

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

SAMUEL CARLOS SILVA

Dispositivos de armazenamento de energia aquosos utilizando nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos de zircônio e vanádio como catodo

Uberlândia
2025

SAMUEL CARLOS SILVA

Dispositivos de armazenamento de energia aquosos utilizando nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos de zircônio e vanádio como catodo

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

Uberlândia

2025



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 168, PPGQUI				
Data:	Vinte e seis de fevereiro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	13h30min	Hora de encerramento:	18:39 h
Matrícula do Discente:	12113QMI008				
Nome do Discente:	Samuel Carlos Silva				
Título do Trabalho:	“Dispositivos de armazenamento de energia aquosos utilizando nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos de zircônio e vanádio como catodo””				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Nanocompósitos Multifuncionais: Aplicação De Estruturas Carbonáceas E Azul Da Prússia Na Preparação De Baterias, Supercapacitores E Sensores”				
<u>ODS 7</u>	ODS 7: Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todoss.				

Reuniu-se, por webconferência, no [link: https://teams.microsoft.com/join/19%3ameeting_ZWQzN2JjOWEtMmQ3My00NWE1LTkyMDEtMjUwNDFIMzcwNWYz%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22b5fd40c0-d90d-4348-8474-18461fc9d26c%22%7d](https://teams.microsoft.com/join/19%3ameeting_ZWQzN2JjOWEtMmQ3My00NWE1LTkyMDEtMjUwNDFIMzcwNWYz%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22b5fd40c0-d90d-4348-8474-18461fc9d26c%22%7d), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Gustavo Von Poelhsitz** e **Elaine Kikuti**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Sergio Humberto Domingues**, da Universidade de São Paulo-USP; **Euzébio Skovroinski**, AG3 Desenvolvimento Industrial Ltda; e **Edson Nossol**, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o 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 **Gustavo Von Poehlsitz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2025, às 18:43, 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 **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2025, às 18:44, 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 26/02/2025, às 18:44, 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 **Euzébio Skovroinski, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 18:44, 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 **Sergio Humberto Domingues, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 18:44, 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 **6017376** e o código CRC **3A9C01AA**.

Referência: Processo nº 23117.001857/2025-00

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

S586
2025

Silva, Samuel Carlos, 1996-
Dispositivos de armazenamento de energia aquosos
utilizando nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos
de zircônio e vanádio como catodo [recurso eletrônico] /
Samuel Carlos Silva. - 2025.

Orientador: Edson Nossol.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.143>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2: Gizele

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

Dedico esse trabalho a meus pais, meu irmão e toda minha família, pelo eterno apoio e incentivo ao longo da jornada.

AGRADECIMENTOS

Um doutorado costuma durar 4 anos, então peço licença a todos os leitores para me estender um pouco, em tom informal, nesses agradecimentos. Existem muitas pessoas responsáveis pelo meu crescimento pessoal e desenvolvimento desse trabalho.

Gostaria de começar agradecendo ao meu pai, o Dr. Carlos Cezar da Silva. Lá em casa a gente não liga nem um pouco em usar esses títulos, mas significa muito estar na busca de atingir um pouco do que o senhor já conquistou. Seu infinito apoio ao longo da minha trajetória, principalmente quando comuniquei que buscava trilhar a nossa profissão, é a coisa mais importante nesses anos todos. Essa tese é tão sua quanto minha. Não é química orgânica, mas é legal também!

À minha mãe, famosa Dona Maria Madalena Miranda Silva, deixo minha gratidão mais profunda. Sei que deixei a senhora com o coração preocupado ao sair de casa com 17 anos, para me aventurar por outros estados e até países. A senhora nunca deixou de cuidar de mim, mesmo a muitos quilômetros de distância e com diversas decisões polêmicas da minha parte. Cada puxão de orelha sobre ir para aula de inglês em vez de ficar em casa assistindo Naruto no SBT, cada pamonha diretamente de Goiás, cada mensagem de boa noite e orações todos os dias, me mantém firme na minha jornada até aqui.

Me disseram que eu não falo isso para as pessoas quando conheço elas e sempre pega elas de surpresa. Meu irmão Rafael veio ao mundo dez minutos depois de mim. Desde então, temos sido companheiros de vida. Seja crescendo juntos, seja morando em Uberlândia juntos e enfrentando os desafios de melhorar como seres humanos. Embora com bastante briga e provocações, sempre encontramos o porto seguro da nossa casa, com muito jogo, anime e esportes. Todas as minhas conquistas passam por partilhar a vida com você, mesmo que a distância agora! Tenho máximo orgulho de você se tornar esse geógrafo, meteorologista, analista de dados e muito mais.

Embora muitas pessoas neguem isso, nasci em Viçosa, Minas Gerais. Boa parte da minha família mora lá e mesmo com minhas raras visitas, nunca deixaram de acreditar no meu potencial e apoiar nossa família de todas as formas possíveis. Seja Miranda de Viçosa ou Silva de Cajuri, estamos sempre juntos!

Esse parágrafo é dedicado ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Edson Nossol. O prof. Edson me conheceu com 18 anos, no segundo período do curso da Química Licenciatura, na disciplina de Química Geral II. Reza a lenda que ele me dava faltas toda vez que eu insistia em

usar minha camisa do Santos nas aulas do professor corinthiano. De lá até aqui se passaram quase 11 anos! Foi uma honra receber todas as oportunidades que um aluno poderia desejar para se desenvolver como químico na pesquisa e como profissional na vida, desde a Iniciação Científica até esse Doutorado. Tenho a mais profunda admiração pela sua ética de trabalho, amizade e parceria fora do laboratório. Participar do seu grupo de pesquisa catalisou meu crescimento profissional, pessoal e acadêmico de uma maneira que é difícil de descrever em palavras.

Não posso deixar de escrever esses agradecimentos sem mencionar a minha namorada Letícia. Tenho extremo orgulho e amor de concluir esse trabalho com todo o apoio e força que ela me concedeu. Foram infinitos momentos de carinho, cuidado, persistência e confiança no meu potencial. Se hoje me consideram “1000% melhor”, podem colocar o nome dela no topo da lista! Não existe quantidade de quilômetros que impeça essa mulher em atingir nossas conquistas.

Dedico esse trabalho também a minha amiga Hellen, que pude coorientar desde a IC e recentemente ver ela se tornar mestre em Química. Muito mais que apenas trabalho em laboratório, todos esses anos desenvolveram uma amizade profunda que me orientou de volta sobre a vida em si, mesmo com todos meus comportamentos estressantes e memes idiotas.

Ao meu grande amigo Adriano, que sempre teve toda paciência em entender meu jeito e sempre encontrou palavras de orientação e carinho pelo meu potencial, muito bem acompanhados com comida e cerveja por toda Uberlândia.

A minha amiga Yasmim, uma pessoa que me escuta e me acompanha desde o nosso primeiro congresso e por mais que seja difícil, sempre encontra paciência para os dilemas acadêmicos e da vida e de me ouvir falar besteiras em praticamente todos os momentos.

