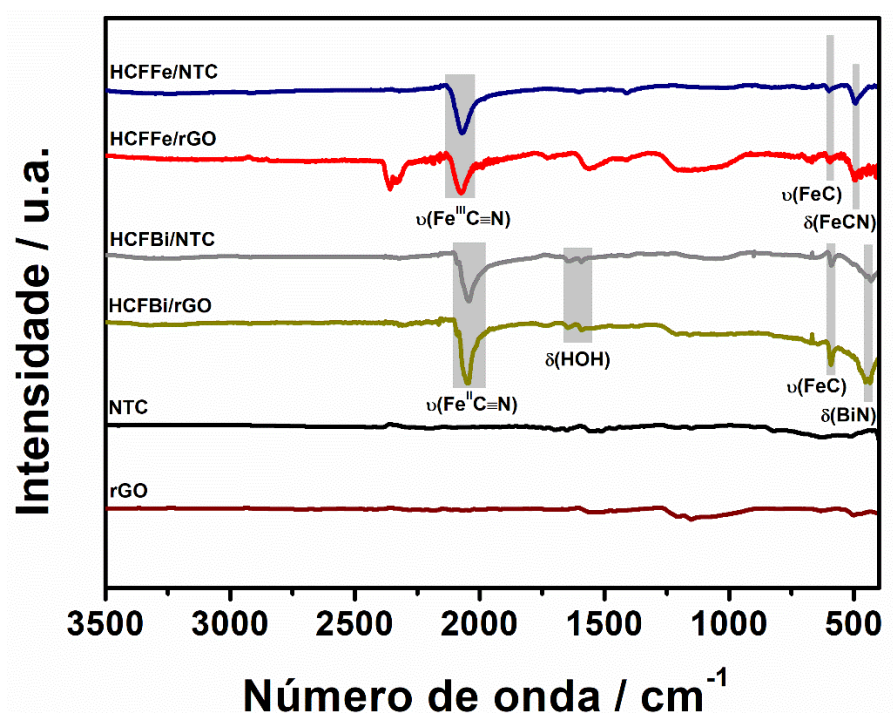
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A estrutura a curto alcance dos filmes nanocompósitos sintetizados foi analisada por FTIR. Os espectros dos materiais obtidos e dos filmes precursores à base de carbono são apresentados na Figura 20.

A presença dos HCFs nos filmes nanocompósitos é confirmada pelas bandas de absorção vibracional características desses compostos. Essas bandas estão associadas ao estiramento da ligação $C\equiv N$ e ao estiramento da ligação $Fe-C$, comuns a todos os materiais analisados, enquanto a deformação angular $Fe-C-N$ é observada exclusivamente nos espectros dos materiais de HCFFe. Tais modos vibracionais estão relacionados às unidades octaédricas $[Fe(CN)_6]$ presentes na estrutura dos HCFs.^{144,145}

Adicionalmente, nos espectros dos filmes contendo HCFBi observam-se duas bandas de baixa intensidade atribuídas à presença de água cristalizada na estrutura do material, associadas à deformação angular $H-O-H$. Observa-se ainda uma banda localizada abaixo de 500 cm^{-1} , relacionada à deformação angular $Bi-N$, a qual sugere que o bismuto encontra-se incorporado à rede cristalina do composto predominantemente no estado de oxidação +3 (Bi^{3+}).^{73,144,145} Essa observação é consistente com a coordenação do bismuto às extremidades nitrogenadas dos ligantes cianeto (CN^-), em concordância com o modelo estrutural dos hexacianoferratos, nos quais o ligante cianeto atua como ponte entre os centros metálicos. Embora o Bi^{3+} apresente caráter de ácido mole a intermediário segundo o princípio ácido-base duro-mole de Pearson,¹⁴⁶ essa coordenação não é governada exclusivamente por preferências ácido-base, sendo favorecida principalmente por restrições estruturais e eletrônicas impostas pela rede cristalina dos AAP. Ressalta-se, contudo, que a espectroscopia FTIR não permite comprovar diretamente a coordenação local, embora a atribuição vibracional seja coerente com o modelo estrutural amplamente aceito para esses materiais. Os valores de frequência correspondentes a cada material são apresentados na Tabela 5.

Figura 20 – Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados e dos filmes de controle de NTC e rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 5 – Bandas observadas nos espectros IV para os filmes nanocompósitos sintetizados.

Amostra	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{FeC})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{FeCN})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{BiN})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{HOH})$ (cm^{-1})
HCFFe/NTC	2071	600	494	—	—
HCFFe/rGO	2071	600	499	—	—
HCFBi/NTC	2048/2091	593	—	433	1592/1645
HCFBi/rGO	2048/2091	593	—	452	1592/1645

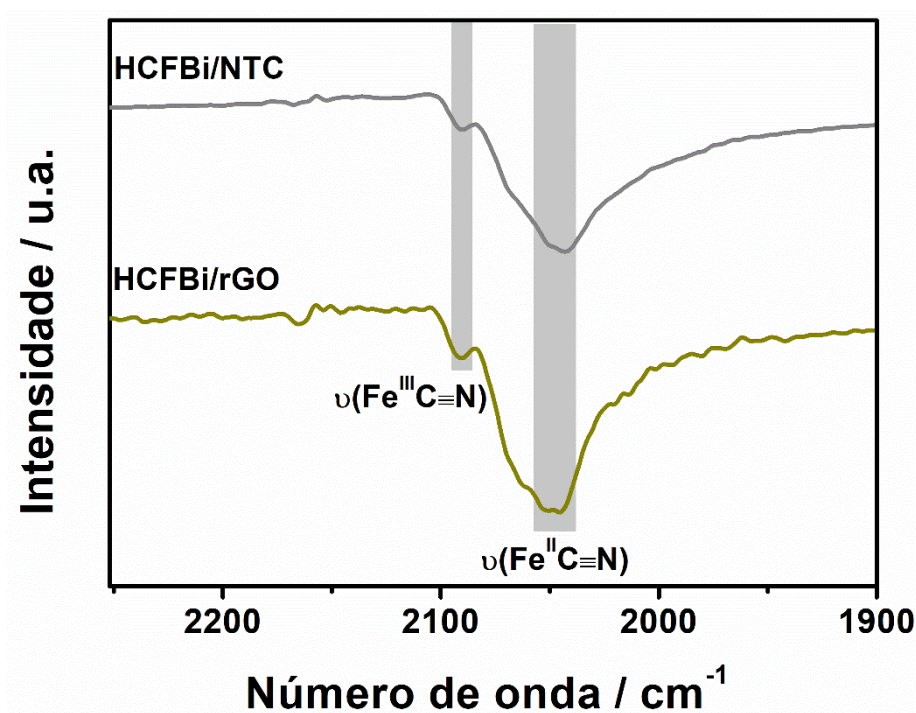
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ na estrutura desses materiais é extremamente sensível ao ambiente químico local, de modo que os estados de oxidação do ferro e dos cátions metálicos podem causar alterações no perfil e número de onda dessas bandas nos espectros de FTIR. Uma banda localizada em números de onda mais elevados (maior frequência) indica a presença majoritária de ferro em um estado de oxidação mais alto, enquanto uma banda em números de onda mais baixos (menor frequência) sugere um estado de oxidação mais baixo do ferro. Dessa forma, é possível diferenciar ferricianetos de ferrocianetos de forma incontestável.¹⁴⁵ Nos espectros de

FTIR dos filmes com HCFFe, a banda do $C\equiv N$ foi observada em torno de 2071 cm^{-1} , valor compatível com a presença de ferricianetos. Nos filmes com HCFBi, essa banda está localizada em torno de 2048 cm^{-1} , indicando a presença predominante de ferrocianetos na estrutura.¹⁴⁷ Além disso, a banda do $C\equiv N$ nos espectros dos compósitos HCFBi/NTC e HCFBi/rGO apresentou um ombro próximo a 2091 cm^{-1} , sugerindo a coexistência do ferro em mais de um estado de oxidação.

O surgimento desse ombro indica que a síntese do HCFBi na presença dos materiais de carbono pode favorecer a presença simultânea de Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura. Na Figura 21, a ampliação da banda $C\equiv N$ permite visualizar distintamente o ombro observado na região de maior número de onda.

Figura 21 – Ampliação dos espectros dos nanocompósitos de HCFBi/NTC e HCFBi/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

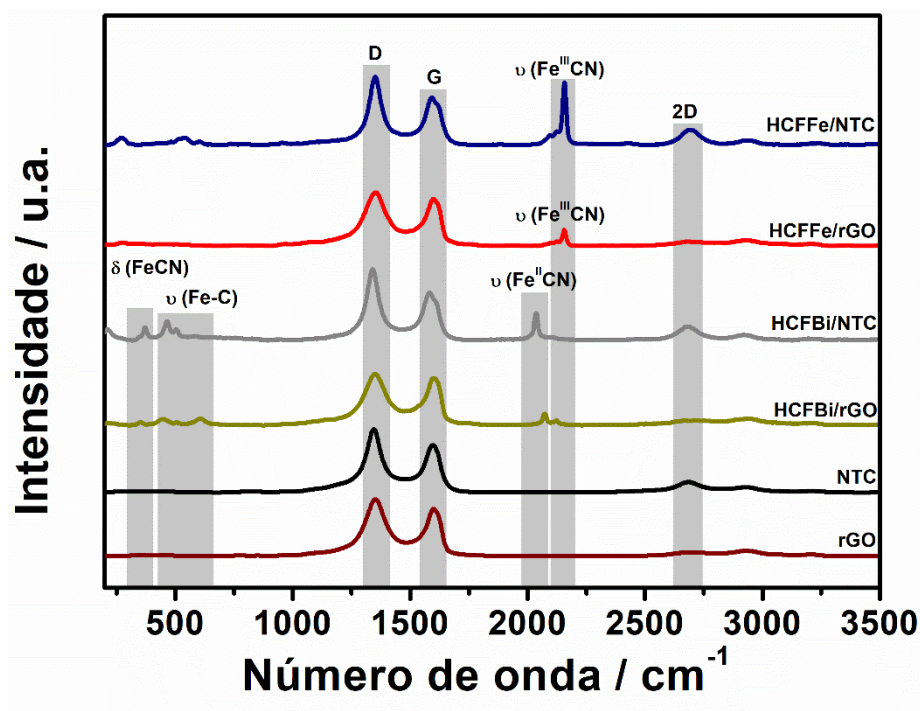
As bandas características dos grupos funcionais do rGO na região de $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ são de baixa intensidade, dificultando a identificação desse material tanto nos nanocompósitos quanto no filme de controle. Além disso, os nanotubos de carbono utilizados não são funcionalizados. Portanto, a confirmação da presença dos nanomateriais de carbono nos filmes nanocompósitos requer a utilização de técnicas de caracterização complementares.

4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional não destrutiva amplamente empregada na caracterização de materiais, em especial materiais carbonáceos. Por ser sensível a efeitos de ordem e desordem em escala molecular, ela constitui uma ferramenta fundamental para investigar fases, transições de fase, dopagem e defeitos estruturais em nanomateriais. Em particular, os modos vibracionais característicos observados nos espectros Raman permitem diferenciar diferentes formas de nanomateriais de carbono, fornecendo informações sobre suas características estruturais e composição.¹⁴⁸ Os espectros Raman dos materiais sintetizados e dos filmes de controle preparados são apresentados na Figura 22.

Nos espectros Raman de todos os materiais sintetizados e dos filmes de controle é possível observar as bandas características dos nanomateriais de carbono. A banda G, localizada em torno de 1585 cm^{-1} , corresponde às vibrações na rede planar de átomos de carbono sp^2 . Já a banda D, localizada em torno de 1350 cm^{-1} , resulta do espalhamento Raman de primeira ordem em carbonos sp^2 , induzido por defeitos relacionados aos modos de respiração dos anéis hexagonais.¹⁴⁹ A banda 2D, observada acima de 2600 cm^{-1} , surge de um processo de espalhamento de segunda ordem ligado a um sobretom da banda D. Essa banda está associada à ordem estrutural e ao empilhamento das camadas do material carbonáceo, sendo mais intensa e bem definida nos compósitos contendo NTC. Nos materiais derivados do GO, a presença de defeitos estruturais introduzidos durante o processo de oxidação resulta em um alargamento e diminuição da intensidade da banda 2D, podendo inclusive levar à sua supressão, o que reflete a maior desordem da rede sp^2 .^{149,150}

Figura 22 – Espectros de FTIR dos nanocompósitos sintetizados e dos filmes de controle de NTC e rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Quanto maior a intensidade da banda D em relação à intensidade da banda G, maior é a quantidade de defeitos e, conseqüentemente, menor é a extensão das redes intactas de carbono sp^2 . Essa relação pode ser quantificada pela razão de intensidades I_D/I_G . Os valores de I_D/I_G , obtidos a partir da deconvolução das bandas D e G (com $R^2 > 0,99$), bem como as respectivas posições dessas bandas, são apresentados na Tabela 6. A análise dos valores de I_D/I_G indica que os compósitos HCFFe/NTC e HCFBi/NTC apresentam valores muito próximos aos do filme de NTC, evidenciando que a incorporação das nanopartículas de HCFs não altera significativamente o grau de desordem estrutural da matriz de NTC. Em contraste, os compósitos HCFFe/rGO e HCFBi/rGO apresentam valores inferiores aos do filme de rGO. Essa redução é atribuída à interação das partículas de hexacianoferratos com sítios defeituosos do rGO, promovendo a passivação de defeitos Raman-ativos e a reorganização parcial da rede conjugada de átomos de carbono sp^2 . Resultado semelhante é reportado por Borges, Gonçalves e Nossol (2025), que observaram a diminuição dos valores de I_D/I_G do rGO na presença de partículas contendo Cu^{2+} durante a síntese de nanocompósitos rGO/CuHCF, a partir da análise detalhada de seus espectros Raman.¹⁵¹

Tabela 6 – Bandas observadas nos espectros Raman e valores de I_D/I_G calculados.

Amostra	NTC/rGO				I_D/I_G	HCFs		
	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	2D (cm^{-1})		$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{FeCN})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{FeC})$ (cm^{-1})
HCFFe/NTC	1351	1588	1620	2695	1,60	2158	—	—
HCFFe/rGO	1351	1593	1620	2683	1,49	2156	—	—
HCFBi/NTC	1340	1578	1611	2680	1,67	2036	371	464-505
HCFBi/rGO	1350	1593	1619	2705	1,44	2072/2125	352	446-607
NTC	1347	1583	1617	2689	1,70	—	—	—
rGO	1351	1590	1617	2696	1,67	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A presença dos HCFs foi confirmada pelas bandas características desses compostos (Tabela 6). As bandas localizadas entre 2000 e 2200 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ coordenado aos íons de ferro. Assim como observado nos espectros de FTIR, a posição dessa banda varia em função do estado de oxidação do íon metálico coordenado à ligação. O sinal em maior número de onda é atribuído ao modo A_{1g} do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, enquanto a banda em menor número de onda é atribuída ao modo E_g do mesmo estiramento.¹⁴⁵

Apenas o espectro Raman do compósito HCFBi/rGO exibiu duas bandas distintas na região do $\text{C}\equiv\text{N}$, em torno de 2072 e 2125 cm^{-1} , indicando a presença simultânea de íons de ferro em diferentes estados de oxidação, o que corrobora os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho.

Os compósitos contendo HCFBi também apresentaram bandas em regiões de menor número de onda, entre 450–620 cm^{-1} e 190–380 cm^{-1} . Os sinais na primeira faixa são característicos do estiramento $\text{Fe}-\text{C}$, enquanto as bandas na segunda faixa são atribuídas à deformação $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$.¹⁴⁵ Esses modos vibracionais também foram observados nos espectros de FTIR, corroborando a formação dos hexacianoferratos nos materiais obtidos.

Para todos os filmes nanocompósitos sintetizados, foram identificados os modos vibracionais característicos tanto dos nanomateriais de carbono quanto dos HCFs, o que indica que o método de síntese foi eficiente na obtenção dos compósitos desejados. Dessa forma, a análise conjunta por espectroscopias Raman e de infravermelho evidencia o caráter complementar dessas técnicas na identificação dos grupos funcionais e dos modos vibracionais,

contribuindo para confirmar a formação dos materiais obtidos.

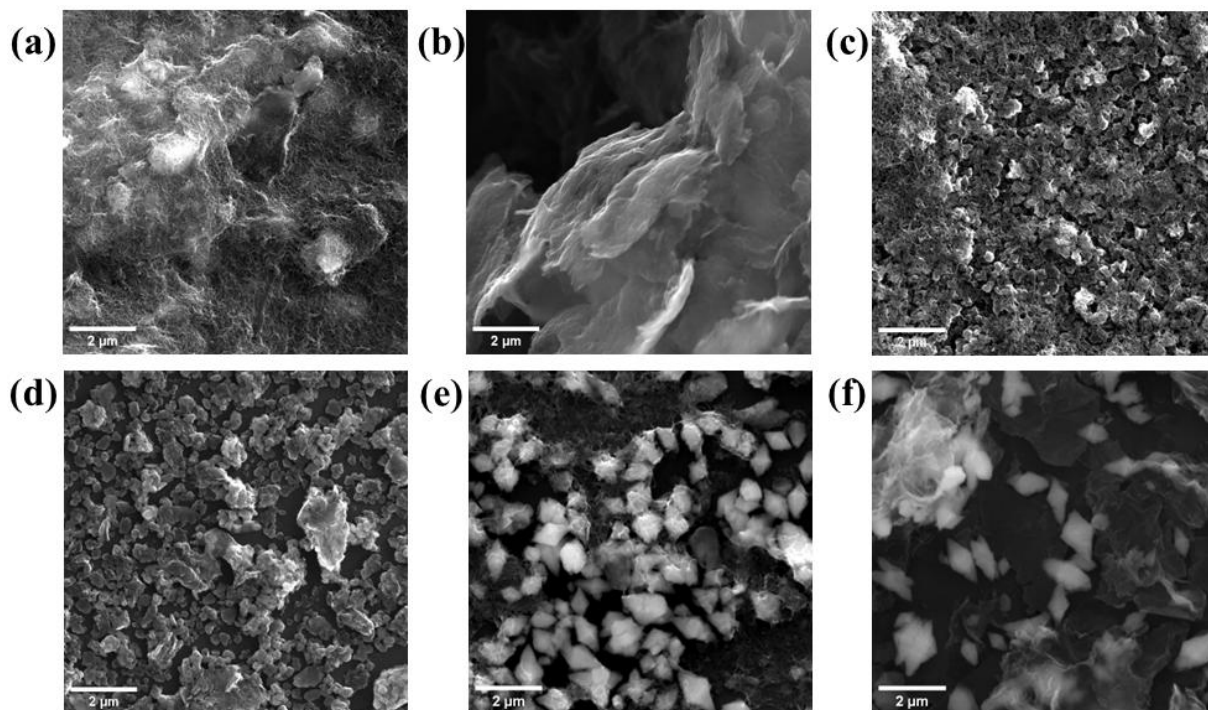
4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As imagens de MEV foram obtidas com o objetivo de investigar a morfologia e o tamanho das partículas dos materiais sintetizados, enquanto a composição elementar e a pureza das amostras foram avaliadas por meio de análises de EDS. As imagens obtidas a partir dos filmes de controle revelam a morfologia dos NTC e do rGO (Figura 23a–b). Os NTC apresentam morfologia do tipo *spaghetti-like* (Figura 23a), enquanto o filme de rGO é composto por finas folhas do material derivado do grafeno (Figura 23b).

As imagens dos filmes nanocompósitos revelam uma grande quantidade de nanopartículas de HCFFe distribuídas entre os NTC (Figura 23c) e recobrimo a superfície das folhas de rGO (Figura 23d). Essas nanopartículas encontram-se aglomeradas e apresentam morfologia pouco definida, o que dificultou a estimativa do tamanho médio das partículas de HCFFe.

Nas imagens dos compósitos contendo HCFBi, foram observadas partículas micrométricas bem definidas e regulares, com morfologia semelhante a losangos. De modo semelhante ao observado nos compósitos com HCFFe, essas partículas estão distribuídas entre o emaranhado de NTC no compósito HCFBi/NTC (Figura 23e) e recobrem a superfície das folhas de rGO no compósito HCFBi/rGO (Figura 23f). Os poucos trabalhos que reportam a síntese de HCFBi descrevem morfologias distintas daquelas observadas nos compósitos obtidos neste estudo, indicando que o processo de síntese adotado resultou na formação de partículas com morfologia inédita para esse material.^{73,98–100}

Figura 23 – Imagens de MEV dos filmes de (a) NTC, (b) rGO, (c) HCFFe/NTC, (d) HCFFe/rGO, (e) HCFBi/NTC e (f) HCFBi/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

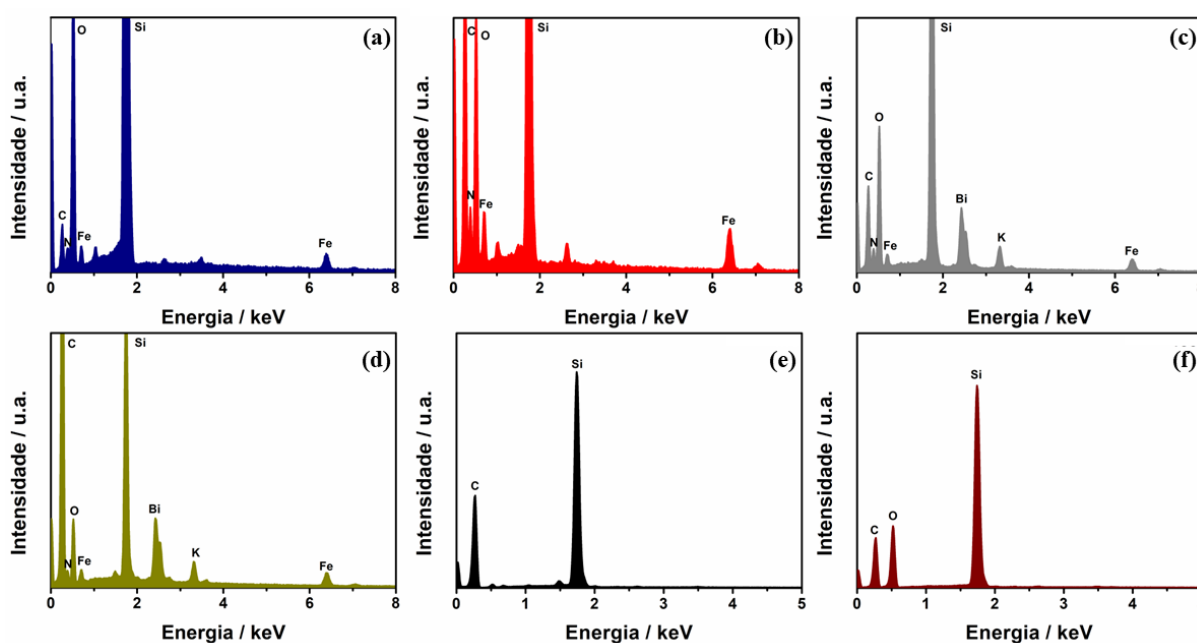
A análise elementar dos filmes foi realizada por EDS acoplada à microscopia eletrônica de varredura, cujos espectros são apresentados na Figura 24. Para as análises, todos os filmes nanocompósitos foram depositados sobre substratos de silício, o que explica o pico intenso observado em 1,74 keV, atribuído ao silício (Si).

Nos espectros dos filmes de HCFFe/NTC e HCFFe/rGO (Figura 24a–b), foram identificados picos correspondentes aos elementos constituintes dos HCFs: ferro (Fe, em 0,71 e 6,4 keV), carbono (C, 0,28 keV) e nitrogênio (N, 0,392 keV). Para os filmes HCFBi/NTC e HCFBi/rGO (Figura 24c–d), além desses elementos, também foram detectados picos característicos do bismuto (Bi, 2,42 keV) e do potássio (K, 3,31 keV). Já nas Figuras 24e–f, correspondentes aos filmes de controle, foram observados picos atribuídos ao carbono no filme de NTC e aos elementos carbono e oxigênio (O, 0,52 keV) no filme de rGO. A presença de oxigênio no rGO está associada aos grupos funcionais oxigenados remanescentes em sua estrutura.

A identificação desses elementos está de acordo com a composição química esperada para os HCFs e para os nanomateriais de carbono analisados. O sinal atribuído ao oxigênio nos

espectros de HCFs também pode indicar a presença de moléculas de água coordenadas na estrutura dos materiais sintetizados, em concordância com os resultados previamente obtidos por FTIR. Com base nesses dados, as fórmulas químicas dos HCFs foram estimadas como $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para o HCFFe e $\text{KBi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para o HCFBi. No entanto, uma determinação mais precisa da estequiometria requer a realização de análises quantitativas adicionais, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a termogravimetria (TGA).

Figura 24 – Espectros de EDS dos filmes de (a) HCFFe/NTC, (b) HCFFe/rGO, (c) HCFBi/NTC, (d) HCFBi/rGO, (e) NTC e (f) rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

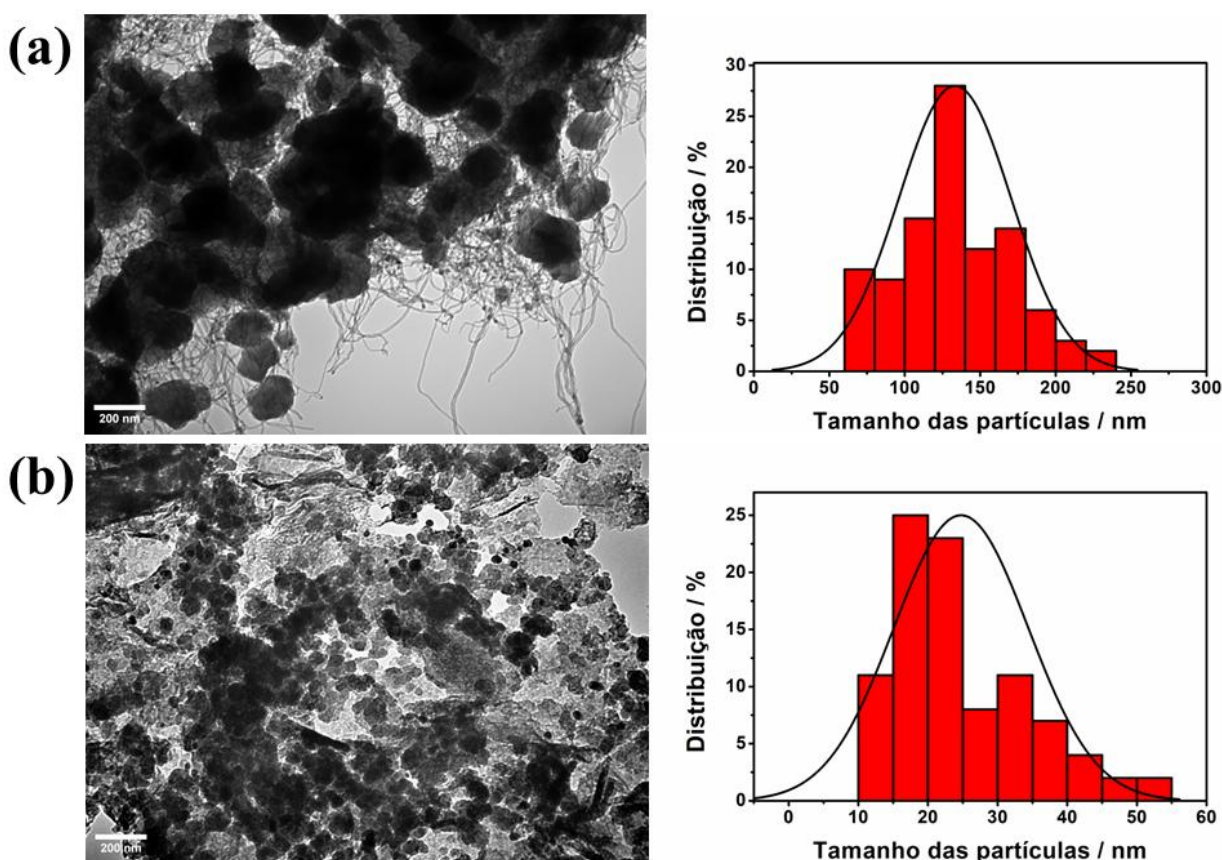
4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Para investigar a morfologia de materiais em escala nanométrica, a técnica de MET é frequentemente empregada devido ao seu elevado poder de ampliação e resolução. As imagens obtidas por MET proporcionam uma visão detalhada da morfologia e do arranjo das nanopartículas estudadas. No compósito HCFFe/NTC, as nanopartículas de HCFFe, que possuem uma morfologia irregular e aproximadamente esférica, estão intercaladas entre os NTC Figura (25a). Em contraste, no compósito HCFFe/rGO, as nanopartículas se distribuem

sobre a superfície do rGO, acumulando-se, de preferência, nas bordas das folhas, apresentando um padrão mais regular em comparação com o observado no compósito com NTC (Figura 25b).

Os histogramas de distribuição, elaborados a partir da amostragem de 100 partículas, sugerem uma distribuição relativamente ampla, com diâmetros que variam de 60 a 250 nm para o filme de HCFFe/NTC e de 10 a 60 nm para o HCFFe/rGO. No compósito com NTC, as partículas de HCFFe apresentaram tamanho médio de cerca de 131 nm, enquanto no compósito com rGO esse tamanho médio foi de cerca de 22 nm. Apesar da ampla faixa de variação, a distribuição é unimodal, com uma maior concentração de partículas em torno dos valores médios, indicando um crescimento preferencial nessa região de tamanho. Os resultados obtidos sugerem que o rGO é mais eficiente no controle da nucleação, da morfologia e do crescimento das nanopartículas de HCFFe, desempenhando um papel de suporte estrutural mais eficiente que os NTC durante o processo de síntese.

Figura 25 – Imagens de MET dos filmes de (a) HCFFe/NTC e (b) HCFFe/rGO e seus respectivos histogramas.



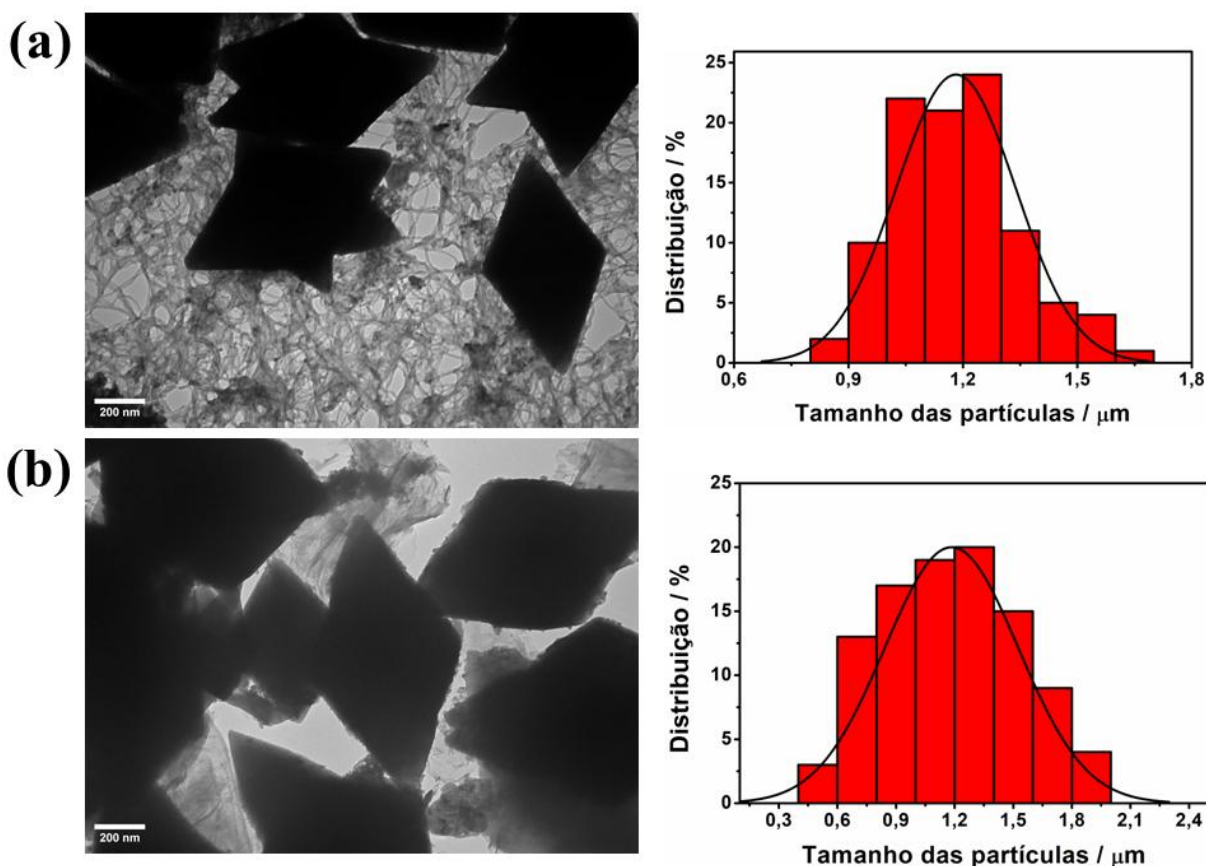
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

De forma consistente com as observações obtidas por MEV, as imagens de MET dos

compósitos contendo HCFBi (Figura 26) evidenciam, com maior clareza e definição, a presença de partículas micrométricas com morfologia em formato de losango suportadas pelos materiais de carbono. Esses resultados corroboram a formação de partículas significativamente maiores em comparação às nanopartículas de HCFFe.

De forma análoga ao que foi observado para os compósitos contendo HCFFe, os histogramas de distribuição de tamanho das partículas de HCFBi indicam distribuições relativamente amplas. No compósito HCFBi/NTC, os diâmetros das partículas variam de 0,5 a 1,6 μm , com tamanho médio de aproximadamente 0,98 μm , enquanto no compósito HCFBi/rGO essa faixa se estende de 0,5 a 2,2 μm , apresentando tamanho médio em torno de 1,3 μm . Assim como nos sistemas com HCFFe, foi observada uma distribuição unimodal, com maior concentração de partículas em torno dos valores médios. Isso sugere um crescimento preferencial nessa região de tamanho, embora com partículas significativamente maiores no caso do HCFBi.

Figura 26 – Imagens de MET dos filmes de (a) HCFBi/NTC e (b) HCFBi/rGO e seus respectivos histogramas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.6 Estudos do comportamento eletroquímico dos filmes nanocompósitos sintetizados

4.6.1 Voltametria Cíclica – Planejamento Fatorial

Os estudos sobre o desempenho eletroquímico dos filmes nanocompósitos sintetizados foram conduzidos por meio de uma etapa de planejamento fatorial, com o objetivo de determinar as melhores condições para a aplicação dos materiais como cátodos em baterias aquosas recarregáveis. Neste trabalho, são apresentados os estudos relacionados ao comportamento eletroquímico dos filmes de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO.

A técnica escolhida para esse estudo foi a VC. Para cada filme, foi elaborado um planejamento fatorial com três variáveis relacionadas ao eletrólito de suporte: tipo de cátion, valor de pH e concentração. Em relação ao desempenho dos filmes, foram avaliados o ΔE_p , que corresponde à diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, a intensidade de corrente e a estabilidade do material após 100 ciclos de voltametria cíclica.

O valor de ΔE_p fornece informações a respeito da reversibilidade do processo redox, enquanto o teste de 100 ciclos fornece informações sobre a estabilidade dos filmes após longos períodos de ciclagem. A intensidade da corrente foi analisada por estar diretamente relacionada à atividade eletroquímica dos filmes e à sua capacidade de armazenamento e liberação de carga. Correntes mais elevadas indicam maior eficiência na transferência de elétrons e melhor condutividade do material, características desejáveis para a aplicação como cátodo. Além disso, a variação da intensidade da corrente ao longo dos ciclos permite avaliar possíveis processos de degradação do filme, como a perda de material ativo ou a diminuição da interação eletrodo–eletrólito, fornecendo informações complementares sobre a estabilidade eletroquímica dos materiais estudados.¹⁵²

Os HCFs são compostos conhecidos por intercalar íons de forma reversível durante os processos de oxirredução. Nesses processos, os íons são acomodados nos interstícios da rede cristalina e se difundem através das seções transversais, sem que ocorra a dissolução do material ao longo dos ciclos de inserção e extração iônica. Dessa forma, a neutralidade de carga do composto é mantida.¹⁵³

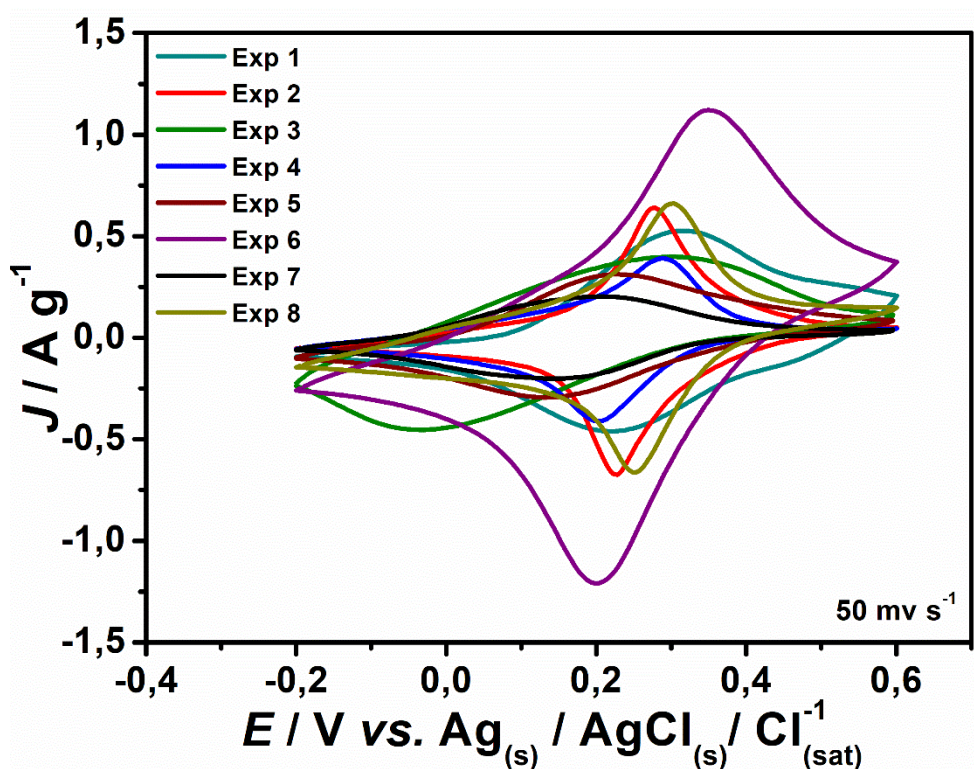
A inserção desses íons é fortemente dependente tanto do raio iônico quanto do raio hidratado, o que influencia diretamente a estabilidade e a reversibilidade dos HCFs. Além disso, a concentração do eletrólito de suporte e o valor de pH são parâmetros que também devem ser considerados. A concentração afeta diretamente a disponibilidade de cátions em solução,

influenciando o comportamento eletroquímico dos filmes, enquanto o pH pode impactar a estabilidade eletroquímica, uma vez que esses materiais tendem a sofrer hidrólise em meio básico. Esse processo resulta na diminuição das intensidades das correntes anódica e catódica devido à degradação do material.¹⁵⁴

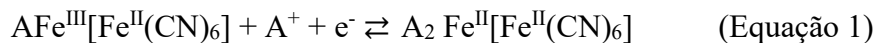
O planejamento experimental adotado foi um planejamento fatorial 2^3 , no qual foram avaliados os cátions monovalentes Na^+ e K^+ em diferentes concentrações ($1,0$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e valores de pH ($3,0$ e $7,0$). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , com incremento de potencial de 5 mV . Os voltamogramas correspondentes aos experimentos realizados foram normalizados pela massa dos nanocompósitos, utilizando-se a mesma área para todos os eletrodos. Os perfis voltamétricos do filme de HCFFe/NTC são apresentados na Figura 27, enquanto o planejamento fatorial e os valores experimentais obtidos encontram-se organizados na Tabela 7.

As medidas foram conduzidas na faixa de potencial de $-0,2$ a $0,6 \text{ V}$, com o objetivo de otimizar a resposta eletroquímica do sistema e reduzir o tempo de execução dos experimentos. Foi observado, nos voltamogramas, um par de picos associado ao primeiro processo redox AP, correspondente à oxidação e redução do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, em torno de $0,278 \text{ V}$. Esse comportamento está relacionado à conversão reversível entre AP e branco da Prússia (BP), conforme descrito na Equação 1.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFFe/NTC em diferentes condições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).



Após 100 ciclos de voltametria cíclica, foi observado que os experimentos conduzidos em meio ácido apresentaram maior estabilidade da corrente anódica, independentemente da concentração e do cátion presente no eletrólito suporte. Os resultados quantitativos dessa avaliação são apresentados na Tabela 7. O experimento 1 apresentou a maior estabilidade de corrente (98,9%); contudo, o experimento 2 exibiu valor muito próximo (98,4%), associado a um ΔE_p ligeiramente inferior (50 mV), indicando maior reversibilidade eletroquímica nessas condições. Em relação à intensidade da corrente, o maior valor foi registrado no experimento 6, com densidade de corrente de 1,14 A g⁻¹. Os valores de intensidade de corrente de pico anódica estão normalizados pela massa dos filmes.

Tabela 7 – Planejamento fatorial 2^3 para o filme de HCFFe/NTC.

Variável	(-)	(+)				
pH	3,0	7,0				
Eletrólito	NaCl	KCl				
Concentração (mol L⁻¹)	1,0	3,0				
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R J (A g⁻¹)	R Δ_{Ep} (mV)
1	-	-	-	98,9	0,52	59,3
2	+	-	-	98,4	0,64	50,0
3	-	+	-	69,5	0,40	142,5
4	+	+	-	51,0	0,39	45,0
5	-	-	+	98,0	0,31	57,1
6	+	-	+	98,0	1,14	123,6
7	-	+	+	39,0	0,20	16,0
8	+	+	+	51,0	0,66	39,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Figura 28 apresenta os gráficos de Pareto obtidos a partir da análise estatística dos resultados, enquanto as equações de ajuste do modelo encontram-se descritas nas Equações 2 a 4. Para a estabilidade do filme de HCFFe/NTC, foi observado que a interação entre eletrólito (E), pH e concentração (C) não foi estatisticamente significativa. Dentre os fatores avaliados, apenas o pH apresentou contribuição estatística relevante, sendo que valores mais baixos favoreceram o aumento da estabilidade do filme, conforme indicado pela equação de ajuste (Equação 2). Esse resultado está de acordo com estudos prévios que relatam maior durabilidade de filmes de AP em soluções ácidas de KCl durante a ciclagem eletroquímica.¹⁵⁵

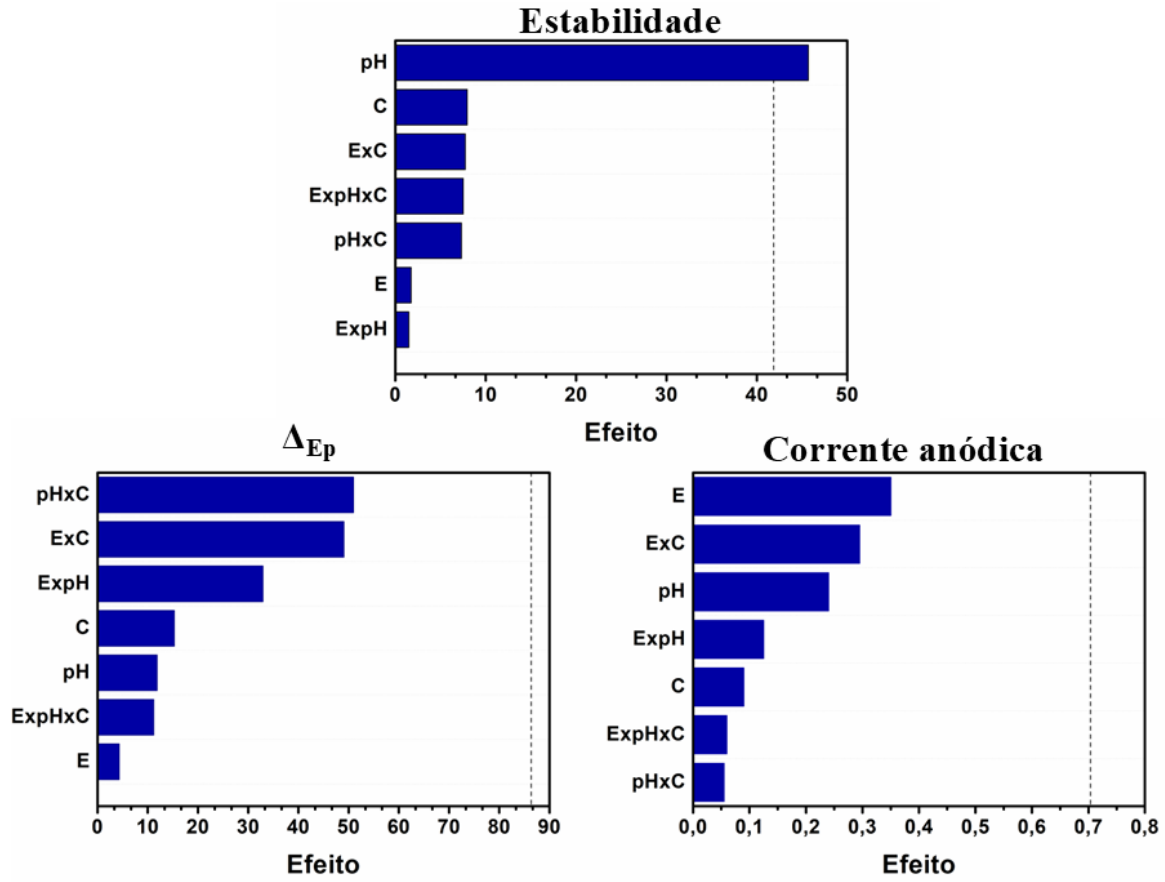
Em relação à reversibilidade eletroquímica, os voltamogramas mostraram que o experimento 7 apresentou o menor valor de Δ_{Ep} (16 mV); contudo, esse experimento apresentou redução superior a 60% na intensidade da corrente após 100 ciclos, indicando comprometimento da estabilidade do filme. Além disso, esse sistema apresentou a menor densidade de corrente (0,20 A g⁻¹), conforme indicado na Tabela 7. A análise estatística dessa resposta, apresentada na Figura 28, mostrou que nenhuma variável isolada foi estatisticamente

significativa para a reversibilidade. Entretanto, a interação $\text{pH} \times \text{C}$ apresentou maior contribuição relativa. A equação de ajuste do modelo indica que o aumento da interação $\text{pH} \times \text{C}$ resulta na diminuição de ΔE_p , refletindo maior reversibilidade do material.