A minha amiga Letícia, que mesmo me considerando um jaguara daí, sempre encontrou tempo para me ajudar, reclamar da vida, carregar gaiola de Faraday e me dar conselhos agressivos nessa grata surpresa do doutorado que foi sua amizade.

Gostaria de agradecer a todos os membros do NANOSSOL. Murillo e Pedro, que agora são doutores, sempre me orientaram, guiaram na pesquisa e como exemplos de vida. Ao meu parceiro Diego, que está comigo nesse laboratório a quase 1 década, desde a Iniciação Científica. A minha lista se estende a Arlene, Michele, Deborah e Rodrigo, pessoas incríveis que sempre me aturaram e me ajudaram imensamente ao longo do meu trajeto. A todos os

alunos de Iniciação Científica que tive o prazer de ajudar em seus projetos: Samuel, Gabriel, Marcus, Laura, Geovana, João, obrigado pela paciência e todo aprendizado!

Esse parágrafo vai para as vozes da noite no meu Discord, o questionável “Dream Team”, que embarcam no lazer praticamente diário de se odiar jogando. Fernando, Rodrigo, os dois Palucci, Marcus, Pedrinho, nenhum de nós é bom igual a gente acha que é, mas sem essa luta, os dias teriam sido infinitamente mais chatos e insuportáveis. Não são amigos meus filhos, são colegas!

Gostaria de agradecer ao laboratório NUPE, nas pessoas dos professores Rodrigo e Eduardo e o Dr. Rafael Melo. Desde o meu mestrado, recebi apoio constante da porta ao lado para tudo que fosse necessário. O professor Rodrigo Munoz é um companheiro antigo de congressos e bons momentos, me ajudando em diversas oportunidades na busca da experiência nos EUA, com cartas de recomendação e conselhos.

Dedico esse trabalho também a todos os meus amigos de outros laboratórios e cursos nessa universidade: Thais, David, Diego, William, Caio, Lucas, Danilo, Douglas, Meiry Brenda, João, Ana Paula, Maria Eduarda e muito mais nomes que encheriam essas páginas. Seja me apoiando na minha jornada nos EUA como a Thais, seja com conversas nas mesinhas do IQ como diversos membros dessa lista, o apoio de vocês sempre foi essencial!

Meu doutorado não seria o mesmo sem minha experiência no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Xiulei “David” Ji da Oregon State University. Sou imensamente grato a confiança no meu trabalho e todas as condições dadas para atingir um novo nível como pesquisador. O aprendizado que recebi em seu grupo de pesquisa é algo que vou levar para a vida. Todos os alunos do laboratório foram extremamente amigáveis comigo, me ajudando a viver nos EUA. Sung-Jin, Yangzhao, Alexis, Yiming, Sam, Zac, Mingliang, Brenden, Rachel, Ada, sou extremamente grato. Especialmente, aos meus parceiros David Hoang e Min-soo, sem os quais eu não teria durado 1 mês em solo estrangeiro. Agradeço imensamente ao Jerry e a Judy pela moradia e amizade durante seis meses, incluindo todos meus parceiros de moradia, Ed e Tim, pelos incontáveis momentos de lazer e conversas juntos.

Agradeço imensamente a todos os professores e funcionários do PPGQUI-UFU, IQ-UFU e UFU, pelos ensinamentos concedidos e apoio ao longo dos anos. Todos que participaram direta ou indiretamente desse trabalho, muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, no processo CAPES-PRINT 88887.842208/2023-00, no doutorado sanduíche. Ao INCT Nanocarbono, pelo apoio como bolsista de doutorado e fomento da pesquisa. A FAPEMIG pela minha bolsa de doutorado durante todos esses anos. Todo o apoio nessas experiências viabilizou minha pesquisa e formação.

“The difference between a novice and a master is that the master has failed more times than the novice has tried.”

Robert Jordan

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. **SILVA, SAMUEL C.**; HOANG, DAVID; JUNG, MIN SOO; SUI, YIMING; POLLARD, BRENDEN A.; JENSEN, RACHEL; MURATLI, JESSE M.; YOUNG, CHRISTOPHER N.; NOSSOL, EDSON; JI, XIULEI. Hosting of Chlorine Species Promotes Performance of Vanadium Hexacyanoferrate as a Cathode for Aqueous Zinc Metal Batteries. ACS APPLIED ENERGY MATERIALS, v. 8, p. 830-837, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02280>
2. **SILVA, SAMUEL C.**; SILVA, MURILLO N.T.; NOSSOL, EDSON. The role of carbon in elevating metal hexacyanoferrates as multifunctional cathode materials: Recent breakthroughs. CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY, v. 46, p. 101496, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101496>
3. CALDAS, NATALIA M.; DE FARIA, LUCAS V.; BATISTA, AMANDA G.; ALVES, ANDERSON O.; **SILVA, SAMUEL C.**; PEIXOTO, DIEGO A.; NOSSOL, EDSON; ROCHA, DIEGO P.; SEMAAN, FELIPE S.; PACHECO, WAGNER F.; DORNELLAS, RAFAEL 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144868>
4. PEIXOTO, DIEGO A.; **SILVA, SAMUEL C.**; BORGES, PEDRO H. S.; LIMA, RENATA C.; NOSSOL, EDSON. Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 58, p. 10-32, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>

Capítulos de livros publicados

1. OLIVEIRA, MARCUS VINICIUS SILVA; NASCIMENTO, LUCAS LEÃO; **SILVA, SAMUEL CARLOS**; REZENDE, THAÍS KARINE DE LIMA; BORGES, PEDRO HENRIQUE DE SOUZA; KIKUTI, ELAINE. Prosa científica: o uso de plataformas digitais como ferramentas entre estudantes e o mercado de atuação. OPEN SCIENCE RESEARCH XII. 1ed.: Editora Científica Digital, 2023, v. 12, p. 1014-1024.
<https://doi.org/10.37885/230713752>
2. NOSSOL, E. ; MUNOZ, R. A. A.; Richter, E.M.; BORGES, P. H. S; **SILVA, S. C. ; ROCHA, D. P. .** Sensing Materials: Graphene. Reference Module in Biomedical Sciences. 1ed.: Elsevier, 2021, v. 2, p. 367-388.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00016-9>

Participação em eventos e congressos

1. 36º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais, Diamantina, Minas Gerais, 2024. Desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia aquosos utilizando hexacianoferrato de vanádio/nanoestruturas de carbono como catodo. **(Apresentação oral em sessão coordenada)**
2. 9º Encontro do INCT Nanocarbono, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2024. Compósitos entre hexacianoferrato de vanádio e nanoestruturas de carbono aplicados em sistemas de armazenamento de energia aquosos. **(Apresentação em sessão de pôster)**
3. 47ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, São Paulo, 2024. Vanadium hexacyanoferrate cathodes for Zn ion aqueous batteries using water-in-salt electrolyte in the presence of chlorine species. **(Apresentação em sessão de pôster)**
4. 34º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2022. Síntese e caracterização de nanocompósitos entre hexacianoferratos de zircônio e vanádio e nanoestruturas de carbono. **(Apresentação em sessão de pôster)**
5. 8º Encontro do INCT Nanocarbono, Uberlândia, Minas Gerais, 2022. Preparo de compósitos entre nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos de vanádio e zircônio visando aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. **(Apresentação em sessão de pôster)**

Estágio de doutorado no exterior

1. Estágio de doutorado sanduíche no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Xiulei “David” Ji na Oregon State University em Corvallis, Oregon, Estados Unidos da América, no período de setembro de 2023 a março de 2024.