Embora o experimento 6 tenha apresentado os maiores valores de densidade de corrente e elevada estabilidade eletroquímica (98%), foi observado um dos maiores valores de ΔE_p , indicando limitação na reversibilidade do processo. A análise do gráfico de Pareto mostrou que, apesar de nenhuma variável apresentar significância estatística para essa resposta, o tipo de cátion foi o fator que mais contribuiu para a intensidade da corrente anódica. A equação de ajuste indica que a redução da variável E favorece o aumento da corrente de pico, resultado que pode ser atribuído à menor energia de hidratação de cátions com maior raio iônico, como o K^+ . A menor energia de hidratação facilita o processo de desidratação na interface eletrodo/eletrólito e, conseqüentemente, a intercalação dos íons na estrutura do HCFFe, resultando no aumento da intensidade da corrente anódica.¹⁵⁶

Com base na análise conjunta dos resultados experimentais e estatísticos, o experimento 6 apresentou as condições mais favoráveis para o desempenho eletroquímico do filme de HCFFe/NTC. A utilização de KCl como eletrólito, em meio ácido e em maior concentração, mostrou-se a escolha mais adequada. Assim, as medidas eletroquímicas subsequentes foram realizadas em solução de KCl, em pH 3 e concentração de 3 mol L^{-1} .

Figura 28 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFFe/NTC.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

$$\begin{aligned} \text{Estabilidade} = & 122,3 - 12,00 \cdot E - 7,775 \cdot \text{pH} + 5,150 \cdot C + 4,125 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & + 5,500 \cdot E \cdot C - 1,825 \cdot \text{pH} \cdot C - 1,875 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 2})$$

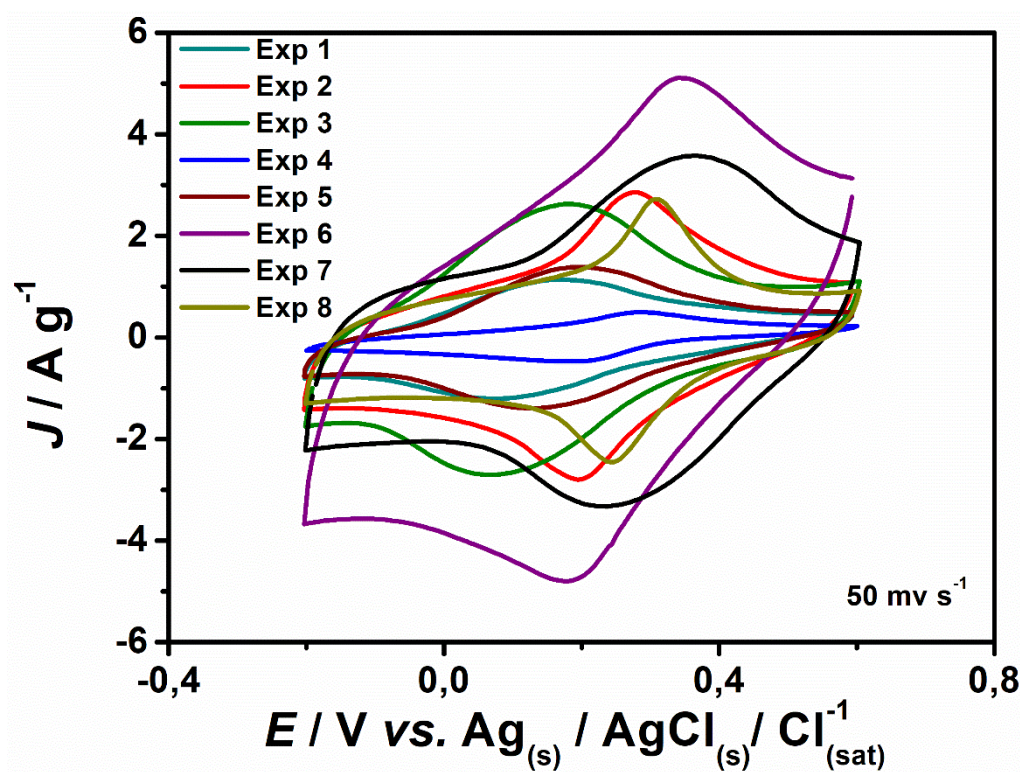
$$\begin{aligned} \Delta E_p = & -30,76 - 17,86 \cdot E + 22,52 \cdot \text{pH} + 56,08 \cdot C + 13,82 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & - 10,57 \cdot E \cdot C - 12,74 \cdot \text{pH} \cdot C - 2,794 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\begin{aligned} \text{Corrente anódica} = & 0,6050 - 0,1137 \cdot E - 0,03250 \cdot \text{pH} + 0,1138 \cdot C \\ & - 0,001250 \cdot E \cdot \text{pH} + 0,2225 \cdot E \cdot C - 0,01375 \cdot \text{pH} \cdot C \\ & - 0,01500 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 4})$$

De forma análoga, o filme de HCFFe/rGO foi avaliado utilizando o mesmo planejamento fatorial. Os voltamogramas correspondentes aos oito experimentos são apresentados na Figura

29, enquanto os valores obtidos para estabilidade, reversibilidade e densidade de corrente estão reunidos na Tabela 8. O filme também apresentou um par de picos característico da conversão reversível do AP em BP.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFFe/rGO em diferentes condições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A maioria dos experimentos apresentou estabilidade superior a 90% após 100 ciclos, conforme indicado na Tabela 8. Os melhores desempenhos quanto à reversibilidade foram obtidos nos experimentos 6 e 8, sendo que o experimento 6 apresentou a maior densidade de corrente ($5,08 \text{ A g}^{-1}$). A análise estatística desses resultados foi apresentada na Figura 30.

Tabela 8 – Planejamento fatorial 2³ para o filme de HCFFe/rGO.

Variável	(-)	(+)				
pH	3,0	7,0				
Eletrólito	NaCl	KCl				
Concentração (mol L⁻¹)	1,0	3,0				
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R J (A g⁻¹)	R Δ_{Ep} (mV)
1	-	-	-	92,93	1,13	138,10
2	+	-	-	99,99	2,84	194,60
3	-	+	-	89,16	2,62	155,15
4	+	+	-	49,27	0,49	189,34
5	-	-	+	95,31	1,38	149,18
6	+	-	+	96,20	5,08	74,95
7	-	+	+	90,59	3,56	176,29
8	+	+	+	96,51	2,71	58,31

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a estabilidade do filme de HCFFe/rGO, nenhuma das variáveis avaliadas apresentou significância estatística, o que era esperado, considerando a proximidade dos valores obtidos nos experimentos. Dentre as variáveis, o pH foi o que apresentou a maior contribuição relativa para a resposta. A equação de ajuste do modelo (Equação 5) indica que a redução do pH contribui positivamente para a estabilidade do material, comportamento semelhante ao observado para o filme de HCFFe/NTC.

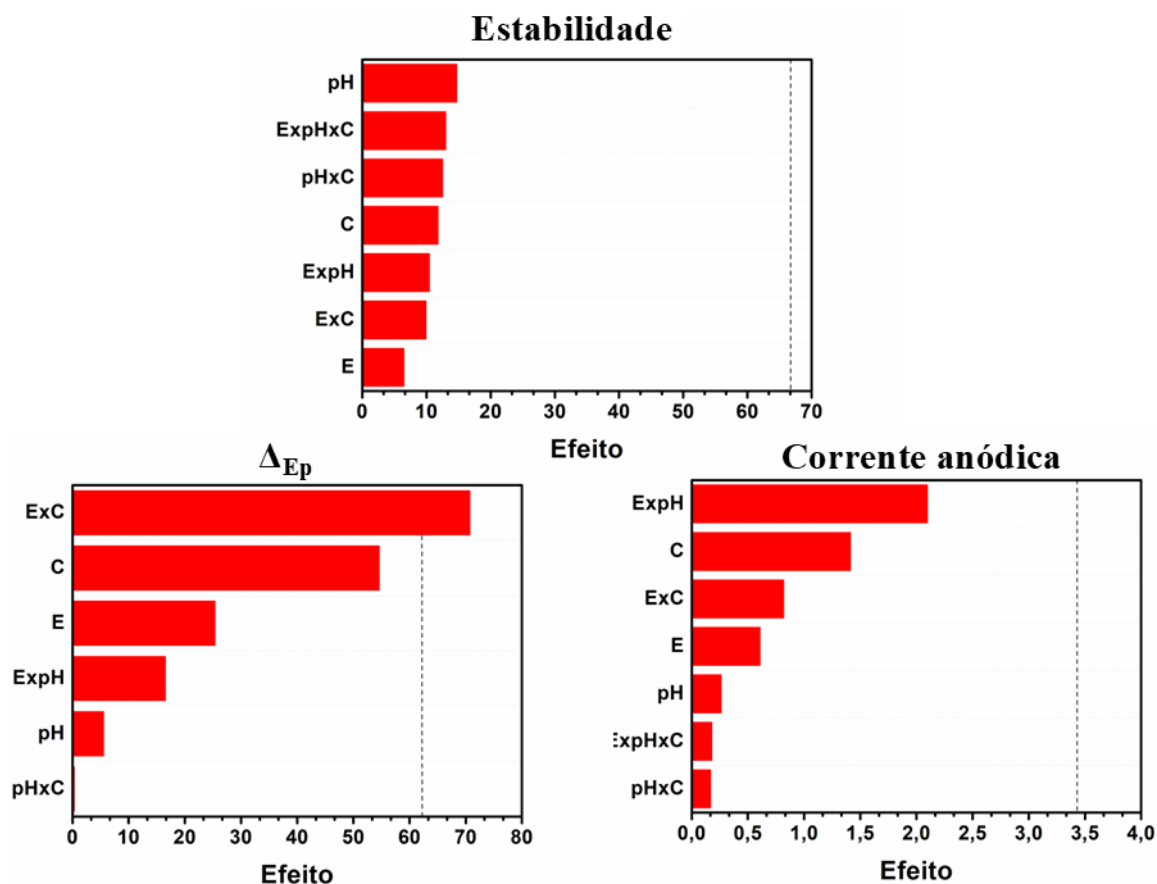
No que se refere à reversibilidade do material, a análise estatística indicou que as variáveis estudadas não apresentam efeito significativo quando avaliadas isoladamente. No entanto, foi observada significância estatística relativa para a interação entre as variáveis E $\times$ C, e a Equação 6 indica que o aumento dessa combinação favorece a reversibilidade do filme de HCFFe/rGO. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração do eletrólito melhora a condutividade iônica da solução, reduz a queda ôhmica e, consequentemente, diminui a separação entre os picos anódico e catódico.¹⁵⁷ Além disso, esse comportamento também pode estar relacionado ao efeito do raio do cátion, já discutido

anteriormente para o filme de HCFFe/NTC. Nesse sentido, o K^+ , por apresentar menor raio hidratado e interações eletrostáticas mais fracas com a estrutura, tende a se difundir mais facilmente na rede do material em comparação ao Na^+ , o que favorece a cinética do processo redox e contribui para uma maior reversibilidade eletroquímica. Assim, a atuação conjunta dessas variáveis resulta em um comportamento mais reversível do material.

Por fim, observou-se que, entre as variáveis analisadas, a interação $E \times pH$ foi a que mais se aproximou de uma contribuição estatisticamente significativa para a resposta, em relação à intensidade da corrente de pico anódica. De acordo com a Equação 7, a redução dessa interação favorece o aumento da corrente anódica. Esse comportamento pode estar relacionado a uma melhora na cinética do processo redox, acompanhada por maior mobilidade iônica na estrutura do material. Nesse contexto, a diminuição do pH pode influenciar a resposta eletroquímica ao alterar as propriedades do meio e os parâmetros de transporte iônico. Em HCFs, o pH afeta o coeficiente de difusão aparente das espécies envolvidas, refletindo-se diretamente na resposta voltamétrica. Assim, o aumento da corrente observado pode ser associado a uma maior eficiência no transporte de carga.¹⁵⁸ Além disso, cátions com menor raio hidratado tendem a se inserir mais facilmente na estrutura, contribuindo para a melhora da resposta eletroquímica.

Com base nesses resultados, o experimento 6 apresentou as condições mais adequadas para o desempenho eletroquímico do filme de HCFFe/rGO, utilizando KCl como eletrólito, em pH 3 e concentração de 3 mol L^{-1} .

Figura 30 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFFe/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

$$\begin{aligned} \text{Estabilidade} = & 126,6 + 32,42 \cdot E - 9,941 \cdot \text{pH} - 9,743 \cdot C - 9,117 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & - 11,29 \cdot E \cdot C + 3,130 \cdot \text{pH} \cdot C + 3,249 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 5})$$

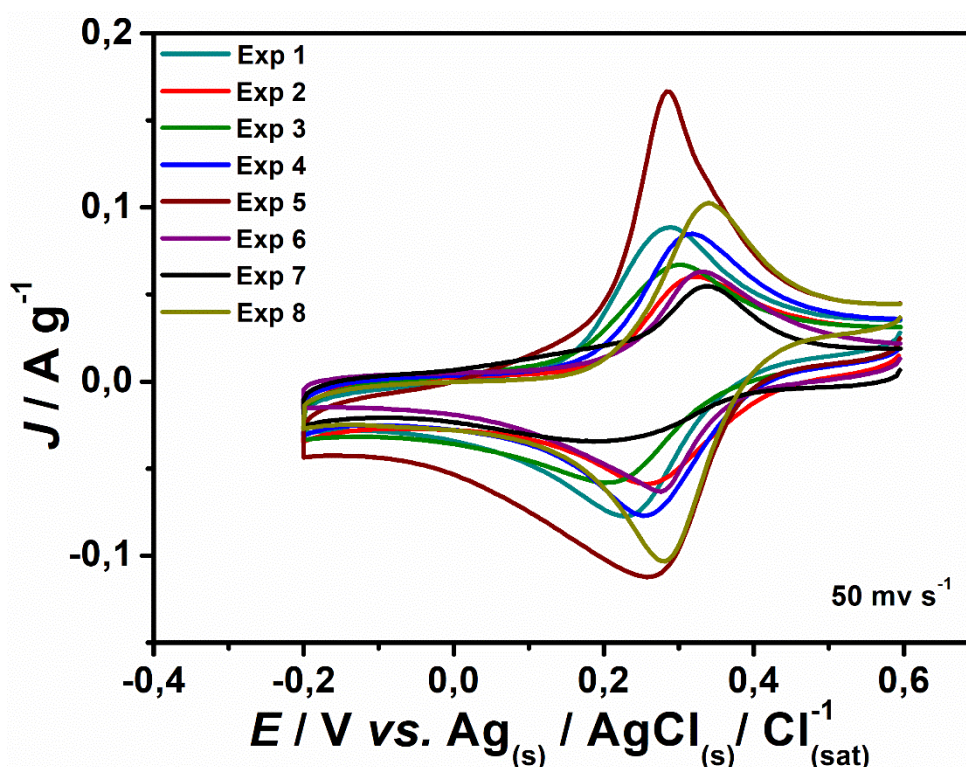
$$\begin{aligned} \Delta E_p = & 188,8 + 65,28 \cdot E + 1,556 \cdot \text{pH} - 26,89 \cdot C - 1,449 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & - 28,66 \cdot E \cdot C - 0,08250 \cdot \text{pH} \cdot C - 1,340 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\begin{aligned} \text{Corrente anódica} = & 1,811 + 1,664 \cdot E - 0,1494 \cdot \text{pH} + 0,4969 \cdot C \\ & - 0,4356 \cdot E \cdot \text{pH} + 0,6306 \cdot E \cdot C \\ & + 0,04188 \cdot \text{pH} \cdot C - 0,04437 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 7})$$

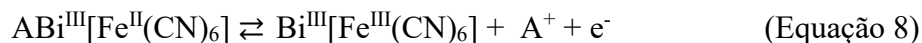
Os voltamogramas obtidos para o planejamento fatorial aplicado ao filme de HCFFe/rGO são apresentados na Figura 31, enquanto os valores experimentais

correspondentes encontram-se organizados na Tabela 9. A faixa de potencial utilizada foi a mesma adotada para os filmes de azul da Prússia (-0,2 a 0,6 V). Observou-se um único par de picos bem definidos, associado ao processo redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, acompanhado da inserção e extração de Na^+ e K^+ na estrutura do HCFBi (Equação 8). Conforme descrito na literatura, o bismuto não apresenta atividade eletroquímica nesse intervalo de potencial, o que corrobora os resultados obtidos.^{98,99}

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFBi/NTC em diferentes condições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).



A análise dos valores apresentados na Tabela 9 indica que, após 100 ciclos de voltametria cíclica, o melhor desempenho em termos de estabilidade de corrente foi observado no experimento 4, com estabilidade de 79,5%. Os melhores valores de reversibilidade eletroquímica foram observados nos experimentos 4 e 6, que apresentaram valores de ΔE_p de 57,2 e 52 mV, respectivamente. A maior densidade de corrente anódica foi observada no experimento 5, com valor de 0,160 A g⁻¹.

Tabela 9 – Planejamento fatorial 2³ para o filme de HCFBi/NTC.

Variável	(-)	(+)				
pH	3,0	7,0				
Eletrólito	NaCl	KCl				
Concentração (mol L⁻¹)	1,0	3,0				
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R J (A g⁻¹)	R Δ_{Ep} (mV)
1	-	-	-	23,0	0,088	97,1
2	+	-	-	18,4	0,060	70,3
3	-	+	-	5,5	0,066	148,5
4	+	+	-	79,5	0,085	57,2
5	-	-	+	17,6	0,160	164,0
6	+	-	+	67,6	0,063	52,0
7	-	+	+	54,8	0,054	148,0
8	+	+	+	30,0	0,100	62,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

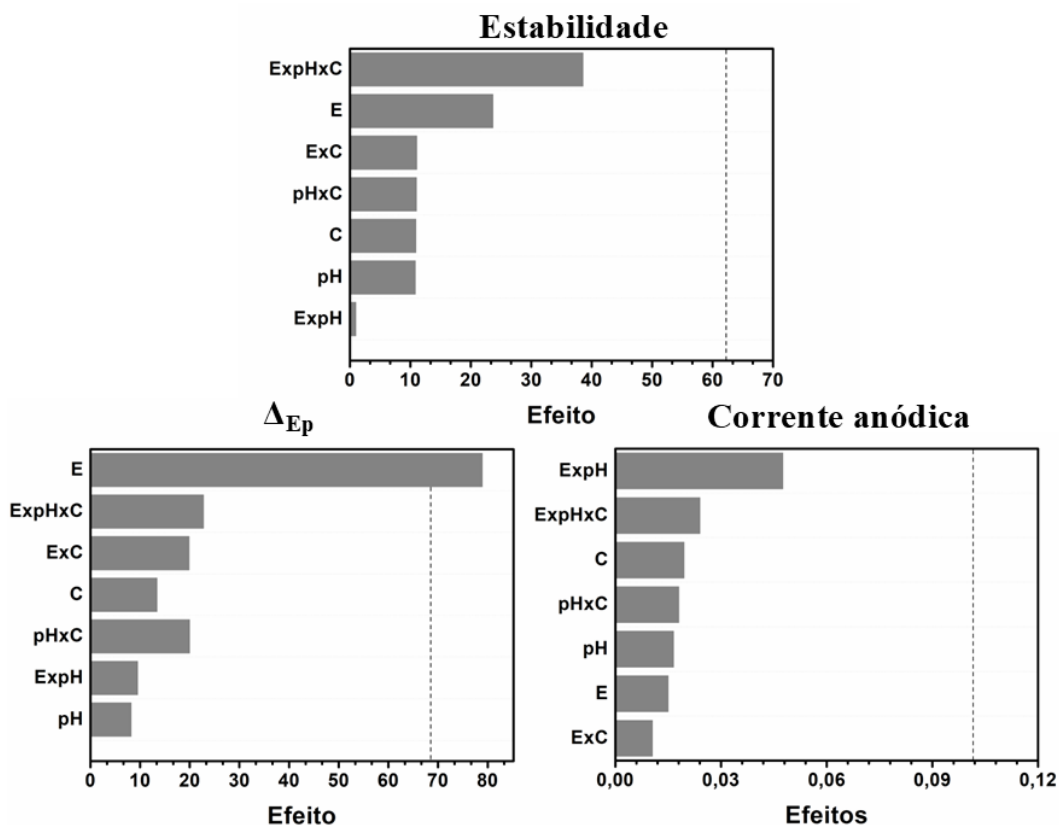
A análise estatística apresentada na Figura 32 mostrou que nenhuma das variáveis isoladas foi estatisticamente significativa para a estabilidade do filme, sendo a interação entre as três variáveis a que mais se aproximou de uma contribuição relevante para a resposta. Estudos adicionais são necessários para compreender, de forma mais aprofundada, o efeito dessa combinação de variáveis. A equação de ajuste do modelo (Equação 9) indica que a redução da interação entre as três variáveis favorece o aumento da estabilidade da corrente anódica.

Para a reversibilidade, os experimentos realizados em meio contendo KCl apresentaram os melhores resultados. O gráfico de Pareto indica que o tipo de eletrólito foi a única variável estatisticamente significativa para essa resposta. A equação de ajuste do modelo (Equação 10) sugere que o aumento da variável E contribui para o aumento da reversibilidade do filme de HCFBi/NTC, comportamento que pode ser atribuído à maior facilidade de inserção de cátions com maior raio iônico e menor raio hidratado na estrutura dos AAP, como também observado e discutido para o filme de HCFFe/rGO.¹⁵⁶

A análise estatística da intensidade da corrente de pico anódica, por meio do gráfico de Pareto, não indicou significância estatística para as variáveis avaliadas de forma isolada. No entanto, a interação $E \times \text{pH}$ apresentou a maior relevância no estudo estatístico, e a equação de ajuste do modelo (Equação 11) indica que o aumento da corrente de pico anódica ocorre com a redução dessa interação. A partir dos resultados experimentais e da análise estatística, as condições do experimento 5 mostraram-se as mais favoráveis para a obtenção de maiores valores de densidade de corrente, correspondendo a um sistema contendo NaCl como eletrólito, em pH 3 e concentração de 3 mol L^{-1} . Entretanto, ao considerar conjuntamente os parâmetros de estabilidade e reversibilidade, os resultados desse experimento foram significativamente inferiores, o que inviabiliza a utilização dessas condições.

Diante desses resultados, o sistema contendo KCl como eletrólito apresentou o melhor desempenho global para o filme de HCFBi/NTC. Assim, os testes eletroquímicos subsequentes foram realizados em meio contendo KCl, em pH 7 e concentração de 1 mol L^{-1} .

Figura 32 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFBi/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

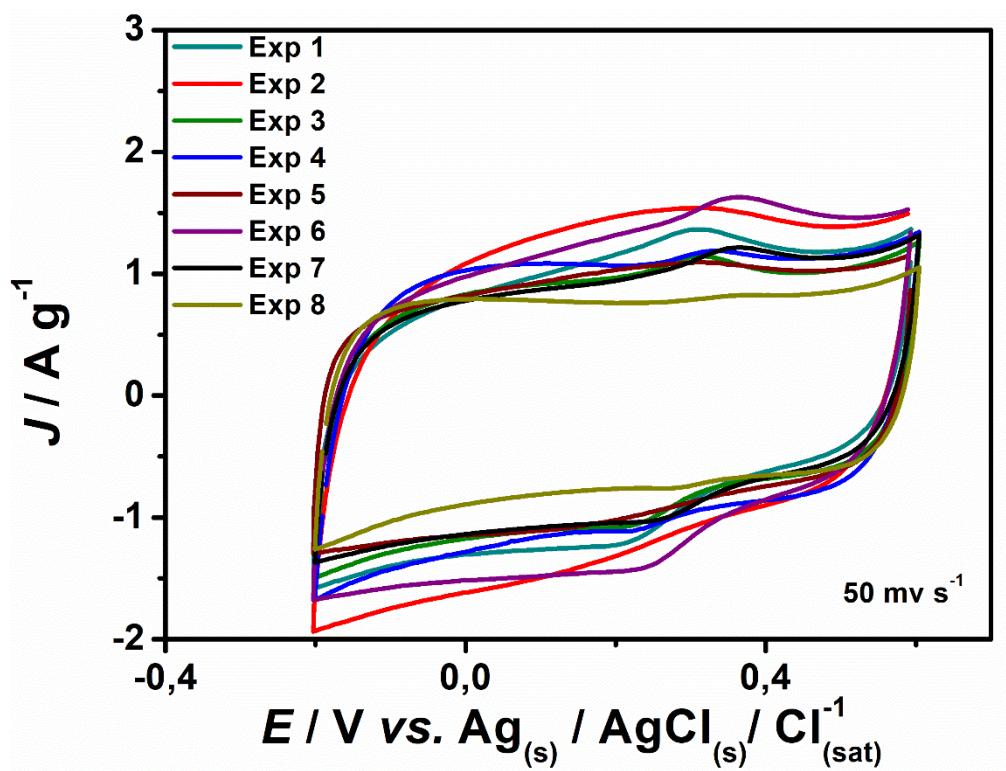
$$\begin{aligned} \text{Estabilidade} = & -14,85 - 74,19 \cdot E + 8,200 \cdot \text{pH} + 19,20 \cdot C \\ & + 19,41 \cdot E \cdot \text{pH} + 42,41 \cdot E \cdot C - 2,750 \cdot \text{pH} \cdot C \\ & - 9,587 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\begin{aligned} \Delta E_p = & 48,98 - 49,15 \cdot E + 7,525 \cdot \text{pH} + 20,36 \cdot C + 13,75 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & + 38,36 \cdot E \cdot C - 2,737 \cdot \text{pH} \cdot C - 5,688 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\begin{aligned} \text{Corrente anódica} = & 0,04063 + 0,003625 \cdot E + 0,004875 \cdot \text{pH} \\ & + 0,03225 \cdot C - 0,0001250 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & - 0,03525 \cdot E \cdot C - 0,004500 \cdot \text{pH} \cdot C \\ & + 0,006000 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 11})$$

O filme de HCFBi/rGO também foi submetido aos mesmos experimentos eletroquímicos e tratamentos estatísticos aplicados aos demais sistemas; os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 33, enquanto os resultados correspondentes estão reunidos na Tabela 10. A análise dos voltamogramas revela que o filme de HCFBi/rGO apresenta um perfil mais retangular quando comparado ao filme contendo nanotubos de carbono, indicando uma contribuição mais pronunciada de processos capacitivos. Ainda assim, observa-se a presença de um par de picos associado aos processos de oxidação e redução dos sítios de ferro presentes na estrutura do material, evidenciando a coexistência de contribuições capacitivas e difusionais no filme nanocompósito. Estudos adicionais sobre esse comportamento são apresentados nos tópicos subsequentes deste trabalho.

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos para o filme de HCFBi/rGO em diferentes condições.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após 100 ciclos de VC, os dados apresentados na Tabela 10 indicam que o experimento 1, realizado em NaCl em meio ácido, apresentou a maior estabilidade de corrente (98,89%). Em contraste, os experimentos 6 e 8, conduzidos em KCl em meio ácido e neutro, respectivamente, exibiram valores significativamente inferiores, de 79,63% e 60,90%. Em termos de reversibilidade eletroquímica, os menores valores de ΔE_p foram obtidos nos experimentos 4 e 6. Quanto à intensidade do pico de corrente anódica, os resultados foram bastante próximos entre os experimentos avaliados, com destaque para o experimento 6, que apresentou a maior densidade de corrente, de 1,62 A g⁻¹.

Tabela 10 – Planejamento fatorial 2³ para o filme de HCFBi/rGO.

Variável	(-)	(+)				
pH	3,0	7,0				
Eletrólito	NaCl	KCl				
Concentração (mol L⁻¹)	1,0	3,0				
Experimento	Eletrólito	pH	Concentração	R (estabilidade) %	R J (A g⁻¹)	R Δ_{Ep} (mV)
1	-	-	-	98,89	1,35	94,61
2	+	-	-	29,91	1,53	61,80
3	-	+	-	33,93	1,13	81,70
4	+	+	-	19,89	1,18	58,0
5	-	-	+	0	1,09	65,92
6	+	-	+	79,63	1,62	42,00
7	-	+	+	0	1,21	77,22
8	+	+	+	60,90	0,82	82,79

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A análise estatística (Figura 34) mostrou que nenhuma das variáveis estudadas apresentou significância estatística para as respostas avaliadas, considerando os parâmetros de estabilidade, Δ_{Ep} e intensidade da corrente de pico anódica. Ainda assim, no caso da estabilidade, a interação entre as variáveis $E \times C$ apresentou uma influência relativa. A equação de ajuste do modelo correspondente (Equação 12) indica que o aumento dessa interação favorece o crescimento da corrente de pico anódica. A relação com os resultados da Tabela 10 pode ser explicada tanto pelo tamanho do cátion quanto pelo comportamento iônico e interfacial do sistema. Íons Na^+ , por possuírem menor raio iônico e maior energia de hidratação, tendem a interagir de maneira menos agressiva com a estrutura do material, o que ajuda a reduzir as tensões estruturais associadas aos sucessivos processos de intercalação.¹⁵⁹

Além disso, o aumento da concentração do eletrólito leva a uma maior disponibilidade de íons em solução, o que facilita a manutenção do equilíbrio de carga durante os processos redox e reduz distorções estruturais ligadas à migração iônica.¹⁵⁴ A maior força iônica também favorece a formação de uma camada mais compacta de ânions na região da camada de

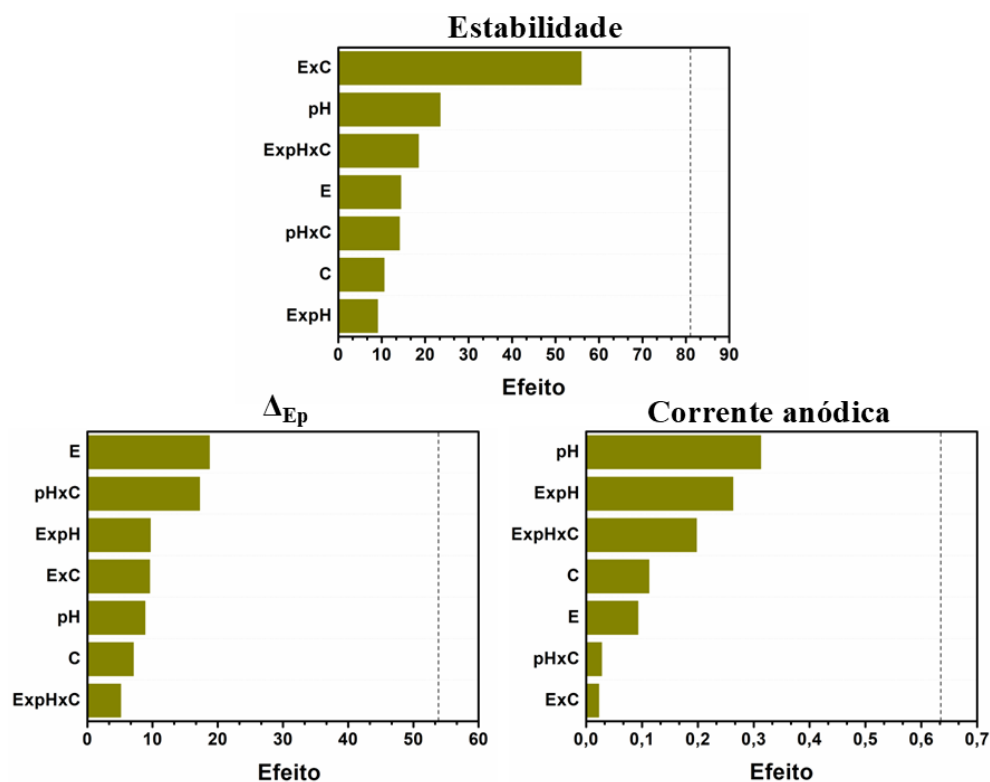
Helmholtz interna, que atua como uma espécie de barreira contra a interação direta com o solvente, contribuindo para diminuir a dissolução de metais de transição, um dos principais mecanismos de degradação estrutural em HCFs.¹⁶⁰ Em soluções mais concentradas, a menor quantidade de água livre dificulta a solvatação e a possível lixiviação de espécies metálicas. Ao mesmo tempo, a adsorção de ânions na interface eletrodo/eletrólito contribui para uma compensação mais eficiente da carga superficial, favorecendo a reversibilidade dos processos de intercalação.¹⁶¹

Em relação à reversibilidade e à intensidade da corrente de pico anódica, a interação entre $E \times \text{pH}$ apresentou as maiores contribuições para essas respostas. As equações do modelo mostram que o aumento de E (Equação 13) e a redução do pH (Equação 14) favorecem, respectivamente, o aumento da reversibilidade e da corrente anódica. Esses resultados podem ser explicados pelo uso de cátions com menor raio hidratado e por condições mais ácidas, aspectos já discutidos ao longo do texto.

Considerando em conjunto os resultados experimentais e as análises estatísticas, o experimento 6 apresentou, de modo geral, o melhor desempenho eletroquímico do material. No entanto, o experimento 1 se destacou pela maior estabilidade, além de apresentar valores elevados de densidade de corrente anódica, parâmetros importantes para a confiabilidade das medidas eletroquímicas.

Assim, buscando um equilíbrio entre desempenho e estabilidade do sistema, optou-se pela utilização do eletrólito NaCl, em pH 3 e concentração de 1 mol L^{-1} , nos experimentos subsequentes deste trabalho.

Figura 34 – Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento fatorial 2^3 referente a estabilidade de corrente após 100 ciclos, ΔE_p e intensidade de pico de corrente anódica para filme de HCFBi/rGO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

$$\begin{aligned} \text{Estabilidade} = & 115,4 - 106,1 \cdot E - 12,89 \cdot \text{pH} - 22,84 \cdot C \\ & + 11,47 \cdot E \cdot \text{pH} + 50,97 \cdot E \cdot C + 3,516 \cdot \text{pH} \cdot C \\ & - 4,604 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\begin{aligned} \Delta E_p = & 109,5 - 18,22 \cdot E - 6,389 \cdot \text{pH} - 25,02 \cdot C - 0,1350 \cdot E \cdot \text{pH} \\ & - 1,599 \cdot E \cdot C + 4,300 \cdot \text{pH} \cdot C + 1,274 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 13})$$

$$\begin{aligned} \text{Corrente anódica} = & 1,676 - 0,09688 \cdot E - 0,06438 \cdot \text{pH} - 0,02187 \cdot C \\ & + 0,03313 \cdot E \cdot \text{pH} + 0,2356 \cdot E \cdot C \\ & - 0,006875 \cdot \text{pH} \cdot C - 0,04937 \cdot E \cdot \text{pH} \cdot C \end{aligned} \quad (\text{Equação 14})$$

4.6.2 Voltametria Cíclica – Método de Dunn

O armazenamento de energia em dispositivos eletroquímicos pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo do fenômeno predominante na interface

eletrodo/eletrolito. Em sistemas nos quais há transferência efetiva de elétrons, a corrente elétrica está associada a reações de oxidação e redução, caracterizando um comportamento faradaico, geralmente controlado por processos difusionais das espécies eletroativas.¹⁶² Em contraste, quando a carga é acumulada principalmente pela reorganização de íons próximos à superfície do eletrodo, sem mudanças químicas significativas, observa-se um comportamento capacitivo, associado à formação da dupla camada elétrica.^{163,164}

Essas diferenças sustentam a classificação dos principais dispositivos de armazenamento de energia. As baterias operam predominantemente por processos faradaicos e, por isso, apresentam elevada densidade de energia. Já os capacitores convencionais armazenam carga de forma eletrostática, destacando-se pela alta densidade de potência e pela capacidade de fornecer energia em intervalos de tempo muito curtos.^{162,163} Entre esses dois extremos estão os pseudocapacitores e os supercapacitores, que combinam contribuições capacitivas e processos faradaicos superficiais, resultando em valores intermediários de densidade de energia e potência.^{164,165}

A avaliação do desempenho desses dispositivos envolve, principalmente, a determinação da quantidade de carga que pode ser armazenada por unidade de massa do material ativo. Para isso, são frequentemente utilizados testes de GCD, que permitem calcular a C_s' (em mAh g⁻¹) ou, no caso de sistemas capacitivos, a capacitância específica (C_s , em F g⁻¹), conforme apresentado nas Equações 15 e 16. Nessas equações, i corresponde à corrente aplicada, t ao tempo de descarga, m à massa do material ativo e ΔV à janela de potencial de operação.¹⁶⁶

Além de quantificar a carga armazenada, é importante compreender como essa carga é armazenada. A análise da relação entre a corrente e a velocidade de varredura do potencial permite diferenciar as contribuições capacitivas das faradaicas. De modo geral, correntes associadas a processos capacitivos variam linearmente com a velocidade de varredura (v), enquanto aquelas relacionadas a processos faradaicos dependem da raiz quadrada dessa velocidade ($v^{1/2}$). Com base nessa diferença de comportamento, o método proposto por Dunn possibilita separar quantitativamente essas contribuições ao longo da faixa de potencial analisada.¹⁶⁶ Para isso, constrói-se um gráfico de $i/v^{1/2}$ em função de $v^{1/2}$, a partir do qual se obtêm os coeficientes q_1 e q_2 , associados, respectivamente, às contribuições de processos pseudocapacitivos e faradaicos, conforme descrito na Equação 17.

$$C'_s = \frac{i t}{m} \quad (\text{Equação 15})$$

$$C_s = \frac{i t}{m \Delta V} \quad (\text{Equação 16})$$

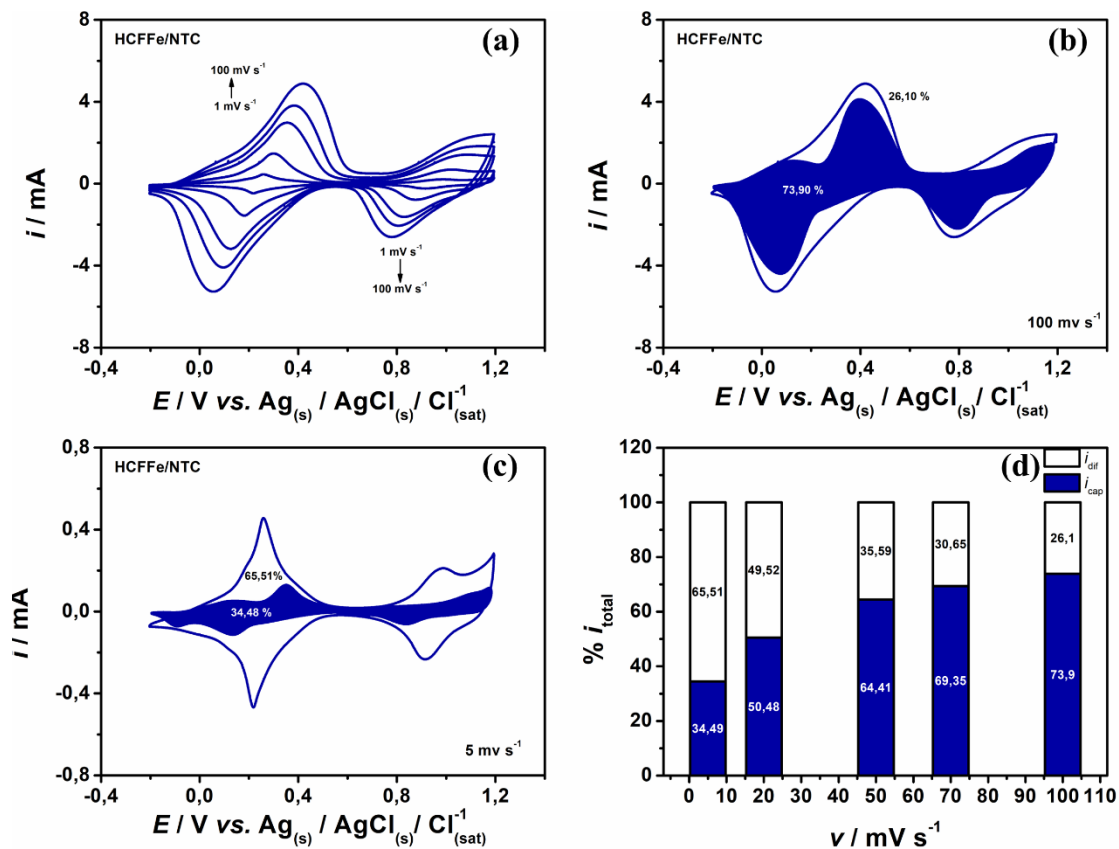
$$i = q_1 v + q_1 v^{1/2} \quad (\text{Equação 17})$$

Neste trabalho, o método de Dunn foi utilizado para investigar os mecanismos de transferência de carga dos filmes nanocompósitos sintetizados, permitindo estimar as contribuições capacitivas e faradaicas em diferentes velocidades de varredura nas medidas de VC (5, 20, 50, 70 e 100 mV s⁻¹). As curvas de VC obtidas para cada material, bem como as contribuições capacitivas e faradaicas nas menores e maiores velocidades de varredura, além dos gráficos de barras que mostram a participação de cada contribuição na corrente total em cada velocidade de varredura, são apresentados nas Figuras 35 a 39.

Para todos os materiais, foi observado um aumento na contribuição capacitiva com o aumento da velocidade de varredura. Em velocidades mais baixas, há tempo suficiente para que os íons se desloquem e acompanhem a transferência de carga, favorecendo o armazenamento por meio da intercalação de íons na estrutura dos HCFs. Nessas condições, os processos faradaicos tendem a predominar.

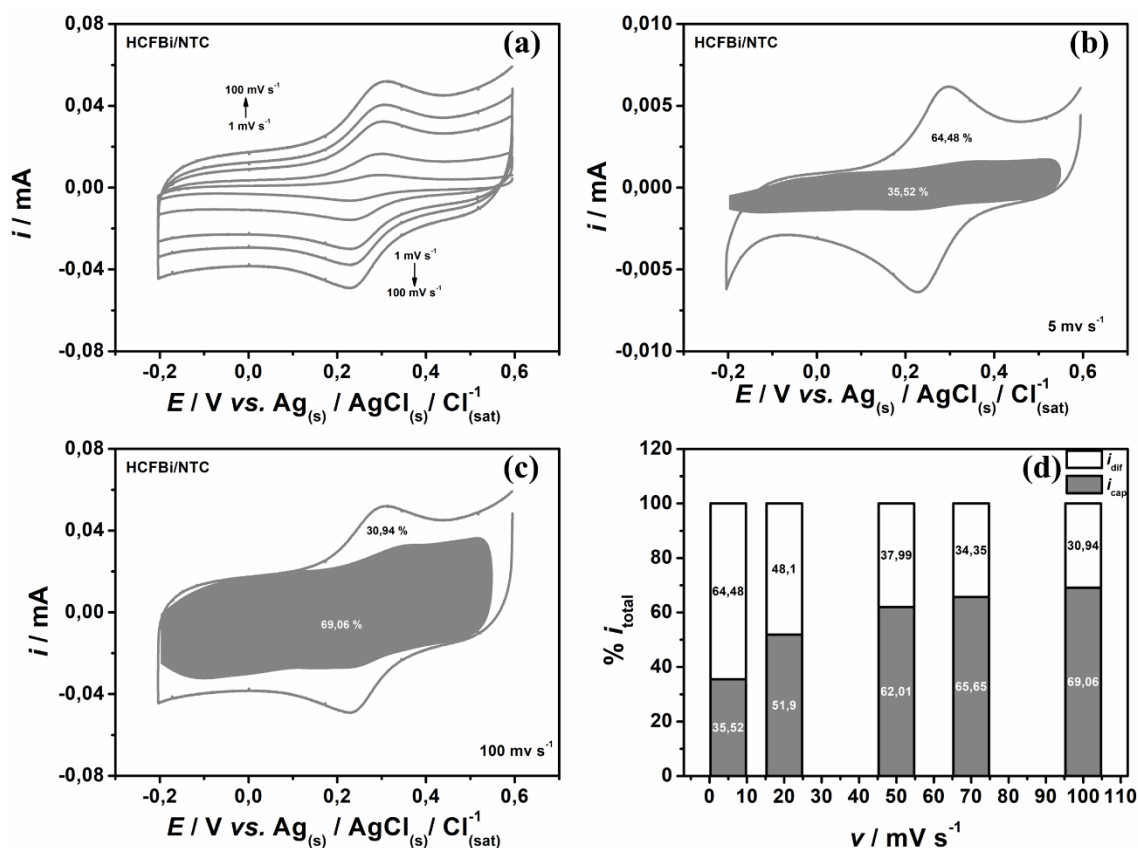
Por outro lado, com o aumento da velocidade de varredura, a contribuição capacitiva se torna mais significativa, indicando que grande parte da corrente está associada a processos rápidos que ocorrem na superfície do material e que não exigem, necessariamente, transferência eletrônica. Esse comportamento pode ser observado nos filmes nanocompósitos com NTC (Figuras 35 e 36).