Projetos de extensão

1. Participação voluntária na equipe organizadora das atividades de extensão “Prosa Científica: A Química inserida na sociedade”, promovida pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, coordenada pela Prof. Dra. Elaine Kikuti, durante o período de janeiro a dezembro de 2023.
2. Participação como colaborador e equipe organizadora na atividade de extensão “Nanotecnologia e o impacto do grafeno”, promovida pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, coordenada pela Prof. Dra. Elaine Kikuti, em 18 de fevereiro de 2022.

RESUMO

Nesse trabalho são propostas rotas sintéticas inteiramente químicas para a produção de sólidos nanocompósitos de hexacianoferrato de zircônio (ZrHCF) e hexacianoferrato de vanádio (VHCF) com óxido de grafeno (OG) e nanotubos de carbono funcionalizados (NTC). O óxido de grafeno foi sintetizado previamente através da esfoliação química do grafite com oxidantes fortes. Os nanotubos foram funcionalizados através da sonicação via ultrassom em soluções ácidas. Cada hexacianoferrato foi preparado por coprecipitação através da adição controlada de soluções precursoras em meios reacionais contendo as nanoestruturas de carbono previamente dispersadas. Dados difratométricos confirmaram a formação de uma estrutura amorfa de ZrHCF e cúbica de face centrada de VHCF. Dados espectroscópicos confirmaram a presença tanto dos hexacianoferratos metálicos quanto nanoestruturas de carbono nos sólidos obtidos, além da composição elementar e estados de oxidação do VHCF. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão demonstraram o contato entre as nanoestruturas de carbono e os hexacianoferratos sintetizados. O sólido de ZrHCF foi utilizado em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com coletores de corrente de grafeno. Essa célula passou por testes de voltametria cíclica e carga e descarga em um eletrólito de H_2SO_4 com concentração selecionada através de planejamento fatorial, visando demonstrar a viabilidade do ZrHCF como alternativa de catodo para baterias aquosas de próton, com capacidade específica de aproximadamente 100 mAh g^{-1} e potencial médio de 0,3 V. O sólido de VHCF foi testado em um eletrólito concentrado de ZnCl_2 utilizando anodo de Zn metálico em células de 2 e 3 eletrodos. Os resultados indicaram excelente capacidade específica, quando comparada com outros HCF, de até 230 mAh g^{-1} , com 1,0 V de potencial médio e retenção de capacidade de 86% em 1000 ciclos. Diferentes fenômenos na superfície do catodo foram estudados através de diferentes técnicas de caracterização, além da demonstração inédita de intercalação de espécies de cloro na bateria. Testes de célula pacote foram realizados, demonstrando a viabilidade comercial do dispositivo. O compósito de OG/VHCF apresentou 200 mAh g^{-1} de capacidade específica em apenas 20 ciclos, indicando o potencial de aplicação dos nanocompósitos preparados.

Palavras-chave: hexacianoferratos, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, baterias aquosas, próton, zinco, cloro.

ABSTRACT

This work proposed fully chemical synthetic routes to produce nanocomposite powders of zirconium hexacyanoferrate (ZrHCF) and vanadium hexacyanoferrate (VHCF) with graphene oxide (GO) and functionalized carbon nanotubes (CNT). Graphene oxide was obtained through chemical exfoliation of graphite with strong oxidants. Carbon nanotubes were functionalized through ultrasonic sonication in acid solutions. Each hexacyanoferrate was prepared through coprecipitation using controlled addition of precursor solutions in reactional media containing previously dispersed carbon nanostructures. Diffractometric data confirmed the formation of an amorphous phase of ZrHCF, and face centered cubic structure of VHCF. Spectroscopic data confirmed the presence of both metallic hexacyanoferrates and carbon nanostructures in the powders, in addition to elemental composition and oxidation states of VHCF. Scanning and transmission electron microscopy images demonstrated the contact between carbon nanostructures and synthesized hexacyanoferrates. ZrHCF powder was employed in a 3-electrode electrochemical cell with graphene current collectors. This cell underwent cyclic voltametric and galvanostatic charge discharge experiments in a H_2SO_4 electrolyte with factorial design defined concentration, aiming to highlight the potential of ZrHCF cathodes as aqueous proton batteries. The cathode exhibited 100 mAh g^{-1} specific capacity and an average potential of 0,3 V. VHCF powders were evaluated in concentrated ZnCl_2 electrolytes with metallic Zn anode in 2 and 3-electrode cells. Results presented excellent specific capacity, when compared to other HCF, up to 230 mAh g^{-1} , 1,0 V of average potential and 86% capacity retention in 1000 cycles, with different surface phenomena being studied through different characterization techniques, with untapped chlorine hosting in the VHCF cathode being demonstrated for the first time. Pouch cell testing was conducted to display the commercial potential of the device. GO/VHCF nanocomposite presented 200 mAh g^{-1} specific capacity in only 20 cycles, indicating the promising performance of the proposed nanocomposite powders.