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos do HCFFe/NTC em KCl 3 mol L⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s⁻¹; (c) a 100 mV s⁻¹; (d) contribuições para a corrente total.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 36 – Voltamogramas cíclicos do HCFBi/NTC em KCl 1 mol L⁻¹ (pH=7): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s⁻¹; (c) a 100 mV s⁻¹; (d) contribuições para a corrente total.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para os filmes que contêm rGO em sua composição, os perfis eletroquímicos diferem de forma marcante daqueles observados para os filmes com NTC. No nanocompósito HCFFe/rGO, observa-se a predominância de corrente faradaica mesmo em altas velocidades de varredura (Figura 37), enquanto, no HCFBi/rGO, a contribuição capacitiva permanece dominante em toda a faixa de velocidades analisadas (Figura 38).

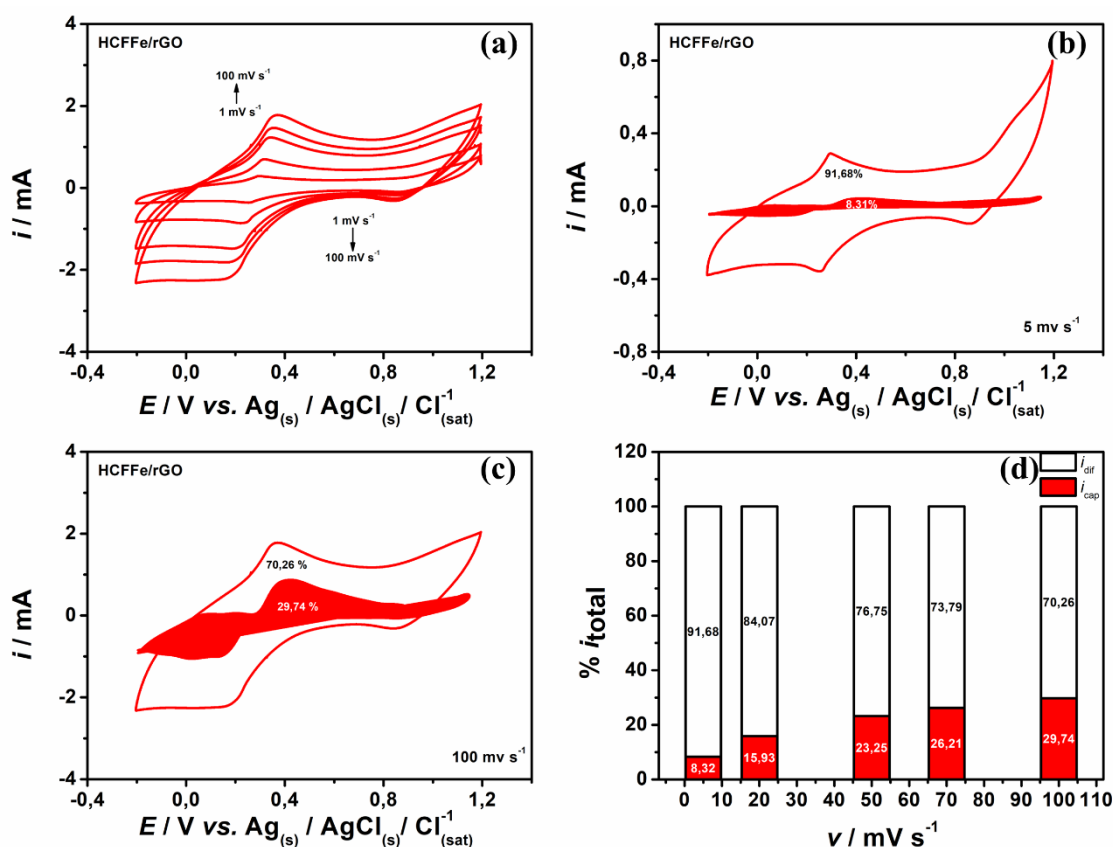
No caso do HCFFe/rGO, essa resposta faradaica mais intensa pode ser atribuída à interação íntima entre as nanopartículas de HCFFe e a matriz carbonácea. O rGO atua como uma rede condutora eficiente, facilitando o transporte de elétrons até os sítios redox do material ativo e reduzindo limitações cinéticas associadas à resistência interna do eletrodo. Além disso, a boa dispersão das nanopartículas sobre as folhas de rGO aumenta a área eletroquimicamente ativa e encurta os caminhos de transporte eletrônico e iônico.

Esse conjunto de fatores indica que as reações ocorrem predominantemente próximas à superfície, com caráter pseudocapacitivo, o que contribui para a manutenção de uma resposta

faradaica significativa mesmo em altas velocidades de varredura. Cabe ainda destacar que as medidas foram realizadas em eletrólito contendo íons K^+ , que apresentam maior facilidade de intercalação na estrutura do AP, favorecendo adicionalmente os processos faradaicos.

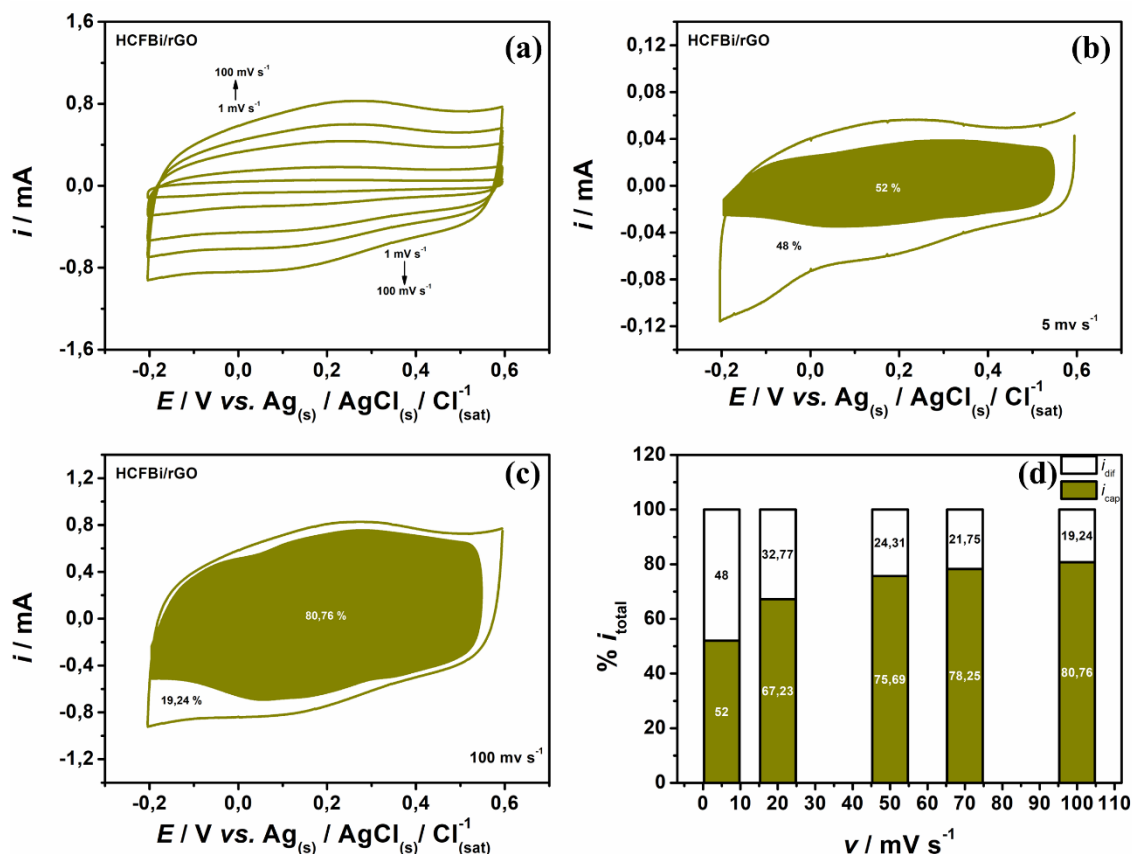
Em contraste, no compósito HCFBi/rGO, a predominância da contribuição capacitiva indica que os processos faradaicos são intrinsecamente menos acessíveis. Esse comportamento pode estar relacionado à intercalação mais lenta de íons Na^+ na estrutura do AAP em questão.^{156,159} Como consequência, a resposta eletroquímica do material passa a ser governada principalmente por processos superficiais, como a formação da dupla camada elétrica, que se tornam predominantes mesmo em condições nas quais o tempo de varredura seria suficiente para a ocorrência de reações redox no volume do material.

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos do HCFFe/rGO em KCl 3 mol L⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s⁻¹; (c) a 100 mV s⁻¹; (d) contribuições para a corrente total.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos do HCFBi/rGO em NaCl 1 mol L⁻¹ (pH=3): (a) diferentes velocidades de varredura; (b) contribuições difusionais e capacitivas a 5 mV s⁻¹; (c) a 100 mV s⁻¹; (d) contribuições para a corrente total.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.7 Estudos dos filmes nanocompósitos em sistemas armazenadores de energia (baterias de K⁺ e Na⁺).

Embora o processo de inserção de íons possa, à primeira vista, parecer simples, os mecanismos microscópicos que o governam são complexos e ainda não são totalmente compreendidos. Nesse sentido, é útil apresentar, ainda que brevemente, os princípios básicos que regem o funcionamento das baterias baseadas em inserção iônica, pois eles ajudam a entender como ocorre o armazenamento de carga nesses sistemas.

De modo geral, a inserção envolve uma sequência de etapas interligadas, que incluem a dessolvatação do íon no eletrólito, seu transporte através da interface eletrodo/eletrólito e a transferência eletrônica associada aos processos de oxidação e redução. Para que o íon seja efetivamente incorporado ao volume do material, é necessário que existam sítios disponíveis na estrutura hospedeira, bem como a correspondente compensação eletrônica, necessária para

manter a neutralidade de carga do sistema. Após a inserção, o íon mantém sua carga elétrica, enquanto o elétron passa a integrar a rede cristalina do material. Dessa forma, a migração do íon no interior da estrutura ocorre de maneira acoplada à do elétron, por meio de um mecanismo conhecido como salto ambipolar.¹⁶⁷

Com base nesses fundamentos, a avaliação experimental de materiais capazes de acomodar íons alcalinos por mecanismos de inserção é essencial para verificar sua viabilidade em dispositivos de armazenamento de energia. Nesse contexto, os filmes nanocompósitos sintetizados foram utilizados como eletrodos de trabalho em testes de GCD, com o objetivo de avaliar seu desempenho como possíveis materiais catódicos para baterias aquosas recarregáveis baseadas na inserção de íons K^+ e Na^+ .

As medidas de GCD foram realizadas em um sistema eletroquímico de três eletrodos, utilizando um eletrodo de referência $Ag/AgCl_{(sat.)}$, um fio de platina como eletrodo auxiliar e os filmes depositados sobre substratos de ITO como eletrodos de trabalho. Os eletrólitos de suporte foram selecionados com base no planejamento fatorial apresentado na Seção 4.6.1. Para os filmes de HCFFe/NTC e HCFFe/rGO, as medidas foram conduzidas em solução aquosa de KCl 3 mol L^{-1} , em pH 3. Já para os filmes de HCFBi/NTC e HCFBi/rGO, foram utilizadas soluções aquosas de KCl 1 mol L^{-1} , em pH 7, e de $NaCl$ 1 mol L^{-1} , em pH 3.

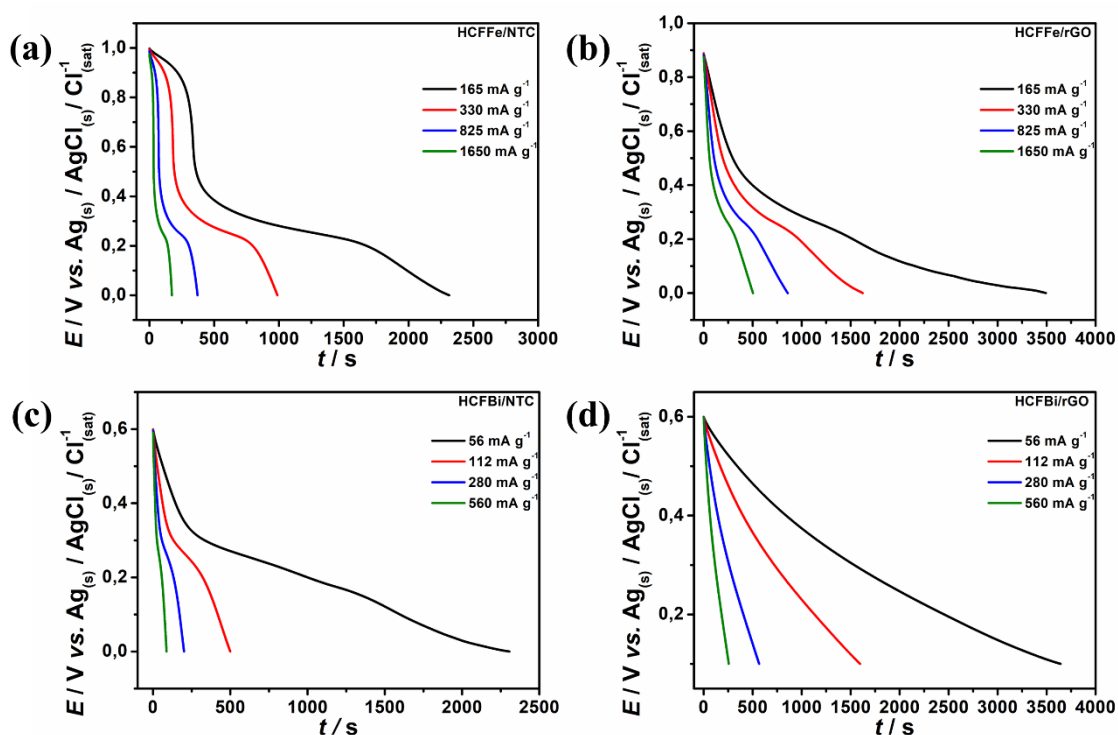
Os filmes de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO e HCFBi/NTC foram avaliados com foco na aplicação em baterias baseadas na inserção de íons K^+ , enquanto o filme de HCFBi/rGO foi investigado para baterias baseadas na inserção de íons Na^+ . Os eletrodos de trabalho apresentaram área geométrica de $1,0\text{ cm}^2$, e a massa do material ativo foi determinada a partir da diferença entre a massa do substrato de ITO antes e após a deposição dos filmes. As massas obtidas para os filmes de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO, HCFBi/NTC e HCFBi/rGO foram de 0,33, 0,40, 0,34 e 0,39 mg, respectivamente.

Os testes de GCD foram realizados sob corrente constante, utilizando uma janela de potencial de 0,0 a 0,9 V para os filmes de HCFFe e de 0,0 a 0,6 V e 0,1 a 0,6 V para os filmes de HCFBi/NTC e HCFBi/rGO, respectivamente. Os experimentos resultaram em perfis de potencial (V) em função do tempo (t), conforme apresentado na Figura 39. A partir desses perfis, o tempo de descarga, expresso em horas, foi convertido em C_s' por meio da multiplicação pela densidade de corrente aplicada, de acordo com a Equação 15, descrita na Seção 4.6.2.

Para os filmes de HCFFe, foram avaliadas quatro densidades de corrente: 165, 330, 825 e 1650 mA g^{-1} . De forma análoga, para os filmes de HCFBi, foram investigadas densidades de 56, 112, 280 e 560 mA g^{-1} . No caso do filme de HCFFe/NTC, essas densidades correspondem

a taxas C de 1,56; 3,64; 9,71 e 20,76, enquanto, para o filme de HCFFe/rGO, correspondem a 1,03; 2,21; 4,22 e 7,15. Para o filme de HCFBi/NTC, as taxas C equivalentes são 1,56; 7,21; 18,00 e 41,59, enquanto, para o filme de HCFBi/rGO, são 0,99; 2,26; 6,37 e 14,07. Esses valores de taxa C diferem entre os filmes sintetizados, o que está relacionado à dificuldade de se obter materiais com massas equivalentes, decorrente de limitações do método de síntese adotado, especialmente no que diz respeito à sua baixa reprodutibilidade.

Figura 39 – Curvas de descarga dos materiais obtidas em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Adicionalmente, os filmes foram submetidos a testes de estabilidade eletroquímica ao longo de 300 ciclos, conduzidos sob densidade de corrente de 825 $mA\ g^{-1}$ para os filmes de HCFFe e de 280 $mA\ g^{-1}$ para os filmes de HCFBi, sendo os resultados correspondentes apresentados nas Figuras 40 e 41.

Analisando os resultados, observa-se que os filmes de HCFFe/NTC e HCFFe/rGO apresentaram comportamentos faradaico e pseudocapacitivo, respectivamente, durante os processos de carga e descarga (Figuras 40(a–b)). Esses materiais exibiram um platô em torno de 0,2 V, associado ao primeiro par redox do AP, e um segundo platô próximo de 0,8 V, relacionado ao segundo par redox do AP. O filme de HCFBi/NTC, por sua vez, apresentou

comportamento pseudocapacitivo (Figura 40c), com um platô em torno de 0,2 V, atribuído ao processo redox do sítio de ferro presente na estrutura do material.

O filme de HCFFe/NTC apresentou valores de C_s' entre 72 e 106 mAh g⁻¹, enquanto o filme de HCFFe/rGO exibiu valores na faixa de 38 a 160 mAh g⁻¹. Em contraste, o filme de HCFBi apresentou valores de C_s' significativamente menores, variando entre 13 e 36 mAh g⁻¹. Esse desempenho inferior em relação aos filmes de HCFFe pode ser atribuído, em primeiro lugar, à maior massa molar do HCFBi (420,95 g mol⁻¹), o que implica uma menor capacidade específica teórica quando os valores são normalizados pela massa do material ativo. Além disso, no HCFBi apenas os sítios de ferro participam efetivamente dos processos redox, uma vez que, na janela de potencial utilizada, o bismuto não apresenta atividade eletroquímica significativa. Por outro lado, o HCFFe possui dois sítios de ferro eletroativos em sua estrutura, o que amplia o número de centros redox disponíveis e, conseqüentemente, favorece o armazenamento de carga.

Esse conjunto de fatores contribui diretamente para os maiores valores de C_s' observados para os filmes de HCFFe, evidenciando a influência tanto da composição química quanto da massa molar e da natureza dos sítios eletroativos no desempenho eletroquímico dos materiais. Os valores de C_s' obtidos estão apresentados na Tabela 11.

No que se refere à estabilidade dos materiais, observou-se uma redução de 74% e de 62% nos valores de C_s' para os filmes de HCFFe/NTC e HCFFe/rGO, respectivamente, após aproximadamente 100 ciclos de GCD. A partir desse ponto, o sistema passou a apresentar uma tendência à estabilização, com valores de C_s' praticamente constantes. Esse comportamento pode estar associado, nos primeiros ciclos, a um processo de reorganização estrutural da rede cúbica aberta dos HCFFe, possivelmente acompanhado por um aumento gradual da acessibilidade aos sítios redox do ferro.¹⁶⁸

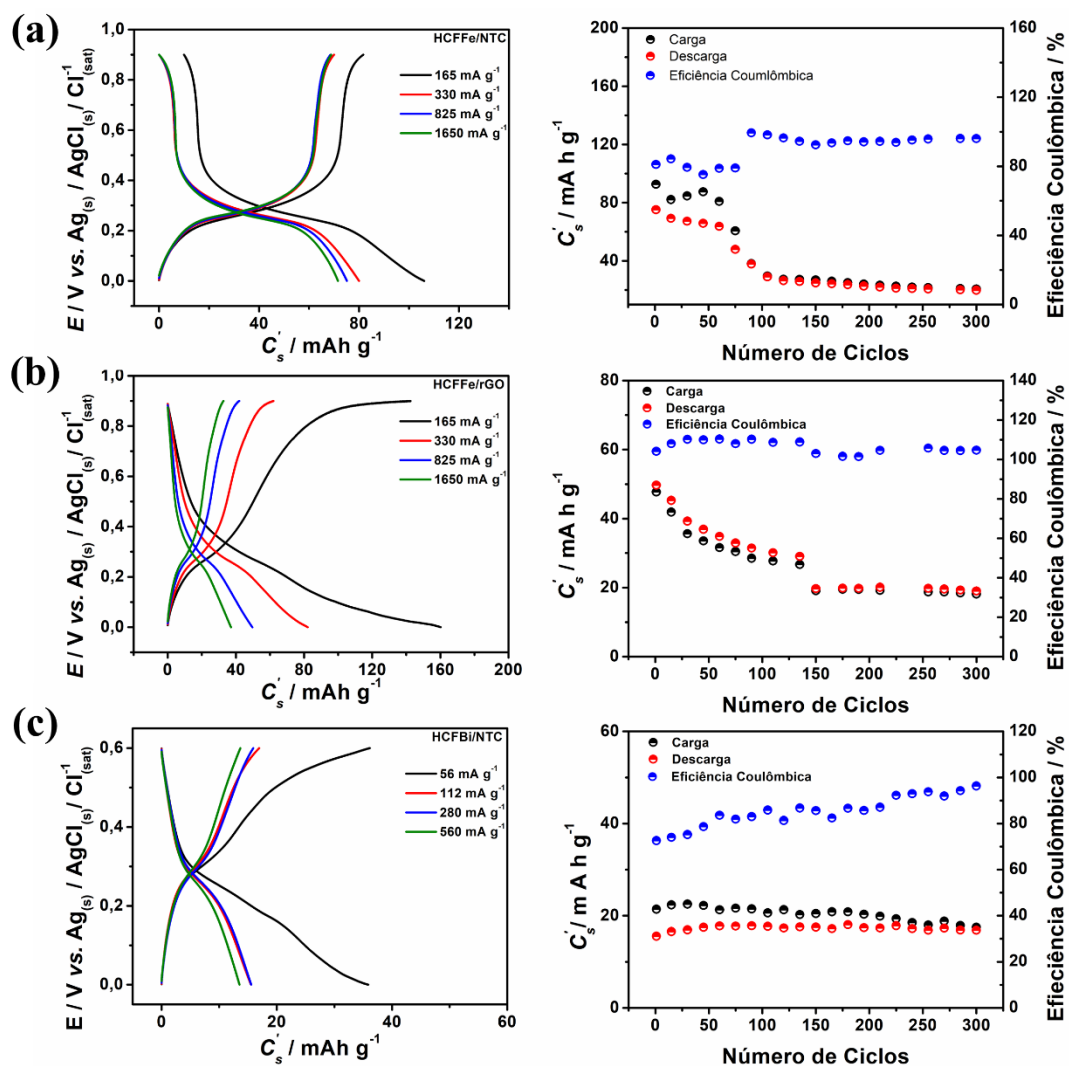
A redução nos valores de capacidade específica também pode ser um indício de uma diminuição no desempenho eletroquímico do material, possivelmente relacionada a um descolamento parcial dos filmes, influenciado tanto pela natureza do eletrólito quanto pelo tipo de coletor de corrente utilizado. Embora esses fatores não devam comprometer a estabilidade intrínseca do material ativo, eles podem afetar significativamente os resultados eletroquímicos obtidos. Nesse contexto, apesar de o planejamento fatorial ter indicado essas condições experimentais como favoráveis, tornam-se necessários estudos adicionais, incluindo a otimização desses parâmetros e a realização de análises de caracterização após a ciclagem. Tais investigações são fundamentais para um entendimento mais aprofundado dos mecanismos

envolvidos e da integridade estrutural do sistema. Em contrapartida, os valores de C_s' do filme de HCFBi/NTC mantiveram-se praticamente inalterados após 300 ciclos de carga e descarga, indicando que, apesar de os valores de C_s' serem inferiores aos obtidos para os filmes de HCFFe, a elevada estabilidade eletroquímica torna esse material promissor para estudos futuros na área de armazenamento de energia.