Keywords: hexacyanoferrates; graphene oxide; carbon nanotubes; aqueous batteries; proton, zinc, chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. População global e suas principais regiões entre 1950-2100 de acordo com previsões das Nações Unidas e projeções probabilísticas.	1
Figura 2. Comparação entre consumo de energia global e renovável.	2
Figura 3. Capacidade de produção energética global no ano de 2022.	3
Figura 4. Esquemático de uma bateria de íon-lítio representando uma bateria secundária.	4
Figura 5. Linha do tempo das principais discussões sobre eletricidade e dispositivos de armazenamento de energia desenvolvidos.	5
Figura 6. Ilustração dos componentes e princípios de operação básico de uma célula Li-íon..	7
Figura 7. Reservas mundiais de lítio distribuídas por empresa e tipo de depósito, com a produção em toneladas no ano de 2020.	8
Figura 8. Esquema de uma bateria aquosa de prótons utilizando catodo de hexacianoferrato de índio.	10
Figura 9. Capacidades teóricas/volumétricas e preço do anodo metálico de Li/Na/K/Zn.	11
Figura 10. Diagrama esquemático dos problemas relacionados a baterias aquosas de íon-zinco, incluindo dissolução de materiais, mudanças estruturais irreversíveis, interação eletrostática, passivação, crescimento de dendritos, mudança de volume e evolução de gás. .	12
Figura 11. Representações das células unitárias cúbicas de face centrada do AP, na forma “solúvel”, onde o K^+ é representado por esferas amarelas (esquerda), e “insolúvel” (direita), com moléculas de H_2O nos espaços intersticiais (hidrogênios omitidos).	13
Figura 12. Estrutura cúbica de face centrada do VHCF na estequiometria "solúvel" contendo cátions nos espaços intersticiais.	16
Figura 13. (a) Grafeno como matriz teórica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.	17
Figura 14. Estruturas do (a) OG e (b) OGR com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.	18
Figura 15. Estruturas para os nanotubos de carbono de (a) parede única e (b) parede múltipla.	20
Figura 16. Diagrama esquemático da estrutura de solvatação de um eletrólito água em sal. .	23
Figura 17. Célula eletroquímica utilizada nos testes do catodo de VCF em ECZ.	35
Figura 18. Padrões de difratometria de raios X obtidos para os compósitos de ZrHCF.	36
Figura 19. Padrões de difratometria de raios X para as amostras de OG e NTC funcionalizados.	37
Figura 20. Padrões de difratometria de raios X obtidos para os compósitos de VHCF e o padrão atribuído.	38
Figura 21. Padrões de difratometria de raios X obtidos para o VHCF em procedimentos de síntese modificados.	39
Figura 22. Espectros de IV das amostras de ZrHCF e seus compósitos.	40
Figura 23. Espectros de IV das nanoestruturas de carbono preparadas.	41
Figura 24. Espectros de IV das amostras de VHCF e seus compósitos.	42
Figura 25. Espectros de Raman das amostras de ZrHCF e seus compósitos.	44
Figura 26. Espectros de Raman das amostras de VHCF e seus compósitos.	45
Figura 27. Espectros de XPS da amostra de sólido de VHCF na região do a) V 2p e b) Fe 2p.	47

Figura 28. Análise termogravimétrica das amostras de a) ZrHCF, b) OG/ZrHCF e c) NTC/ZrHCF.	49
Figura 29. Análise termogravimétrica das amostras de a) VHCF, b) OG/VHCF e c) NTC/VHCF.	50
Figura 30. Análise termogravimétrica obtida para o VHCF com procedimentos de síntese modificados.	51
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de a-b) ZrHCF, c-d) OG/ZrHCF e e-f) NTC/ZrHCF em diferentes magnificações.	52
Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de a-b) VHCF, c-d) OG/VHCF e e-f) NTC/VHCF em diferentes magnificações.	53
Figura 33. Espectros de EDS das amostras de ZrHCF, OG/ZrHCF e NTC/ZrHCF.	55
Figura 34. Espectros de EDS das amostras de VHCF, OG/VHCF e NTC/VHCF.	56
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de a-b) VHCF, c-d) OG/VHCF e e-f) NTC/VHCF em diferentes magnificações.	57
Figura 36. Voltametria cíclica de um eletrodo contendo ZrHCF em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	59
Figura 37. Voltametria cíclicas de estabilidade (100 ciclos) de eletrodos contendo ZrHCF em H_2SO_4 a) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	60
Figura 38. Testes de a) densidade de corrente e b) estabilidade para o eletrodo de ZrHCF.	61
Figura 39. Perfis de carga e descarga para o catodo de VHCF testado no sistema com ECZ a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$	63
Figura 40. Voltamogramas cíclicos do catodo de VHCF com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}	64
Figura 41. Testes de velocidade de varredura na voltametria cíclica realizados no ECZ empregando a) VHCF como catodo. Gráficos de $\log(i)$ em função do $\log(v)$ para as correntes de pico b) anódicas e c) catódicas correspondentes.	65
Figura 42. a) Perfis de carga e descarga do b) teste de densidade de corrente utilizando o catodo de VHCF no ECZ.	66
Figura 43. Ciclagem do catodo de VHCF em ECZ em a) $0,1 \text{ A g}^{-1}$ e b) $0,4 \text{ A g}^{-1}$	67
Figura 44. Fotografias digitais do verso (metade superior) e frente (metade inferior) dos eletrodos de Zn metálico antes e após ciclagem com catodo de VHCF e ECZ.	68
Figura 45. Medidas de DRX ex-situ realizadas em catodos de VHCF ciclados com coletor de corrente de titânio.	70
Figura 46. Espectros de ex-situ XPS para os eletrodos de VHCF após a) repouso em eletrólito, b) descarga e c) carga. Espectros XPS na região do d) Fe 2p e e) V 2p para o eletrodo carregado.	71
Figura 47. Perfis de a) carga e descarga e b) ciclagem do catodo de VHCF em 2 m ZnSO_4 a $0,1 \text{ A g}^{-1}$	73
Figura 48. Espectros de XPS de Cl 2p para os a) eletrodos mergulhados e carregados com b) deconvolução dos picos para o eletrodo carregado.	75
Figura 49. Espectros de UV-VIS para o eletrólito de TEACl 15 m	76
Figura 50. Perfis de a) carga e descarga e b) ciclagem do catodo de VHCF em células pouch, com fotografia digital da célula montada.	78
Figura 51. Perfis de a) carga e descarga e b) ciclagem do catodo de OG/VHCF em células Swagelok® utilizando o ECZ.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e materiais utilizados no trabalho.....	25
Tabela 2. Modos vibracionais e razões adquiridos nos espectros Raman dos materiais contendo ZrHCF.....	44
Tabela 3. Modos vibracionais e razões adquiridos nos espectros Raman dos materiais contendo VHCF.....	46
Tabela 4. Análise elementar do sólido de VHCF por ICP-OES.....	48
Tabela 5. Respostas obtidas no planejamento fatorial para o ZrHCF na VC de estabilidade.....	60
Tabela 6. Análise elementar via ICP-OES para o ECZ intacto e ciclado.....	72
Tabela 7. Análise da intensidade de sinal de XPS na região de Cl 2p para os diferentes estágios do catodo de VHCF.....	75
Tabela 8. Comparação de parâmetros chave de baterias aquosas de zinco com catodos contendo vanádio.....	79

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reações de redução e oxidação do VHCF.....	16
Equação 2. Redução do pervanadil para vanadil através de glicerol em meio ácido.....	47
Equação 3. Relação entre velocidade de varredura e corrente.....	65
Equação 4. Capacidade específica teórica do VHCF sintetizado.....	73
Equação 5. Processo eletroquímico de carga do catodo de VHCF em eletrólitos concentrados de ZnCl_2	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAP	Análogos de azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
ATR	Reflectância total atenuada – do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
BA	Baterias aquosas
BIL	Baterias de íon-lítio
BLM	Baterias de lítio metálico
DMC	Dimetilcarbonato
DRX	Difratometria de raios X
ECZ	Eletrólito concentrado de zinco
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia – do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
ICP-OES	Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado – do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>
IV	Infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla – do inglês <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
NMC	Óxido de lítio níquel manganês cobalto
NMP	N-metil-pirrolidona
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
PVDF	Fluoreto de polivinilidona – do inglês <i>Polivinyllidene Difluoride</i>

SEI	Interface sólido-eletrólito – do inglês <i>Solid Electrolyte Interface</i>
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio – do inglês <i>Standart Hydrogen Electrode</i>
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede única – do inglês <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
TEACl	Cloreto de tetraetilamônio – do inglês <i>Tetraethylammonium chloride</i>
TMACl	Cloreto de tetrametilamônio – do inglês <i>Tetramethylammonium chloride</i>
VHCF	Hexacianoferrato de vanádio
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ZnHCF	Hexacianoferrato de zinco
ZrHCF	Hexacianoferrato de zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Futuros desafios mundiais relacionados a energia	1
1.2	Baterias	4
<i>1.2.1</i>	<i>Diferentes sistemas de armazenamento de energia.....</i>	<i>4</i>
<i>1.2.2</i>	<i>Baterias de íon-lítio</i>	<i>5</i>
1.3	Dispositivos de armazenamento de energia aquosos	9
1.4	Alternativas para catodos de baterias de eletrólito aquoso	13
<i>1.4.1</i>	<i>Hexacianoferratos metálicos.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.2</i>	<i>Grafeno e seus derivados.....</i>	<i>16</i>
<i>1.4.3</i>	<i>Nanotubos de Carbono.....</i>	<i>19</i>
<i>1.4.4</i>	<i>Dispositivos para armazenamento de energia baseados em hexacianoferratos e materiais carbonáceos</i>	<i>21</i>
1.5	Avanços em anodos e eletrólitos para baterias aquosas.....	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivos gerais	24
2.2	Objetivos específicos.....	24
3	METODOLOGIA.....	25
3.1	Reagentes e soluções	25
3.2	Preparação dos materiais e eletrólitos	27
<i>3.2.1</i>	<i>Preparação do óxido de grafeno</i>	<i>27</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Modificação de nanotubos de carbono</i>	<i>27</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Compósitos de hexacianoferrato de zircônio.....</i>	<i>27</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Compósitos de hexacianoferrato de vanádio</i>	<i>28</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Preparação e modificação dos eletrodos de trabalho de grafeno com hexacianoferrato de zircônio.....</i>	<i>29</i>
<i>3.2.6</i>	<i>Preparação e modificação dos eletrodos de trabalho com hexacianoferrato de vanádio</i>	<i>30</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Preparação de eletrólitos</i>	<i>30</i>
3.3	Instrumentação	31
<i>3.3.1</i>	<i>Difratometria de raios X.....</i>	<i>31</i>
<i>3.3.2</i>	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier</i>	<i>31</i>
<i>3.3.3</i>	<i>Espectroscopia Raman</i>	<i>31</i>
<i>3.3.4</i>	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....</i>	<i>32</i>

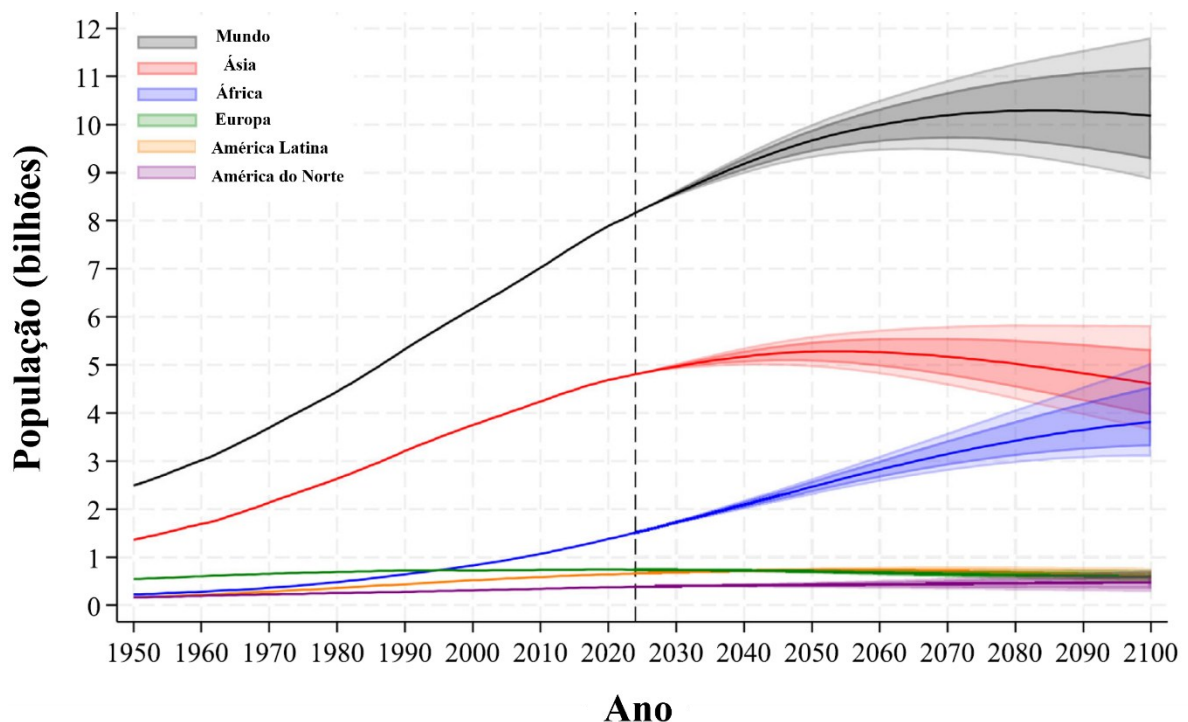
3.3.5	<i>Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado</i>	32
3.3.6	<i>Análise termogravimétrica</i>	32
3.3.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	33
3.3.8	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	33
3.3.9	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	33
3.3.10	<i>Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível</i>	33
3.3.11	<i>Medidas eletroquímicas</i>	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Caracterização dos sólidos sintetizados	35
4.1.1	<i>Difratometria de raios X</i>	35
4.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier</i>	39
4.1.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	42
4.1.4	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i>	46
4.1.5	<i>Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado</i>	47
4.1.6	<i>Análise termogravimétrica</i>	48
4.1.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	51
4.1.8	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	54
4.1.9	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	56
4.2	Estudos eletroquímicos do hexacianoferrato de zircônio em eletrólitos de H₂SO₄ para armazenamento de prótons	58
4.2.1	<i>Voltametria cíclica</i>	58
4.2.2	<i>Testes de carga e descarga</i>	61
4.3	Estudos eletroquímicos do hexacianoferrato de vanádio como catodo em eletrólitos baseados em ZnCl₂	62
4.3.1	<i>Desempenho eletroquímico de células contendo VHCF como catodo e eletrólito de ZnCl₂</i> 62	
4.3.2	<i>Formação de interface catodo-eletrólito no VHCF</i>	68
4.3.3	<i>Intercalação de cloro no eletrodo de VHCF</i>	72
4.3.4	<i>Aplicações práticas e perspectivas para o catodo de VHCF</i>	77
4.4	Desempenho eletroquímico do OG/VHCF em eletrólito concentrado de ZnCl₂ 80	
5	CONCLUSÕES	81
6	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 Futuros desafios mundiais relacionados a energia