Os valores de eficiência coulômbica em torno de 104% foram observados de maneira constante ao longo dos 300 ciclos para o filme de HCFFe/rGO. Esse comportamento indica que a carga recuperada na descarga é superior à inserida durante a carga, o que não deve ser interpretado como um processo de ativação do material. Na realidade, esse resultado decorre da reação de redução do oxigênio que ocorre de forma paralela ao processo principal.¹⁶⁹

Como o experimento foi conduzido em meio aquoso com pH 3 e sem a desoxigenação do eletrólito por purga de gás nitrogênio, o oxigênio dissolvido sofre redução no eletrodo durante a etapa de descarga. O rGO potencializa esse efeito pois, além de atuar como suporte condutor, ele atua como catalisador, facilitando quimicamente essa reação devido à sua elevada área superficial e sítios ativos.¹⁷⁰ A evidência experimental desse processo é a cauda observada ao final da curva de descarga em potenciais próximos a 0,1 V (Figura 40b), o que diverge do potencial formal de redução do Azul da Prússia estabelecido na literatura clássica em torno de 0,2 V.¹⁷¹ Nessa faixa de potencial, o valor declina de forma muito lenta, uma vez que o sistema consome o oxigênio que se difunde da solução. Portanto, esse excedente de 4% representa uma contribuição de carga externa ao sistema redox do HCFFe, sendo um efeito sistemático reportado em dispositivos que operam em condições ambientais.¹⁷²

Figura 40 – Curvas de GCD em diferentes densidades de corrente para (a) HCFFe/NTC, (b) HCFFe/rGO e (c) HCFBi/NTC, e respectivos ensaios de estabilidade eletroquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 11 – Valores de C_s' obtidos nos testes de GCD para os filmes de HCFFe/NTC, HCFFe/rGO e HCFBi/NTC.

J (mA g ⁻¹)	C_s' (mA h g ⁻¹)		
	HCFFe/NTC	HCFFe/rGO	HCFBi/NTC
56	–	–	35,85
112	–	–	15,56
165	106,10	160,00	
280	–	–	15,56
330	79,98	82,14	–
560	–	–	13,52
825	75,14	49,70	–
1650	71,56	37,15	–

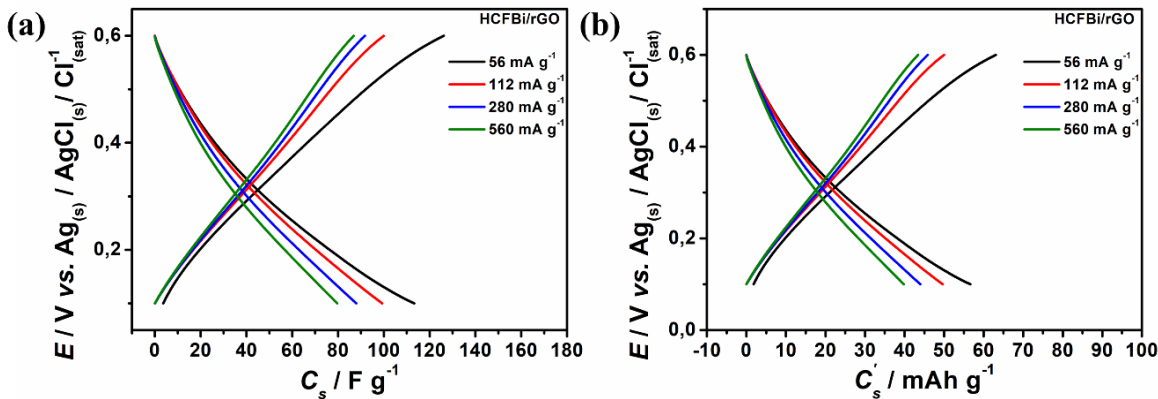
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os resultados obtidos no planejamento fatorial direcionaram o uso do filme de HCFBi/rGO para estudos de intercalação de Na⁺ em baterias. Entretanto, a análise dos dados de VC pelo método de Dunn sugere que a resposta eletroquímica desse material é majoritariamente controlada por processos capacitivos. Diante disso, foram realizadas medidas de carga e descarga galvanostática, utilizando as Equações 15 e 16 para a obtenção dos valores de C_s' e C_s . Devido a limitações técnicas, os testes de estabilidade não puderam ser realizados para o filme de HCFBi/rGO. Os resultados são apresentados na Figura 41.

As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial menor do que o utilizado para o filme com NTC (0,1 a 0,6 V). Essa janela de potencial foi estabelecida porque, durante os testes, observou-se um platô abaixo de 0,1 V, possivelmente relacionado à reação de redução de oxigênio, o qual impossibilitava a descarga completa do material. O filme de HCFBi/rGO apresentou um perfil capacitivo, corroborando os resultados obtidos pela análise pelo método de Dunn. Os valores de C_s' obtidos para esse material foram de 56,65; 49,54; 43,84 e 39,80 mAh g⁻¹ nas taxas C de 0,99; 2,26; 6,37 e 14,07, respectivamente (Figura 41a). À semelhança dos demais materiais estudados, a menor densidade de corrente proporcionou o maior valor de C_s' . Os valores de C_s obtidos para o filme em questão foram de 113,30; 99,26; 87,97 e 79,60 F g⁻¹ nas taxas C de 0,99; 2,26; 6,37 e 14,07, respectivamente (Figura 41b). Esses valores são comparáveis aos reportados na literatura para filmes finos de HCFs em sistemas aquosos (Tabela 12), uma vez que tais materiais podem exibir capacitâncias específicas na faixa de

dezenas a centenas de farads por grama.^{173–175} Levando em conta a maior massa molar do HCFBi e o menor número de sítios redox eletroquimicamente ativos em comparação com outros AAP, o valor obtido foi considerado satisfatório. Nesse contexto, a incorporação do rGO desempenha um papel fundamental, pois aumenta a condutividade elétrica do filme e favorece contribuições pseudocapacitivas superficiais, compensando parcialmente as limitações faradaicas intrínsecas do HCFBi.

Figura 41 – Curvas de GCD do filme de HCFBi/rGO em diferentes densidades de corrente. Em (a) são apresentadas as curvas de C_s' e em (b) as curvas de C_s .



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 12 – Resultados obtidos em sistemas de supercapacitores aquosos utilizando materiais catódicos a base de filmes de AAP.

Material	Taxa C	C_s (F g ⁻¹)	Eletrólito	Faixa de potencial (V)	Ref.
PB-Co/rGOH	8,18	220,0	PVA/KNO ₃	0,0 – 2,0	173
RGO-NiHCF	7,65	294	Na ₂ SO ₄	0,0 – 0,8	174
PB/rGO	3,78	286,0	Na ₂ SO ₄	0,0 – 1,0	176
PNHCF-NPs@CC	18,13	198,6	Na ₂ SO ₄	0,2 – 0,6	175
PNHCF-NPs@CC	17,06	168,8	K ₂ SO ₄	0,2 – 0,7	175
ITO/PB/Pani	14,08	255,6	KCl	-0,2 – 0,8	177
HCFBi/rGO	0,99	113,30	NaCl	0,0 – 0,6	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os valores de C_s' obtidos em menores densidades de corrente, especialmente para os materiais com HCFFe, são relativamente elevados para esses filmes nanocompósitos (Tabela 13). Esse desempenho é condizente com o observado para filmes finos de HCFs aplicados em baterias aquosas. O bom desempenho eletroquímico dos filmes sintetizados está associado a diversos fatores, dentre os quais se destacam a rápida intercalação dos íons K^+ e Na^+ nos canais abertos da estrutura dos HCFs estudados, a elevada densidade de partículas de tamanho reduzido amplamente distribuídas, que proporciona um maior número de sítios ativos e favorece a difusão dos cátions por caminhos mais curtos, e o aumento da condutividade elétrica decorrente da interação com os NTC e com o rGO, que facilitam a transferência de elétrons ao reduzir a resistência entre as partículas de HCFs.

Tabela 13 – Resultados obtidos em sistemas de baterias aquosas utilizando materiais catódicos à base de filmes de AAP.

Material	Taxa C	C_s' (mAh g⁻¹)	Eletrólito	Faixa de potencial (V)	Ref.
rGO/NiHCFe	5,83	68,6	NaCl	0,0 – 1,0	141
rGO/NiHCFe	6,40	62,3	KCl	0,0 – 1,0	141
NiHCF/CNT	6,58	152,0	NaCl	0,0 – 1,0	142
CuHCF/CNT	7,40	135,0	NaCl	0,0 – 1,0	142
ZnHCF/MWCNT	3,87	25,81	ZnCl ₂	0,8 – 2,2	72
Na ₂ VO _x [Fe(CN) ₆]	30,0	79,0	NaNO ₃	0,4 – 1,2	178
Na ₂ VO _x [Fe(CN) ₆]	30,0	76,0	KNO ₃	0,4 – 1,2	178
HCFFe/NTC	1,56	106,1	KCl	0,0 – 0,9	Este trabalho
HCFFe/rGO	1,04	160,0	KCl	0,0 – 0,9	Este trabalho
HCFBi/NTC	1,56	35,85	KCl	0,0 – 0,6	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

De forma geral, os resultados obtidos nesta etapa indicam que tanto os filmes de HCFFe quanto os de HCFBi apresentam comportamento eletroquímico relevante para aplicações em sistemas de armazenamento de energia, ainda que com características distintas. Os filmes à base de HCFFe destacaram-se pelos maiores valores de capacidade específica, associados à eficiente intercalação de íons K^+ na estrutura do HCFFe, especialmente quando combinados com

materiais de carbono, os quais promovem melhorias na condutividade elétrica do composto e impactam diretamente os processos de carga e descarga. Adicionalmente, apesar de o AP ser um material extensivamente estudado nas últimas décadas, os resultados reforçam que novas aplicações continuam a motivar seu estudo. Em especial, o interesse crescente em tecnologias emergentes, como baterias fotoassistidas,^{103,179} renova a relevância do HCFFe e evidencia sua versatilidade para integrar dispositivos eletroquímicos de próxima geração.

Por sua vez, embora os filmes de HCFBi apresentem capacidades específicas inferiores, seu desempenho é marcado por elevada estabilidade ciclável e por contribuições pseudocapacitivas consistentes, sobretudo nos sistemas contendo rGO. Além disso, por se tratar de um material ainda pouco explorado na literatura, o HCFBi apresenta um potencial significativo a ser investigado na área de armazenamento de energia, abrindo perspectivas para o desenvolvimento de novos eletrodos mais eficientes.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos e investigados filmes nanocompósitos à base de hexacianoferratos, em especial o HCFFe e o HCFBi, combinados com materiais de carbono (NTC e rGO), visando à sua aplicação em sistemas de armazenamento de energia baseados na inserção de íons alcalinos. A síntese por meio do método interfacial líquido-líquido permitiu a obtenção reprodutível dos filmes, a qual foi confirmada pelas técnicas de caracterização. A presença dos materiais de carbono mostrou-se fundamental para a formação dos filmes, atuando como suporte para o crescimento das partículas dos hexacianoferratos.

As técnicas de caracterização física empregadas ao longo deste trabalho forneceram informações complementares e essenciais para a compreensão das propriedades estruturais, morfológicas e composicionais dos filmes nanocompósitos sintetizados. A espectroscopia Raman confirmou a presença dos materiais carbonáceos nos filmes, evidenciada pelas bandas D e G. As variações observadas na razão de intensidade dessas bandas refletiram diferenças no grau de defeitos e na organização estrutural entre os sistemas contendo NTC e rGO. Adicionalmente, foram identificadas bandas atribuídas às vibrações do grupo $C\equiv N$, compatíveis com a presença dos hexacianoferratos, ainda que com intensidade reduzida devido à interação com a matriz carbonácea.

Os espectros de FTIR corroboraram esses resultados, evidenciando bandas características do estiramento $C\equiv N$ e confirmando a incorporação dos hexacianoferratos nos filmes. A presença, a intensidade relativa e os pequenos deslocamentos dessas bandas indicam

diferenças no ambiente químico dos íons metálicos, possivelmente associadas à interação com os materiais de carbono.

As análises morfológicas por MEV revelaram que os filmes de HCFFe apresentaram partículas em escala nanométrica, ao passo que os filmes de HCFBi exibiram partículas em escala micrométrica. Observou-se uma variação significativa no tamanho das partículas, porém com distribuição unimodal. As análises por EDS confirmaram a composição elementar esperada para cada sistema, evidenciando a presença dos elementos constituintes dos hexacianoferratos e dos materiais de carbono, além daqueles provenientes do substrato.

Uma análise mais detalhada da nano e da microestrutura foi realizada por MET. As imagens evidenciaram que as partículas associadas aos hexacianoferratos encontram-se em íntimo contato com as estruturas carbonáceas. Essa proximidade entre o material eletroquimicamente ativo e a matriz condutora é um fator relevante para facilitar a transferência eletrônica durante os processos eletroquímicos investigados.

As investigações eletroquímicas realizadas permitiram uma avaliação abrangente do desempenho dos filmes nanocompósitos, fornecendo informações complementares sobre os mecanismos de armazenamento de carga e a influência das variáveis experimentais. O planejamento fatorial, utilizando a voltametria cíclica como técnica eletroquímica, mostrou-se uma ferramenta eficiente para a otimização das condições experimentais, permitindo identificar, de forma sistemática, os fatores mais relevantes para o desempenho dos eletrodos. A partir dessa abordagem, foi possível selecionar as combinações de eletrólito, pH e material condutor mais favoráveis para cada sistema, direcionando os estudos subsequentes e reduzindo o número de experimentos empíricos necessários.

A aplicação do método de Dunn às medidas de voltametria cíclica classificou e possibilitou a separação das contribuições capacitivas e difusionais para o armazenamento de carga. Os resultados indicaram que os filmes à base de HCFFe apresentam contribuição significativa de processos controlados por difusão, associados à inserção de íons nos sítios redox da estrutura, enquanto os sistemas contendo HCFBi, em especial o HCFBi/rGO, exibiram maior predominância de contribuições capacitivas superficiais. Essa análise proporcionou uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos envolvidos e auxiliou na interpretação dos perfis observados nos ensaios de carga e descarga.

As medidas de GCD complementaram os resultados de voltametria cíclica, permitindo a quantificação das capacidades específicas e a avaliação da retenção de capacidade ao longo dos ciclos. Os eletrodos à base de HCFFe apresentaram os maiores valores de capacidade

específica, compatíveis com a presença de múltiplos sítios redox ativos, embora tenham exibido limitações em termos de retenção de capacidade nos primeiros ciclos. Em contrapartida, o filme de HCFBi/NTC apresentou capacidades específicas inferiores, porém com elevada estabilidade ao longo de centenas de ciclos, destacando-se como promissor para aplicações que demandam maior durabilidade. Além disso, o filme de HCFBi/rGO mostrou-se um material versátil, com potencial para aplicações tanto em baterias baseadas na inserção iônica quanto em supercapacitores.

De forma conjunta, os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterização e nas abordagens eletroquímicas empregadas demonstram que os filmes nanocompósitos sintetizados apresentam uma arquitetura estrutural favorável para aplicações em armazenamento de energia. A combinação de voltametria cíclica, planejamento fatorial, análise pelo método de Dunn e ensaios GCD permitiu não apenas avaliar o desempenho dos materiais estudados, mas também compreender os mecanismos que governam o armazenamento de carga. Esse panorama evidencia o avanço promovido pelo sistema desenvolvido e abre caminhos para estudos futuros voltados à otimização de desempenho, estabilidade e ao desenvolvimento de novas aplicações eletroquímicas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] SUN, J.; DU, Y.; LIU, Y.; YAN, D.; LI, X.; KIM, D. H.; LIN, Z.; ZHOU, X. Recent advances in potassium metal batteries: electrodes, interfaces and electrolytes. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 54, n. 5, p. 2543–2594 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d4cs00845f>. Acesso em: 19 out.2025.
- [2] KOLAHALAM, L. A.; KASI VISWANATH, I. V.; DIWAKAR, B. S.; GOVINDH, B.; REDDY, V.; MURTHY, Y. L. N. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 18, p. 2182–2190 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>. Acesso em: 19 out.2025.
- [3] BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 1821–1871 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>. Acesso em: 19 out.2025.
- [4] JARIWALA, D.; SANGWAN, V. K.; LAUHON, L. J.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 42, n. 7, p. 2824–2860 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2cs35335k>. Acesso em: 19 out. 2025.
- [5] CHENG, K.; WALLAERT, S.; ARDEBILI, H.; KARIM, A. Advanced triboelectric nanogenerators based on low-dimension carbon materials: A review. **Carbon**,

- Amsterdã, v. 194, p. 81–103 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.037>. Acesso em: 20 out. 2025.
- [6] KROTO, H., HEATH, J., O'BRIEN, S. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, Londres, v. 318, p. 162–163 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/318162a0>. Acesso em: 20 out. 2025.
- [7] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, n. 6348, p. 56–58 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/354056a0>. Acesso em: 21 out. 2025.
- [8] RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering: B**, Amsterdã, v. 268, p. 115095 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>. Acesso em: 21 out. 2025.
- [9] SAEED, I. K. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. **Carbon letters**, Daejeon, v. 14, n. 3, p. 131–144 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>. Acesso em: 21 out. 2025.
- [10] GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, Amsterdã, v. 10, n. 1–2, p. 28–35 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71789-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71789-8). Acesso em: 25 nov. 2025.
- [11] PAVLINA, E. J.; VAN TYNE, C. J. Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Boston, v. 17, n. 6, p. 888–893 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-008-9225-5>. Acesso em: 14 dez. 2025.
- [12] SHOUKAT, R.; KHAN, M. I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. **Microsystem Technologies**, Stevenage, v. 27, n. 12, p. 4183–4192 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00542-021-05211-6>. Acesso em: 02 out. 2025.
- [13] KANG, I. *et al.* Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. **Composites Part B: Engineering**, Amsterdã, v. 37, n. 6, p. 382–394 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.011>. Acesso em: 21 jan. 2026.
- [14] NESSIM, G. D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale**, Cambridge, v. 2, n. 8, p. 1306–1323 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b9nr00427k>. Acesso em: 07 nov. 2025.
- [15] XU, Z.; BAI, X.; WANG, Z. L.; WANG, E. Multiwall carbon nanotubes made of monochirality graphite shells. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 128, n. 4, p. 1052–1053 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja057303j>. Acesso em: 29 dez. 2025.
- [16] STAHL, H.; APPENZELLER, J.; MARTEL, R.; AVOURIS, P.; LENGELER, B. Intertube Coupling in Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Physical Review**

- Letters**, College Park, v. 85, n. 24, p. 4–7 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5186>. Acesso em: 12 out. 2025.
- [17] POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Letters**, Washington, D.C., v. 6, n. 1, p. 96–100 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl052145f>. Acesso em: 04 jan. 2026.
- [18] JAVAHERSHENAS, R.; SOLOSHONOK, V. A.; KLIKA, K. D.; JERVIS, P. J. *In*: Carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for the multicomponent reaction synthesis of heterocycles. **Carbon Letters**, Daejeon, v. 35, n. 1, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42823-024-00818-x>. Acesso em: 18 nov. 2025.
- [19] LI, L.; YIN, X.; LI, H.; LIU, Y.; CAI, B.; WANG, Y.; LI, J.; ZHOU, S.; WU, W.; LIU, Y. A hydrophilic multifunctional single-walled carbon nanotube transparent conductive film for photovoltaic panel electrostatic de-dusting applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdã, v. 289, p. 113646 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113646>. Acesso em: 09 out. 2025.
- [20] LIN, K.; GOU, X.; LUO, W.; LI, P.; ZHANG, C.; LANG, S.; XIE, Y.; CHANG, A.; ZHAO, P.; YANG, J. Island-bridge microcracks with nanofiber and carbon nanotube composites for high-performance flexible strain sensors. **Composites Part B: Engineering**, Amsterdã, v. 298, p. 112366 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112366>. Acesso em: 09 out. 2025.
- [21] PERUMALVEERAMALAI, C.; ZHENG, J.; BELLAM, J. B.; PAMMI, S. V. N.; ZHANG, X.; LI, C. Solution-processed, ultrasensitive, high current density vertical phototransistor using porous carbon nanotube electrode. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 680, p. 161414 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161414>. Acesso em: 15 jan. 2026.
- [22] ZHANG, Y.; CAI, Y.; CHEN, A.; YU, W.; LI, Y. Gas sensor based on micro fiber coated with carboxylated carbon nanotubes to detect new environmentally friendly insulating gas C₄F₇N. **Optics Communications**, Amsterdã, v. 580, p. 131606 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2025.131606>. Acesso em: 13 nov. 2025.
- [23] LIU, Z.; LIN, N.; WU, Y.; LI, J.; LIU, D.; WANG, Y.; LIN, H. Rice husk-based activated carbon/carbon nanotubes composites for synergistically enhancing the performance of lead-carbon batteries. **Carbon**, Amsterdã, v. 231, p. 119714 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119714>. Acesso em: 26 dez. 2025.
- [24] DU, H.; JIANG, P.; XIAO, D.; WANG, W.; TANG, Y.; YANG, X.; SUN, L. Interface engineering of TiC-functionalized carbon nanotubes for 3D optoelectronics. **Carbon**, Amsterdã, v. 235, p. 120087 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.120087>. Acesso em: 20 out. 2025.
- [25] GUPTA, N.; GUPTA, S. M.; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, Daejeon, v. 29, n. 5, p. 419–447 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>. Acesso em: 02 jan. 2026.

- [26] KHANNA, V. K. Carbon Nanotube-Based Nanoelectronics. **Springer Nature**, Berlin, p. 285–302 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-81-322-3625-2_16
- [27] ANZAR, N.; HASAN, R.; TYAGI, M.; YADAV, N.; NARANG, J. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. **Sensors International**, Pequim, v. 1, p. 100003 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>. Acesso em: 11 dez. 2025.
- [28] SCOTT, C. D.; AREPALLI, S.; NIKOLAEV, P.; SMALLEY, R. E. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, Berlin, v. 72, n. 5, p. 573–580 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s003390100761>. Acesso em: 06 out. 2025.
- [29] SUSAN, B. S.; RODNEY, A. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, Londres, v. 26, n. 3, p. 145–249 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20014091104189>. Acesso em: 24 jan. 2026.
- [30] JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; LAMY DE LA CHAPELLE, M.; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEE, R.; FISCHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, Londres, v. 388, n. 6644, p. 756–758 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/41972>. Acesso em: 04 nov. 2025.
- [31] ZHANG, Y. S.; ZHU, H. L.; YAO, D.; WILLIAMS, P. T.; WU, C.; XU, D.; HU, Q.; MANOS, G.; YU, L.; ZHAO, M.; SHEARING, P. R.; BRETT, D. J. L. Thermo-chemical conversion of carbonaceous wastes for CNT and hydrogen production: A review. **Sustainable Energy and Fuels**, Cambridge, v. 5, n. 17, p. 4173–4208 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1se00619c>. Acesso em: 17 dez. 2025.
- [32] KOZIOL, K.; BOSKOVIC, B. O.; YAHYA, N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. In: Carbon and Oxide Nanostructures. **Advanced Structured Materials**, Berlin, v. 5, p. 23–49 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1007/8611_2010_12
- [33] PUROHIT, R.; PUROHIT, K.; RANA, S.; RANA, R. S.; PATEL, V. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. **Procedia Materials Science**, Amsterdã, v. 6, p. 716–728 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.088>. Acesso em: 07 jan. 2026.
- [34] SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdã, v. 41, p. 67–82 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>. Acesso em: 21 nov. 2025.
- [35] ZHEN, Z.; ZHU, H. Structure and properties of graphene In: Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications. **Elsevier / Academic Press**, Amsterdã, p. 1–12 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X>
- [36] TAMANG, S.; RAI, S.; BHUJEL, R.; BHATTACHARYYA, N. K.; SWAIN, B. P.; BISWAS, J. A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites:

- Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 947, p. 169588 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169588>. Acesso em: 01 out. 2025.
- [37] FARJADIAN, F.; ABBASPOUR, S.; SADATLU, M. A. A.; MIRKIANI, S.; GHASEMI, A.; HOSEINI-GHAHFAROKHI, M.; MOZAFFARI, N.; KARIMI, M.; HAMBLIN, M. R. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. **ChemistrySelect**, Washington, D.C., v. 5, n. 33, p. 10200–10219 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.202002501>. Acesso em: 19 jan. 2026.
- [38] ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. **Open Journal of Composite Materials**, Irvine, v. 09, n. 02, p. 207–229 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>. Acesso em: 10 nov. 2025.
- [39] BHUYAN, M. S. A.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. M.; BIPASHA, F. A.; HOSSAIN, S. S. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, Berlin, v. 6, n. 2, p. 65–83 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>. Acesso em: 22 dez. 2025.
- [40] TOUR, J. M. Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. **Chemistry of Materials**, Washington, D.C., v. 26, n. 1, p. 163–171 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm402179h>. Acesso em: 28 out. 2025.
- [41] HUTAPEA, J. A. A.; MANIK, Y. G. O.; NDRURU, S. T. C. L.; HUANG, J.; GOEI, R.; TOK, A. I. Y.; SIBURIAN, R. Comprehensive Review of Graphene Synthesis Techniques: Advancements, Challenges, and Future Directions. **Micro**, Basel, v. 5, n. 3, p. 1–32 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/micro5030040>. Acesso em: 06 jan. 2026.
- [42] YANG, S.; LOHE, M. R.; MÜLLEN, K.; FENG, X. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 29, p. 6213–6221 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>. Acesso em: 16 nov. 2025.
- [43] ZHANG, Z.; FRASER, A.; YE, S.; MERLE, G.; BARRALET, J. Top-down bottom-up graphene synthesis. **Nano Futures**, Bristol, v. 3, n. 4, p. 042003 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab4eff>. Acesso em: 25 dez. 2025.
- [44] BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions**, Londres, v. 149, p. 249–259 1895. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>. Acesso em: 11 out. 2025.
- [45] SUN, L. Structure and synthesis of graphene oxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Pequim, v. 27, n. 10, p. 2251–2260 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>. Acesso em: 13 jan. 2026.
- [46] ULRICH, H.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, Berlim, v. 72, n. 4, p. 754–771 1939. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>. Acesso

em: 02 nov. 2025.

- [47] RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, Viena, v. 76, p. 381–417 1947. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00898987>. Acesso em: 15 dez. 2025.
- [48] SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, Leipzig, v. 236, n. 369(3–6), p. 327–340 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>. Acesso em: 24 out. 2025.
- [49] HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 287, n. 1–2, p. 53–56 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4). Acesso em: 29 jan. 2026.
- [50] YANG, Y.; HAN, C.; JIANG, B.; IOCOZZIA, J.; HE, C.; SHI, D.; JIANG, T.; LIN, Z. Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. **Materials Science and Engineering R: Reports**, Amsterdã, v. 102, p. 1–72 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.003>. Acesso em: 20 nov. 2025.
- [51] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 80, n. 6, p. 1339 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>. Acesso em: 09 dez. 2025.
- [52] STAUDENMAIER, L. Method for the preparation of the graphite acid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 31, n. 2, p. 1481–1487 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>. Acesso em: 07 out. 2025.
- [53] MCALLISTER, M. J.; LI, J.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, O. M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD, R. K.; AKSAY, I. A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**, Washington, D.C., v. 19, n. 4, p. 4396–4404 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm0630800>. Acesso em: 23 jan. 2026.
- [54] AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 405, p. 127018 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>. Acesso em: 05 nov. 2025.
- [55] SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdã, v. 204, p. 1–7 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>. Acesso em: 18 dez. 2025.
- [56] TAI, X. H.; CHOOK, S. W.; LAI, C. W.; LEE, K. M.; YANG, T. C. K.; CHONG, S.; JUAN, J. C. Effective photoreduction of graphene oxide for photodegradation of volatile organic compounds. **RSC Advances**, Cambridge, v. 9, n. 31, p. 18076–18086 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ra01209e>. Acesso em: 14 set. 2025.

- [57] HUNG, Y. F.; CHENG, C.; HUANG, C. K.; YANG, C. R. A facile method for batch preparation of electrochemically reduced graphene oxide. **Nanomaterials**, Basileia, v. 9, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano9030376>. Acesso em: 03 out. 2025.
- [58] JAKHAR, R.; YAP, J. E.; JOSHI, R. Microwave reduction of graphene oxide. **Carbon**, Oxford, v. 170, p. 277–293 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.034>. Acesso em: 22 nov. 2025.
- [59] YUAN, B.; BAO, C.; QIAN, X.; WEN, P.; XING, W.; SONG, L.; HU, Y. A facile approach to prepare graphene via solvothermal reduction of graphite oxide. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 55, p. 48–52 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.016>. Acesso em: 08 jan. 2026.
- [60] BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 23, n. 9, p. 1089–1115 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201003753>. Acesso em: 17 set. 2025.
- [61] EL-BAHY, Z. M.; ALMASOUD, N.; ALI, M.; ALOMAR, T. S.; AL-WALLAN, A. A.; TAHIR, H. M. A novel DyCoO₃@rGO nanocomposite electrode material for hybrid supercapacitor devices. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 1010, p. 178091 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178091>. Acesso em: 29 dez. 2025.
- [62] EJAZ, Y.; ALOTAIBI, B. M.; ALROWAILY, A. W.; ALYOUSEF, H. A.; SOMAILY, H. H.; AMAN, S. Development of cost-efficient BaMnO₃/rGO nanocomposite as electrode for energy storage applications in supercapacitor. **Ceramics International**, Oxford, v. 50, n. 15, p. 27508–27519 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.050>. Acesso em: 05 nov. 2025.
- [63] KUMAR, R.; SHARMA, R.; DIKSHA; SHARMA, A. L.; SINGH, R. K.; SINGH, D. Microwave-assisted facile synthesis of MnO₂-rGO nanocomposite as electrochemical sensor for the detection of mercury and lead (II) ions. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 155, p. 112299 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112299>. Acesso em: 11 out. 2025.
- [64] RAJPUROHIT, N. A.; AGRAWAL, H.; BHAKAR, K.; PANCHAL, K.; KUMAR, D. A stable and efficient electrochemical sensor for hydroquinone and catechol detection in real-world water samples using mesoporous CaM@rGO nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 420, p. 136481 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136481>. Acesso em: 19 jan. 2026.
- [65] AVILA, Y.; ACEVEDO-PENÑA, P.; REGUERA, L.; REGUERA, E. Recent progress in transition metal hexacyanometallates: From structure to properties and functionality. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 453, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214274>. Acesso em: 02 set. 2025.
- [66] YI, H.; QIN, R.; DING, S.; WANG, Y.; LI, S.; ZHAO, Q.; PAN, F. Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 31, n. 6, p. 2006970 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202006970>. Acesso em: 15 dez. 2025.

- [67] SONODA, A.; NIHEI, M.; SHINKAWA, N.; KAKIZAKI, E.; YUKAWA, N. Perls' Prussian blue staining and chemistry of Prussian blue and Turnbull blue. **Forensic Science International: Synergy**, Amsterdã, v. 11, p. 100627 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2025.100627>. Acesso em: 24 out. 2025.
- [68] WU, X.; SHAO, M.; WU, C.; QIAN, J.; CAO, Y.; AI, X.; YANG, H. Low Defect FeFe(CN)₆ Framework as Stable Host Material for High Performance Li-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, D.C., v. 8, n. 36, p. 23706–23712 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06880>. Acesso em: 08 nov. 2025.
- [69] SHEN, L.; JIANG, Y.; LIU, Y.; MA, J.; SUN, T.; ZHU, N. High-stability monoclinic nickel hexacyanoferrate cathode materials for ultrafast aqueous sodium ion battery. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 388, p. 124228 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124228>. Acesso em: 12 jan. 2026.
- [70] ZHU, K.; LI, Z.; JIN, T.; JIAO, L. Low defects potassium cobalt hexacyanoferrate as a superior cathode for aqueous potassium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 8, n. 40, p. 21103–21109 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0TA06979E>. Acesso em: 26 set. 2025.
- [71] LI, X.; WU, A.; GAO, C.; LI, Z.; LEE, S. W. Copper hexacyanoferrate as a long-life cathode for aqueous aluminum ion batteries. **Materials Today Energy**, Amsterdã, v. 31, p. 101205 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101205>. Acesso em: 05 out. 2025.
- [72] 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**, São Paulo, v. 31, n. 9, p. 1787–1795 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200064>. Acesso em: 19 nov. 2025.
- [73] WANG, X.; LIU, N.; ZHENG, M.; ZHAO, X.; LIU, J.; WANG, L. Valence switching of bismuth in ferricyanide as cathode materials for sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, Amsterdã, v. 625, n. October 2024, p. 235666 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235666>. Acesso em: 03 dez. 2025.
- [74] SILVA, S. C.; HOANG, D.; JUNG, M. S.; SUI, Y.; POLLARD, B. A.; JENSEN, R.; MURATLI, J. M.; YOUNG, C. N.; NOSSOL, E.; JI, X. Hosting of Chlorine Species Promotes Performance of Vanadium Hexacyanoferrate as a Cathode for Aqueous Zinc Metal Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, D.C., v. 8, n. 2, p. 830–837 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02280>. Acesso em: 22 jan. 2026.
- [75] DONG, J. X.; LI, N. B.; LUO, H. Q. The formation of zirconium hexacyanoferrate(ii) nanoparticles and their application in the highly sensitive determination of dopamine based on enhanced resonance Rayleigh scattering. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 5, n. 20, p. 5541–5548 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3AY41055B>. Acesso em: 09 set. 2025.
- [76] BASTER, D.; OVEISI, E.; METTRAUX, P.; AGRAWAL, S.; GIRAULT, H. H.

Sodium chromium hexacyanoferrate as a potential cathode material for aqueous sodium-ion batteries. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 97, p. 14633–14636 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9CC06350A>. Acesso em: 18 out. 2025.

- [77] MA, F.; LI, Q.; WANG, T.; ZHANG, H.; WU, G. Energy storage materials derived from Prussian blue analogues. **Science Bulletin**, Beijing, v. 62, n. 5, p. 358–368 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.030>. Acesso em: 30 nov. 2025.
- [78] BORGES, P. H. S.; CATTO, A. C.; LONGO, E.; NOSSOL, E. Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/ruthenium oxide hexacyanoferrate nanocomposite film and its application for ranitidine detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdã, v. 878, p. 114558 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114558>. Acesso em: 14 dez. 2025.
- [79] KALINKE, C.; DE OLIVEIRA, P. R.; MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Nanostructures of Prussian blue supported on activated biochar for the development of a glucose biosensor. **Talanta**, Amsterdã, v. 274, p. 126042 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126042>. Acesso em: 27 jan. 2026.
- [80] LI, P.; HUANG, H.; YANG, Z.; ZHENG, R.; JIA, C. Facile fabrication of Prussian blue films via in-situ growth for multicolor electrochromic applications. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 519, p. 165524 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165524>. Acesso em: 11 set. 2025.
- [81] SREENIVASULU, M.; SHETTI, R. S.; MATHI, S.; SHETTI, N. P. Highly efficient Cu-Fe containing prussian blue analogs (PBAs) for excellent electrocatalytic activity towards overall water splitting. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 492, p. 144340 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144340>. Acesso em: 21 out. 2025.
- [82] FAYAZ, M.; LAI, W.; LI, J.; CHEN, W.; LUO, X.; WANG, Z.; CHEN, Y.; LI, D.; ABBAS, S. M.; CHEN, Y. Prussian blue analogues and their derived materials for electrochemical energy storage: Promises and Challenges. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 170, p. 112593 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112593>. Acesso em: 04 nov. 2025.
- [83] DE MATOS, P. A.; DE OLIVEIRA, H. C. N.; DA SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E.; TSUBONE, T. M. Metal hexacyanoferrates in photodynamic and photothermal therapies. **Biophysical Reviews**, Berlin, v. 17, n. 2, p. 561–577 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12551-025-01287-w>. Acesso em: 08 dez. 2025.
- [84] LI, W. J.; HAN, C.; CHENG, G.; CHOU, S. L.; LIU, H. K.; DOU, S. X. Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. **Small**, Weinheim, v. 15, n. 32, p. 1–21 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201900470>. Acesso em: 15 jan. 2026.
- [85] DU, G.; PANG, H. Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries. **Energy Storage Materials**, Amsterdã, v. 36, p. 387–408 2021.

Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.01.006>. Acesso em: 23 set. 2025.

- [86] BAUMGART, S.; SOTOUDEH, M.; CASTELLI, I. E.; GROSS, A. Improved calculation framework for Prussian Blue analogues as a battery material. **EES Batteries**, Cambridge, v. 2, p. 220–237 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d5eb00211g>. Acesso em: 09 out. 2025.
- [87] QIAN, J.; WU, C.; CAO, Y.; MA, Z.; HUANG, Y.; AI, X.; YANG, H. Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 8, n. 17, p. 1702619 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702619>. Acesso em: 13 nov. 2025.
- [88] SUN, Y.; XU, Z.; XU, X.; NIE, Y.; TU, J.; ZHOU, A.; ZHANG, J.; QIU, L.; CHEN, F.; XIE, J.; ZHU, T.; ZHAO, X. Low-cost and long-life Zn/Prussian blue battery using a water-in-ethanol electrolyte with a normal salt concentration. **Energy Storage Materials**, Amsterdã, v. 48, p. 192–204 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.023>. Acesso em: 22 dez. 2025.
- [89] AHMED, M.; SOOMRO, I. A.; CHAND, K.; YANG, Y. Prussian blue nanoparticles: Synthesis and experimental evaluation as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Clean Energy Science and Technology**, Cingapura, v. 2, n. 3, p. 1–14 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.18686/cest.v2i3.121>. Acesso em: 02 jan. 2026.
- [90] CHUL LIM, H.; CHO, Y.; HAN, D.; HYUN KIM, T. Enhancing electrocatalytic performance and Stability: A novel Prussian Blue-Graphene quantum dot nanoarchitecture for H₂O₂ reduction. **Applied Surface Science**, v. 646, p. 158920 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158920>. Acesso em: 05 set. 2025.
- [91] ZHU, J.; WANG, L.; XU, S.; PENG, L.; GAO, Z.; LIU, S.; XI, S.; MA, S.; CAI, W. A high-performance wearable microneedle sensor based on a prussian blue-carbon nanotube composite electrode for the detection of hydrogen peroxide and glucose. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdã, v. 419, p. 136436 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136436>. Acesso em: 16 out. 2025.
- [92] WANG, W.; GANG, Y.; PENG, J.; HU, Z.; YAN, Z.; LAI, W.; ZHU, Y.; APPADOO, D.; YE, M.; CAO, Y.; GU, Q. F.; LIU, H. K.; DOU, S. X.; CHOU, S. L. Effect of Eliminating Water in Prussian Blue Cathode for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 32, n. 25, p. 2111727 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202111727>. Acesso em: 27 nov. 2025.
- [93] GE, L.; SONG, Y.; NIU, P.; LI, B.; ZHOU, L.; FENG, W.; MA, C.; LI, X.; KONG, D.; YAN, Z.; XUE, Q.; CUI, Y.; XING, W. Elaborating the Crystal Water of Prussian Blue for Outstanding Performance of Sodium Ion Batteries. **ACS Nano**, Washington, D.C., v. 18, n. 4, p. 3542–3552 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c11169>. Acesso em: 11 dez. 2025.
- [94] UD DIN, M. A.; LI, C.; ZHANG, L.; HAN, C.; LI, B. Recent progress and challenges on the bismuth-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries. **Materials Today Physics**, Amsterdã, v. 21, p. 100486 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100486>. Acesso em: 20 jan. 2026.

- [95] LIANG, X.; XIANG, B.; ZOU, X.; CHEN, F.; HAO, J.; HU, Q.; LI, W. Construction of three-dimensional ordered structure of crystalline bismuth for long life aqueous nickel-bismuth batteries. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 515, p. 145977 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145977>. Acesso em: 19 set. 2025.
- [96] DAI, X.-J.; NIU, X.-X.; FU, W.-Q.; ZHENG, D.; LIU, W.-X.; SHI, W.-H.; NAI, J.-W.; WU, F.-F.; CAO, X.-H. Bismuth-based materials for rechargeable aqueous batteries and water desalination. **Rare Metals**, Pequim, v. 41, n. 1, p. 287–303 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01853-7>. Acesso em: 31 out. 2025.
- [97] MULLICA, D. F.; HERBERT, O. P.; SAPPENFIELD, E. L. Synthesis, Spectroscopic Studies, and Crystal and Molecular Structure of Bismuth Hexacyanoferrate(III) Tetrahydrate, $\text{BiFe(CN)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 142, n. 1, p. 9–12 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80647-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80647-7). Acesso em: 10 nov. 2025.
- [98] ZHENG, J.; SHENG, Q.; LI, L.; SHEN, Y. Bismuth hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrodes prepared by electrochemical deposition and its electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 611, n. 1, p. 155–161 2007. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.08.013>. Acesso em: 17 dez. 2025.
- [99] FENG, L.-D.; SHEN, J.-M.; LI, X.-H.; ZHU, J.-J. Electrochemical Controllable Synthesis of Bismuth Hexacyanoferrate(II) Nanoplates and Its Application in Electrocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, D.C., v. 112, n. 20, p. 7617–7623 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp801129c>. Acesso em: 07 jan. 2026.
- [100] CHEN, T.; JIN, G.-P.; XU, Z.; LV, X.-Y.; SUN, M.; TIAN, J.-J. Improving generation of H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$ at bismuth hexacyanoferrate/graphene/carbon fibers-based gas diffusion electrode for degradation of dye wastewaters in photo-electro-Fenton process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 19, n. 8, p. 7941–7950 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03533-6>. Acesso em: 12 set. 2025.
- [101] GONÇALVES, J. M.; SILVA, M. N. T.; NAIK, K. K.; MARTINS, P. R.; ROCHA, D. P.; NOSSOL, E.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; ROUT, C. S. Multifunctional spinel MnCo_2O_4 based materials for energy storage and conversion: a review on emerging trends, recent developments and future perspectives. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 9, n. 6, p. 3095–3124 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ta11129e>. Acesso em: 22 out. 2025.
- [102] WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 41, n. 2, p. 797–828 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>. Acesso em: 06 nov. 2025.
- [103] BAO, W.; SHEN, H.; WANG, R.; QIAN, C.; CUI, D.; XIA, J.; LIU, H.; GUO, C.; YU,

- F.; LI, J.; SUN, K. Photo-assisted rechargeable batteries: principles, performance, and development. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 11, n. 35, p. 18605–18625 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d3ta03974a>. Acesso em: 26 dez. 2025.
- [104] KORDESCH, K.; TAUCHER-MAUTNER, W. *In: History | Primary Batteries*. In: GARCHE, J. (ed.). **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Amsterdã, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00003-4>. Acesso em: 13 jan. 2026.
- [105] LI, M.; LU, J.; CHEN, Z.; AMINE, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 30, n. 33, p. 1800561 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>. Acesso em: 08 set. 2025.
- [106] REDDY, M. V.; MAUGER, A.; JULIEN, C. M.; PAOLELLA, A.; ZAGHIB, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. **Materials**, Basel, v. 13, n. 8, p. 1–9 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13081884>. Acesso em: 14 out. 2025.
- [107] YABUUCHI, N.; KUBOTA, K.; MOUAD, D.; KOMABA, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. **Chemical Reviews**, Washington, D.C., v. 114, n. 23, p. 11636–11682 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500192f>. Acesso em: 18 nov. 2025.
- [108] HEMAVATHI, S.; SRIRAMA, S.; PRAKASH, A. S. Present and Future Generation of Secondary Batteries: A Review. **ChemBioEng Reviews**, Weinheim, v. 10, n. 6, p. 1123–1145 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cben.202200040>. Acesso em: 05 dez. 2025.
- [109] ZHANG, J. C.; LIU, Z. D.; ZENG, C. H.; LUO, J. W.; DENG, Y. DA; CUI, X. Y.; CHEN, Y. N. High-voltage LiCoO₂ cathodes for high-energy-density lithium-ion battery. **Rare Metals**, Pequim, v. 41, n. 12, p. 3946–3956 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02070-6>. Acesso em: 26 jan. 2026.
- [110] KO, G.; JEONG, S.; PARK, S.; LEE, J.; KIM, S.; SHIN, Y.; KIM, W.; KWON, K. Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, Amsterdã, v. 60, p. 102840 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102840>. Acesso em: 29 set. 2025.
- [111] GORSCH, J.; SCHNEIDERS, J.; FRIEGES, M.; KISSELER, N.; KLOHS, D.; HEIMES, H.; KAMPKER, A.; MUÑOZ CASTRO, M.; SIEBECKE, E. Contrasting a BYD Blade prismatic cell and Tesla 4680 cylindrical cell with a teardown analysis of design and performance. **Cell Reports Physical Science**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. 102453 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2025.102453>. Acesso em: 07 out. 2025.
- [112] JAVAID, A.; KHALID, H. A.; ABBAS KAZMI, S. A.; ALI, G. Analysis of lithium diffusion and overpotential in lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium ion cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 952, n. December 2023, p. 117991 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117991>. Acesso em: 25 nov. 2025.