Um fato inerente a sociedade moderna permanece seguindo tendências crescentes: a população mundial vai observar crescimento de acordo com o avanço tecnológico e o desenvolvimento de países emergentes. Nos últimos 50 anos a população global aumentou em impressionantes 4 bilhões de indivíduos. Apesar de países em estágios finais de desenvolvimento, como a China, observarem suas taxas de natalidade reduzirem com os avanços sociais e políticas públicas, diversas localidades do globo tem observado aumento na expectativa de vida, conforme observado na Figura 1. As Nações Unidas predizem uma população global atingindo 10,3 bilhões de pessoas em 2084 antes de primeiros sinais de desaceleração dessa tendência. O questionamento que se destaca diante desses dados é se com o desenvolvimento tecnológico atual existe a possibilidade de prover alimento, qualidade de vida, recursos e energia para tamanha demanda.¹

Figura 1. População global e suas principais regiões entre 1950-2100 de acordo com previsões das Nações Unidas e projeções probabilísticas.

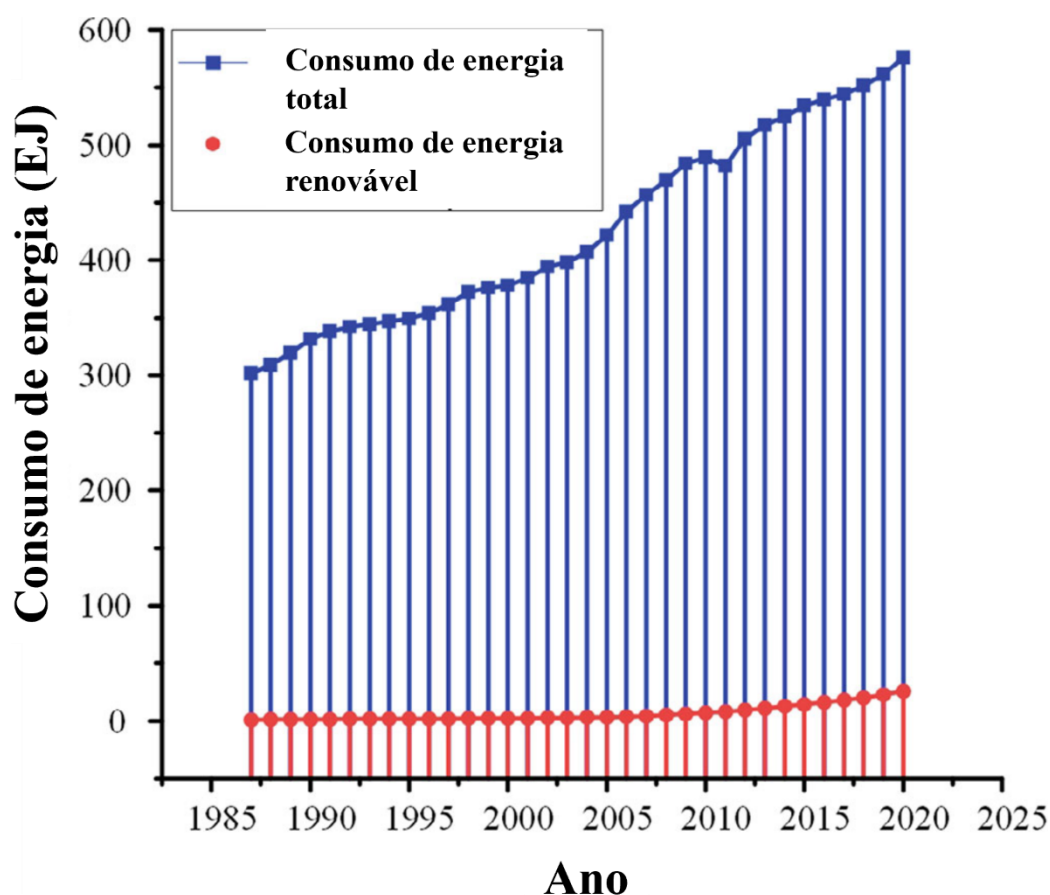


Fonte: Adaptado de Lam, 2024.¹

Um dos principais campos de discussão para essa temática é o aumento da produção de energia para acomodar o crescimento esperado. A sociedade demanda energia para toda sua cadeia de funcionamento, desde a produção de alimentos a pesquisa de ponta para

desenvolvimento tecnológico que resolve grande parte dos problemas enfrentados pela humanidade, incluindo a demanda energética. Apesar de boa parte do consumo de energia global ser baseado em fontes não-renováveis, conforme demonstrado na Figura 2, o crescente custo desses recursos e seu impacto nas mudanças climáticas tem sido amplamente reforçado pelos cientistas nos últimos anos. As pesquisas indicam que sem um próximo passo para o uso de fontes renováveis, o desenvolvimento tecnológico e crescimento populacional dos últimos anos será mitigado por diversos eventos climáticos e catástrofes ao redor do globo, resultando em danos permanentes ao planeta.¹⁻³

Figura 2. Comparação entre consumo de energia global e renovável.

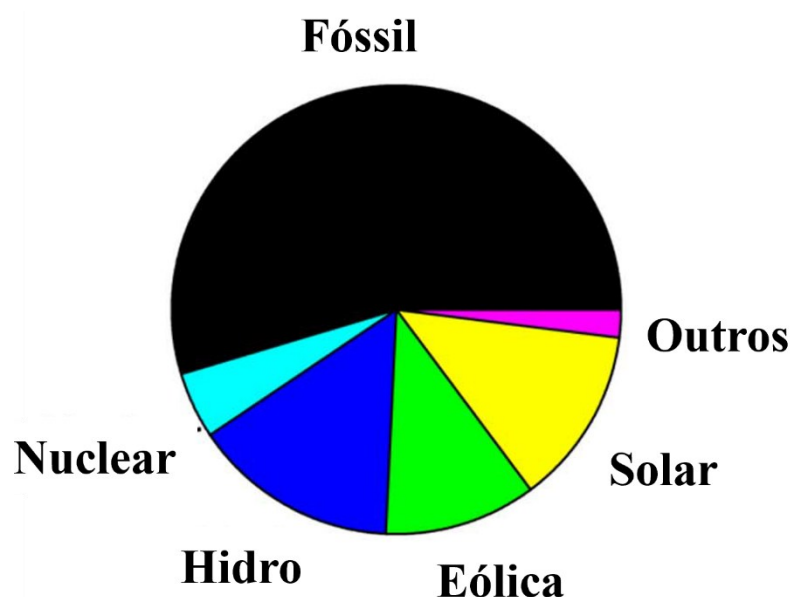


Fonte: Adaptado de Ediger, 2023.³

As principais fontes de produção de energia renovável atuais são hidroelétricas, painéis solares, eólica e biomassa. Considerando a água e minérios radioativos, esses são recursos finitos e crescentemente escassos no contexto analisado, além de apresentarem problemas socioeconômicos em sua implantação, a Figura 3 mostra que menos de um quarto da capacidade de produção mundial de energia é obtida através de fontes verdadeiramente renováveis.⁴ Uma das problemáticas do uso de energia renovável advinda de fontes como solar ou eólica é a

impossibilidade de transporte ou armazenamento direto, ao contrário de biomassa, nuclear ou fóssil. Dessa forma, a energia deve ser convertida primariamente em eletricidade, uma espécie de “moeda” de troca universal. Porém, atualmente a eletricidade não possui tempo de prateleira e não é amplamente armazenada para uso futuro, com a rede atual exigindo a geração e consumo simultâneos, gerando incongruências devido a interrupções causadas pela sazonalidade das fontes de energia renovável.^{5,6}

Figura 3. Capacidade de produção energética global no ano de 2022.



Fonte: Adaptado de Haegel, 2023.⁴

Essa incompatibilidade cria condições problemáticas quando uma grande quantidade da eletricidade advinda de fontes renováveis não encontra usuários, o que causa uma falha catastrófica de uma rede em processo de envelhecimento. A solução para esse desafio é a criação de uma rede com capacidade de armazenamento que consegue acomodar o adicional produzido e preencher as demandas de acordo com a necessidade. O armazenamento da energia para eletricidade atualmente é feito de forma indireta, onde a eletricidade é convertida de maneira reversível para outras formas de energia, como sistemas de armazenamento hidráulico, ar comprimido, energia cinética, térmica e química, através de baterias secundárias ou produção de H₂ e outras moléculas de interesse. Esse tipo de solução de armazenamento cria desafios particulares para cada geografia particular da região e dificulta os processos de conversão e transporte de energia. A utilização de baterias que comportam a quantidade necessária para uma rede se torna o desafio crescente para implantação efetiva da geração de energia renovável. As tecnologias atuais de baterias de potência, utilizadas em dispositivos eletrônicos e veículos

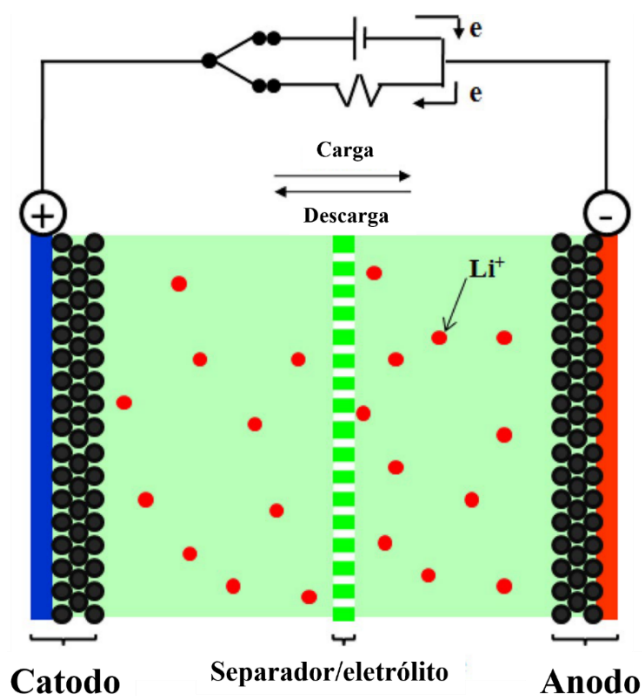
elétricos, se apresentam no estado da arte, utilizando sistemas íon-lítio para fornecer alta densidade de potência em curtos intervalos, resultando em dispositivos com baixa densidade energética. Os desafios da implantação de baterias para armazenamento para uma rede energética residem em dispositivos com alta densidade energética e baixa densidade de potência para armazenamento estável em longas durações. A simples demanda de um sistema de tamanha dimensão resulta em uma discussão voltada para o custo envolvido na produção de baterias de armazenamento voltadas para a rede de toda uma cidade, desde a quantidade de recursos na sua produção até a área ocupada por esses sistemas, mudando completamente o dilema envolvido nas pesquisas atuais de bateria.⁷

1.2 Baterias

1.2.1 Diferentes sistemas de armazenamento de energia

Uma bateria elétrica consiste em uma ou mais células eletroquímicas com conexões externas, onde o terminal positivo representa o catodo e o negativo o anodo. Quando conectada a uma fonte de elétrons externa, o catodo (polo positivo) recebe o fluxo de elétrons do anodo (polo negativo), causando uma reação redox que atrai os cátions para o catodo, convertendo espécies de reagentes de alta energia em produtos de baixa energia, com a energia livre sendo fornecida ao circuito externo na forma de energia elétrica (Figura 4).⁸⁻¹⁰

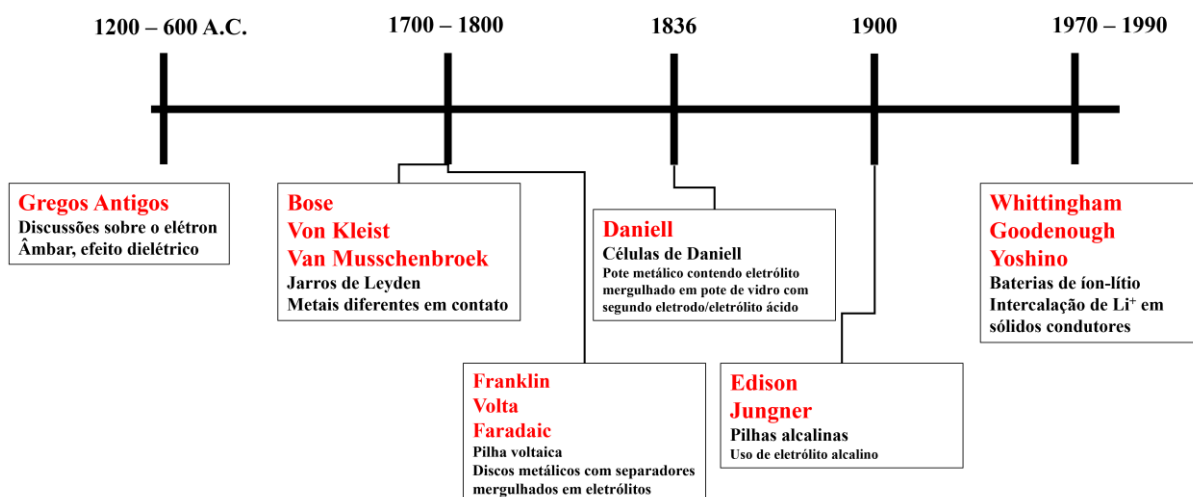
Figura 4. Esquemático de uma bateria de íon-lítio representando uma bateria secundária.