- [113] ŞEN, M.; ÖZCAN, M.; EKER, Y. R. A review on the lithium-ion battery problems used in electric vehicles. **Next Sustainability**, Amsterdã, v. 3, p. 100036 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100036>. Acesso em: 19 dez. 2025.
- [114] WANG, Y.; LIU, D.; SUN, M.; LIU, J. Recent progress in electrode materials for aqueous sodium and potassium ion batteries. **Materials Chemistry Frontiers**, Cambridge, v. 5, n. 20, p. 7384–7402 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1qm01011e>. Acesso em: 09 jan. 2026.
- [115] ZHU, K.; LI, Z.; SUN, Z.; LIU, P.; JIN, T.; CHEN, X.; LI, H.; LU, W.; JIAO, L. Inorganic Electrolyte for Low-Temperature Aqueous Sodium Ion Batteries. **Small**, Weinheim, v. 18, n. 14, p. 1–8 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.202107662>. Acesso em: 16 set. 2025.
- [116] ZENG, G.; ALI, U.; SUN, M.; ZHANG, Y.; FU, L.; LI, Y.; HAO, Y.; LIU, B.; WANG, C. Intercalation pseudocapacitance mechanism realizes high-performance cathode for aqueous potassium ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 653, p. 46–55 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.061>. Acesso em: 28 out. 2025.
- [117] LIU, Y.; ZHANG, B. H.; XIAO, S. Y.; LIU, L. L.; WEN, Z. B.; WU, Y. P. A nanocomposite of MoO₃ coated with PPy as an anode material for aqueous sodium rechargeable batteries with excellent electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 116, p. 512–517 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.077>. Acesso em: 12 dez. 2025.
- [118] LU, Y.; GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Aqueous cathode for next-generation alkali-ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 133, n. 15, p. 5756–5759 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja201118f>. Acesso em: 12 dez. 2025.
- [119] PHOGAT, P.; DEY, S.; WAN, M. Comprehensive review of Sodium-Ion Batteries: Principles, Materials, Performance, Challenges, and future Perspectives. **Materials Science and Engineering: B**, Lausanne, v. 312, p. 117870 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117870>. Acesso em: 21 jan. 2026.
- [120] XIE, B.; SUN, B.; GAO, T.; MA, Y.; YIN, G.; ZUO, P. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdã, v. 460, p. 214478 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214478>. Acesso em: 04 set. 2025.
- [121] DENG, L.; QU, J.; NIU, X.; LIU, J.; ZHANG, J.; HONG, Y.; FENG, M.; WANG, J.; HU, M.; ZENG, L.; ZHANG, Q.; GUO, L.; ZHU, Y. Defect-free potassium manganese hexacyanoferrate cathode material for high-performance potassium-ion batteries. **Nature Communications**, Londres, v. 12, n. 1, p. 1–9 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22499-0>. Acesso em: 12 out. 2025.
- [122] PARK, S.; KIM, J.; YI, S. H.; CHUN, S. E. Coprecipitation Temperature Effects of Morphology-Controlled Nickel Hexacyanoferrate on the Electrochemical Performance in Aqueous Sodium-Ion Batteries. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 14, n. 4, p. 1082–

- 1093 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.202002339>. Acesso em: 14 nov. 2025.
- [123] ZHANG, Y.; WANG, Y.; LU, L.; SUN, C.; YU, D. Y. W. Vanadium hexacyanoferrate with two redox active sites as cathode material for aqueous Zn-ion batteries. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 484, p. 229263 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229263>. Acesso em: 23 dez. 2025.
- [124] LAMPRECHT, X.; MARZAK, P.; WIECZOREK, A.; THOMSEN, N.; KIM, J.; GARLYYEV, B.; LIANG, Y.; BANDARENKA, A. S.; YUN, J. High voltage and superior cyclability of indium hexacyanoferrate cathodes for aqueous Na-ion batteries enabled by superconcentrated NaClO₄ electrolytes. **Energy Advances**, Cambridge, v. 1, n. 9, p. 623–631 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d2ya00130f>. Acesso em: 30 jan. 2026.
- [125] XIANG, B.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; YAN, W.; XU, J.; WANG, J.; YU, H.; YAN, L.; ZHANG, L.; SHU, J. Common ion effect enhanced cobalt hexacyanoferrate for aqueous Na-ion battery. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 246, p. 1–7 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110241>. Acesso em: 22 set. 2025.
- [126] CHOI, Y. M.; KIM, J.; LI, L.; CHUN, S. E. Enhanced lifespan and rate capability of cobalt hexacyanoferrate in aqueous Na-ion batteries owing to particle size reduction. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 556, p. 232407 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232407>. Acesso em: 19 out. 2025.
- [127] XUE, Y.; ZHOU, H.; JI, Z.; SHEN, X.; CAO, J.; PU, J.; KONG, L.; YUAN, A. In-situ coupling of N-doped carbon dots with manganese hexacyanoferrate as a cathode material for aqueous zinc-ion batteries. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 633, p. 157580 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157580>. Acesso em: 11 nov. 2025.
- [128] LI, Y.; LIU, C.; ZHANG, W.; FU, J.; FENG, Y.; GONG, W.; LI, Q. Open-framework indium hexacyanoferrate for high-voltage and coaxially-fibrous aqueous K//Zn battery. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 497, p. 154392 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154392>. Acesso em: 09 dez. 2025.
- [129] RAJESH, R.; KUMAR, A. S. Electrochemical Deposition of Zn–Ni Hexacyanoferrate on Spherical Glassy Carbon for a High-Voltage Aqueous Sodium–Zinc Ion Hybrid Battery. **Advanced Sustainable Systems**, Weinheim, v. 00859, p. 1–17 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adsu.202500859>. Acesso em: 16 jan. 2026.
- [130] THUY, V. VAN; SON, N. T.; HA, V. H.; DUONG, L. X.; THU, T. V. Sodium-rich nickel-cobalt hexacyanoferrates for enhanced energy storage performance in aqueous electrolytes. **New Journal of Chemistry**, Montpellier, v. 49, n. 13, p. 5545–5554 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d4nj04067h>. Acesso em: 07 set. 2025.
- [131] LI, J.; GUO, X.; LI, C.; ZHOU, Y.; CHEN, Y.; HE, P.; TANG, Y.; LIU, X.; ZHU, C.; JIANG, N.; DENG, W.; LI, R. Synergistic Coating-Replenishment Engineering Stabilizes Prussian Blue Analogues Cathodes for Long-Life Aqueous K-Ion Batteries.

- Small**, Weinheim, v. 07130, n. 21, p. 1–12 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.202507130>. Acesso em: 26 out. 2025.
- [132] NIRAGATTI, S. C. R.; MADHUKAR, S. T. V.; BODICHERLA, N.; KIM, J.; YOO, K. Structural stability and dendrite suppression in vanadium hexacyanoferrate based zinc ion batteries enabled by dual salt electrolyte. **Journal of Energy Storage**, Amsterdã, v. 140, n. PA, p. 118817 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.118817>. Acesso em: 21 nov. 2025.
- [133] CU, X.; LV, W.; LIU, X.; YUAN, G.; ZHU, Y.; BAI, J.; WANG, B.; WANG, G. Machine Learning-Guided Construction of Cobalt Hexacyanoferrate Space-Confined in Hollow Carbon with Yolk–Shell Structure for Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, D.C., v. 17, n. 36, p. 50842–50855 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5c09798>. Acesso em: 16 dez. 2025.
- [134] SAYEED, K.; SADHANALA, A.; YELAMAGGAD, C. V.; PANDEY, K. Inceptive high-performance flexible aqueous aluminum-ion batteries derived from pre-intercalated copper hexacyanoferrate cathode. **Journal of Energy Storage**, Amsterdã, v. 132, n. PC, p. 117881 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117881>. Acesso em: 06 jan. 2026.
- [135] WANG, J.; ZHANG, P.; WANG, J.; HUANG, G.; WANG, J.; PAN, F. Improving Electrochemical Performance of Cobalt Hexacyanoferrate as Magnesium Ion Battery Cathode Material by Nickel Doping. **Batteries**, Basel, v. 11, n. 6, p. 1–14 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/batteries11060213>. Acesso em: 15 set. 2025.
- [136] HUSMANN, S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 192, p. 782–790 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.074>. Acesso em: 02 out. 2025.
- [137] SILVA, S. C.; CARDOSO, R. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A.; NOSSOL, E. Reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/prussian blue nanocomposites for amperometric detection of strong oxidants. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 250, p. 123011 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123011>. Acesso em: 17 nov. 2025.
- [138] SAKTHINATHAN, S.; MEENAKSHI, G. A.; VINOTHINI, S.; YU, C.; CHEN, C.; CHIU, T.; VITTAYAKORN, N. A Review of Thin-Film Growth , Properties , Applications , and Future Prospects. **Processes**, Basel, v. 13, n. 2, p. 587 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr13020587>. Acesso em: 28 dez. 2025.
- [139] ZARBIN, A. J. G. Liquid-liquid interfaces: A unique and advantageous environment to prepare and process thin films of complex materials. **Materials Horizons**, Londres, v. 8, n. 5, p. 1409–1432 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0mh01676d>. Acesso em: 23 jan. 2026.
- [140] SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and

- processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, Washington, D.C., v. 22, n. 18, p. 5222–5234 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm1012153>. Acesso em: 10 set. 2025.
- [141] NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G. Nickel hexacyanoferrate/graphene thin film: a candidate for the cathode in aqueous metal-ion batteries. **New Journal of Chemistry**, Montpellier, v. 46, n. 23, p. 11118–11127 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D2NJ02166H>. Acesso em: 15 out. 2025.
- [142] SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. Copper and nickel hexacyanoferrates / carbon nanotube nanocomposites thin films as high-performance light cathode materials for aqueous sodium-ion batteries. **Diamond & Related Materials**, Lausanne, v. 149, p. 111595 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111595>. Acesso em: 07 nov. 2025.
- [143] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G.; DRYFE, R. A. W. High-performance aqueous rechargeable potassium batteries prepared via interfacial synthesis of a Prussian blue-carbon nanotube composite. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 349, p. 136243 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136243>. Acesso em: 21 dez. 2025.
- [144] NAKAMOTO, K. *In: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. In: **Handbook of Vibrational Spectroscopy**, Chichester: John Wiley & Sons, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>. Acesso em: 14 jan. 2026.
- [145] 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**, Nova York, v. 58, n. 7, p. 2993–3024 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>. Acesso em: 25 set. 2025.
- [146] PEARSON, R. G. Acids and Bases: Hard acids prefer to associate with hard bases, and soft acids prefer to associate with soft bases. **Science**, Washington, D.C., v. 151, n. 3707, p. 172–177 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.151.3707.172>. Acesso em: 08 out. 2025.
- [147] GERBER, S. J.; ERASMUS, E. Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdã, v. 203, p. 73–81 2018. Disponível em: <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.029>. Acesso em: 28 nov. 2025.
- [148] ROY, D.; KANOJIA, S.; MUKHOPADHYAY, K.; ESWARA PRASAD, N. Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: principles and case studies. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, v. 44, n. 1, p. 31 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02327-9>. Acesso em: 02 dez. 2025.
- [149] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, Londres, v. 8, n. 4, p. 235–246 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>. Acesso em: 11 jan. 2026.

- [150] MADITO, M. Raman Spectroscopy of Electrochemically Exfoliated Graphene: Defect Evolution, Doping Effects, and Interpretive Frameworks. **Materials Advances**, Londres, v. 7, n. 3, p. 1345–1356 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d5ma01009h>. Acesso em: 18 set. 2025.
- [151] BORGES, P. H. S.; GONÇALVES, J. M.; NOSSOL, E. Electrochemical Nicotine Sensing in Industrial and Handmade Cigarettes Mediated by a Reduced Graphene Oxide/Silver–Copper–Hexacyanoferrate Optimized Composite. **Analysis and Sensing**, Weinheim, v. 5, n. 5, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anse.202500009>. Acesso em: 30 out. 2025.
- [152] STEPHANIE, R. Cyclic voltammetry for characterizing energy storage materials. **Nature Reviews Clean Technology**, Londres, v. 1, n. 112, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s44359-025-00024-6>. Acesso em: 12 nov. 2025.
- [153] NARAYANAN, S. S.; SCHOLZ, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferrates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 11, n. 7, p. 465–469 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199906\)11:7<465::AID-ELAN465>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199906)11:7<465::AID-ELAN465>3.0.CO;2-%23). Acesso em: 18 dez. 2025.
- [154] LAMPRECHT, X.; SPECK, F.; MARZAK, P.; CHEREVKO, S.; BANDARENKA, A. S. Electrolyte Effects on the Stabilization of Prussian Blue Analogue Electrodes in Aqueous Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, D.C., v. 14, n. 2, p. 3515–3525 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c21219>. Acesso em: 28 jan. 2026.
- [155] LI, Z. T.; TANG, Y. H.; ZHOU, K. L.; WANG, H.; YAN, H. Improving electrochromic cycle life of Prussian blue by acid addition to the electrolyte. **Materials**, Basileia, v. 12, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12010028>. Acesso em: 03 set. 2025.
- [156] PHADKE, S.; MYSYK, R.; ANOUTI, M. Effect of cation (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes. **Journal of Energy Chemistry**, Pequim, v. 40, p. 31–38 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.025>. Acesso em: 20 out. 2025.
- [157] BELDING, S. R.; COMPTON, R. G. Cyclic voltammetry in the absence of excess supporting electrolyte: The effect of analyte charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdã, v. 683, p. 1–13 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.07.023>. Acesso em: 24 nov. 2025.
- [158] TOYODA, Y.; KATOH, N.; KUWABARA, K. Dependence of redox characteristics in Prussian blue-modified electrode on pH of electrolytic solution. **Materials Science and Engineering: B**, Amsterdã, v. 108, n. 3, p. 271–277 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.01.008>. Acesso em: 10 dez. 2025.
- [159] ARIYOSHI, K.; MATSUMOTO, K. Effect of Cations on the Electrochemical Properties of Insertion Reactions Using Prussian Blue Analogues. **The Journal Of Physical Chemistry C**, Washington, D.C., v. 127, n. 31, p. 15114–15121 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03838>. Acesso em: 05 jan. 2026.

- [160] CHEN, L.; SUN, W.; XU, K.; DONG, Q.; ZHENG, L.; WANG, J.; LU, D.; SHEN, Y.; ZHANG, J.; FU, F.; KONG, H.; QIN, J.; CHEN, H. How Prussian Blue Analogues Can Be Stable in Concentrated Aqueous Electrolytes. **ACS Energy Letters**, Washington, D.C., v. 7, n. 5, p. 1672–1678 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c00292>. Acesso em: 21 set. 2025.
- [161] LE PHAM, P. N.; WERNERT, R.; CAHU, M.; SOUGRATI, M. T.; AQUILANTI, G.; JOHANSSON, P.; MONCONDUIT, L.; STIEVANO, L. Prussian blue analogues for potassium-ion batteries: insights into the electrochemical mechanisms. **Journal of Materials Chemistry A**, Londres, v. 11, n. 6, p. 3091–3104 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d2ta08439b>. Acesso em: 13 out. 2025.
- [162] WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors ? **Chemical Reviews**, Washington, D.C., v. 104, p. 4245–4270 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>. Acesso em: 02 nov. 2025.
- [163] SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, Londres, v. 7, p. 845–854 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat2297>. Acesso em: 13 dez. 2025.
- [164] CONWAY, B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. **Springer**, Nova York, p. 698 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>. Acesso em: 18 jan. 2026.
- [165] AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, Londres, v. 7, p. 1597–1614 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>. Acesso em: 13 set. 2025.
- [166] SCHOETZ, T.; GORDON, L. W.; IVANOV, S.; BUND, A.; MANDLER, D.; MESSINGER, R. J. Disentangling faradaic , pseudocapacitive , and capacitive charge storage : A tutorial for the characterization of batteries , supercapacitors , and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 412, p. 140072 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072>. Acesso em: 27 out. 2025.
- [167] POLETAYEV, A. D.; COGSWELL, D. A.; CSERNICA, P. M.; MEFFORD, J. T.; FRAGGEDAKIS, D.; TONEY, M. F.; BAZANT, M. Z.; LINDENBERG, A. M. Electrochemical ion insertion from the atomic to the device scale. **Nature Reviews Materials**, Londres, v. 6, p. 847–867 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00314-y>. Acesso em: 16 nov. 2025.
- [168] LI, M.; MAISURADZE, M.; MULLALI, A.; CARLOMAGNO, I.; AQUILANTI, G.; PLAISIER, J. R.; GIORGETTI, M. Structural Evolution of Manganese Prussian Blue Analogue in Aqueous ZnSO₄ Electrolyte. **Small**, Weinheim, v. 20, n. 51, p. 1–10 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.202404584>. Acesso em: 30 dez. 2025.
- [169] HUANG, B.; SHAO, Y.; LIU, Y.; LU, Z.; LU, X.; LIAO, S. Improving Potassium-Ion Batteries by Optimizing the Composition of Prussian Blue Cathode. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, D.C., v. 2, n. 9, p. 6528–6535 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01097>. Acesso em: 29 jan. 2026.

- [170] PANT, H.; CHENNAMSETTY, D. K.; SRAVANI, B.; LOKA, S. S.; VADALI, V. S. S. Noble-metal-free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: Efficient Oxygen Reduction Reaction by NiO/Reduced Graphene Oxide Composite Synthesized Using Molecular Level Mixing. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, D.C., v. 8, n. 3, p. 1629–1635 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02764>. Acesso em: 28 set. 2025.
- [171] ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, D.C., v. 104, n. 18, p. 4767–4772 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00382a006>. Acesso em: 06 out. 2025.
- [172] XU, C.; YANG, Z.; ZHANG, X.; XIA, M.; YAN, H.; LI, J.; YU, H.; ZHANG, L.; SHU, J. In: Prussian Blue Analogues in Aqueous Batteries and Desalination Batteries. **Nano-Micro Letters**, Xangai, v. 13, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00700-9>. Acesso em: 20 nov. 2025.
- [173] ZHANG, X.; JIANG, J.; CHEN, Y.; CHENG, K.; YANG, F.; YAN, J.; ZHU, K.; YE, K. A flexible and high voltage symmetric supercapacitor based on hybrid conformation of cobalt hexacyanoferrate / reduced graphene oxide hydrogels. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 335, p. 321–329 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.158>. Acesso em: 04 dez. 2025.
- [174] ZHOU, Q.; WEI, T.; LIU, Z.; ZHANG, L.; YUAN, B. Nickel hexacyanoferrate on graphene sheets for high-performance asymmetric supercapacitors in neutral aqueous electrolyte. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 303, p. 40–48 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.070>. Acesso em: 12 jan. 2026.
- [175] SAMYN, L. M.; LESSA, T. S.; BABU, R. S. High-performance flexible supercapacitors based on potassium nickel(II) hexacyanoferrates(III) nanoparticles on carbon cloth as an electrode material. **Materials Advances**, Londres, v. 4, p. 3654–3661 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d3ma00219e>. Acesso em: 01 set. 2025.
- [176] WANG, J.-G.; REN, L.; HOU, Z.; SHAO, M. Flexible reduced graphene oxide/prussian blue films for hybrid supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 397, p. 125521 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125521>. Acesso em: 26 nov. 2025.
- [177] MOAZEEN, L.; AL MASSRI, A.; KELLAWI, H. Two comparative novel facile synthesis of Prussian blue/polyaniline bilayer films for supercapacitor electrode. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdã, v. 51, p. 104450 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104450>. Acesso em: 20 dez. 2025.
- [178] PAULITSCH, B.; YUN, J.; BANDARENKA, A. S. Electrodeposited Na₂VO_x[Fe(CN)₆] films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, D.C., v. 9, n. 9, p. 8107–8112 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15666>. Acesso em: 02 jan. 2026.
- [179] ZHANG, P.; CAI, M.; WEI, Y.; ZHANG, J.; LI, K.; SILVA, S. R. P.; SHAO, G.; ZHANG, P. Photo-Assisted Rechargeable Metal Batteries: Principles, Progress, and

Perspectives. **Advanced Science**, Weinheim, v. 11, n. 30, p. 1–28 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.202402448>. Acesso em: 30 set. 2025.