Fonte: Adaptado de Xiao, 2017.¹¹

Baterias primárias são dispositivos que os eletrodos passam por transformações irreversíveis após os processos de descarga, como por exemplo as baterias alcalinas. As chamadas baterias secundárias representam dispositivos que podem ser reversivelmente carregados e descarregados através da aplicação de uma corrente elétrica externa, caso das baterias de chumbo-ácido e íon-lítio, amplamente empregadas em nossa sociedade. O desenvolvimento de baterias passa por diversos dispositivos ao longo da história, conforme esquematizado na Figura 5.⁸⁻¹⁰

Figura 5. Linha do tempo das principais discussões sobre eletricidade e dispositivos de armazenamento de energia desenvolvidos.



Fonte: O autor.

1.2.2 Baterias de íon-lítio

Sem nenhuma dúvida, o último desenvolvimento de grandes dimensões científicas relacionado ao campo das baterias eletroquímicas está relacionado as baterias de íon-lítio (BIL), culminando no prêmio Nobel de Química de 2019, laureando os Prof. Goodenough, Whittingham e Yoshino por suas contribuições na pesquisa e melhoria dos dispositivos que empregam essa tecnologia.

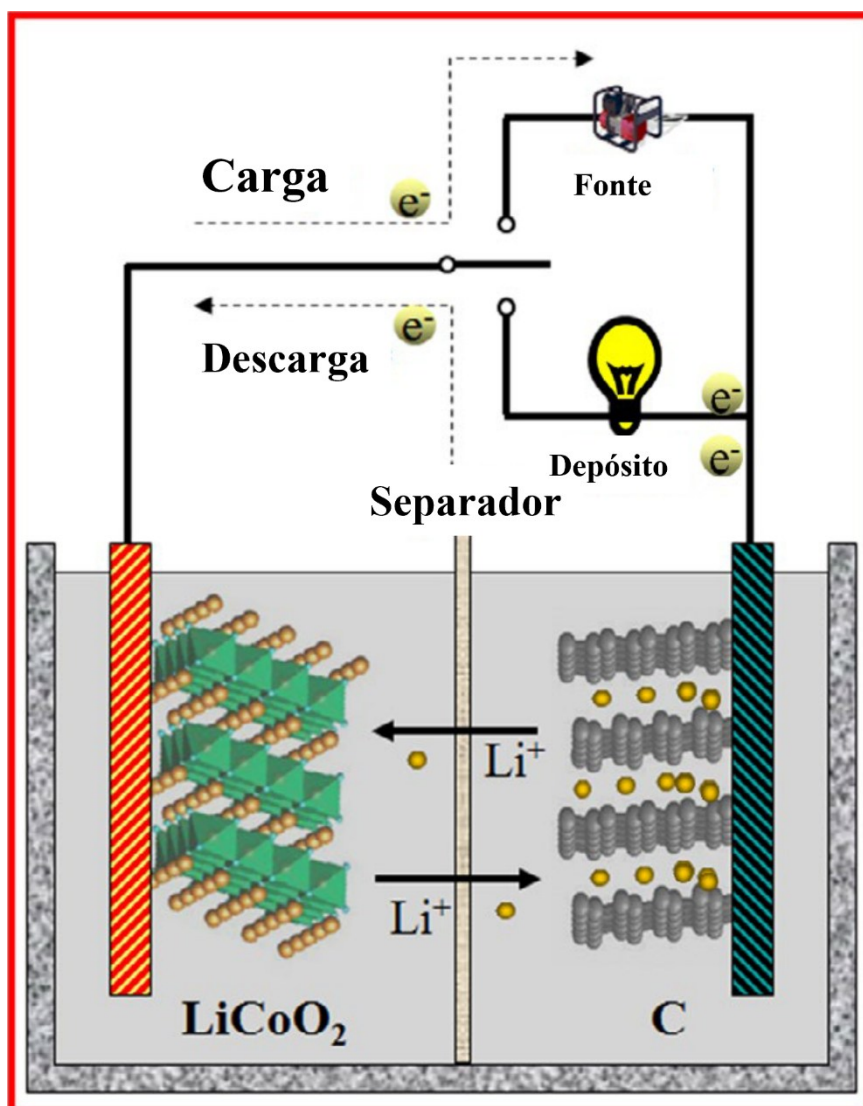
Tecnologias empregando a intercalação de Li^+ em estruturas sólidas tiveram suas investigações iniciais durante as décadas de 60 e 70. É importante destacar que diversos grupos de pesquisa abordaram a problemática de diferentes ângulos, desde o catodo até o anodo. Considerando as excelentes propriedades do lítio, como o menor potencial de redução padrão da tabela periódica ($E_0 = -3,04 \text{ V vs Standart Hydrogen Electrode (SHE)}$), baixa densidade ($0,534 \text{ g cm}^{-3}$) e alta capacidade específica (3680 mAh g^{-1}), a escolha desse metal alcalino é

facilmente explicada, uma vez que sua reação fornece facilmente os maiores valores de diferença de potencial teóricos e consequentemente dispositivos de armazenamento de energia de maior potência.¹²

Uma das primeiras formas de emprego do lítio em dispositivos armazenadores de energia foram as chamadas baterias de lítio metálico (BLM), consistindo em um catodo em estruturas cristalinas, normalmente óxidos metálicos, empregados em conjunto com um anodo de lítio metálico e um sistema de eletrólito/solvente orgânico. O potencial de redução elevado do Li impossibilita sua aplicação em células contendo eletrólito aquoso, uma vez que os potenciais de evolução de hidrogênio/oxigênio se encontram dentro da janela de operação do Li^+/Li . Os desenvolvimentos de catodos passaram por uma expansão nos anos 70-90, com a implementação de um catodo com maior estabilidade e propriedades eletroquímicas favoráveis, o LiCoO_2 , que veio a ser o catodo mais comercializado por décadas. Nos anos subsequentes amplas pesquisas foram empregadas a partir dessa estrutura, em particular para o $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC). O mercado atual de catodos para baterias de lítio é partilhado por essas estruturas e o LiFePO_4 , de custo benefício elevado.¹²

Visando superar as dificuldades de operar os melhores catodos em condições completamente livres de água e umidade, em conjunto com a formação de dendritos no anodo de Li metálico, que ocasionavam na explosão dos dispositivos devido a curto-circuito, levaram ao desenvolvimento de novos catodos, onde pesquisas utilizando anodos de Li e ligas com Li foram inicialmente desenvolvidas. A inserção de Li em estruturas gráficas é uma alternativa a utilização do Li metálico como anodo. Através do processo conhecido como baterias de “cadeira de balanço” (do inglês – *rocking chair batteries*), dois materiais diferentes são utilizados para intercalação de Li^+ tanto na carga quanto descarga (Figura 6), sendo o catodo os materiais já discutidos e os anodos inicialmente grafite e posteriormente estruturas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, amplamente utilizados na indústria de baterias japonesas nos anos 80-90 e posteriormente no mundo inteiro.^{12, 13}

Figura 6. Ilustração dos componentes e princípios de operação básico de uma célula Li-íon.

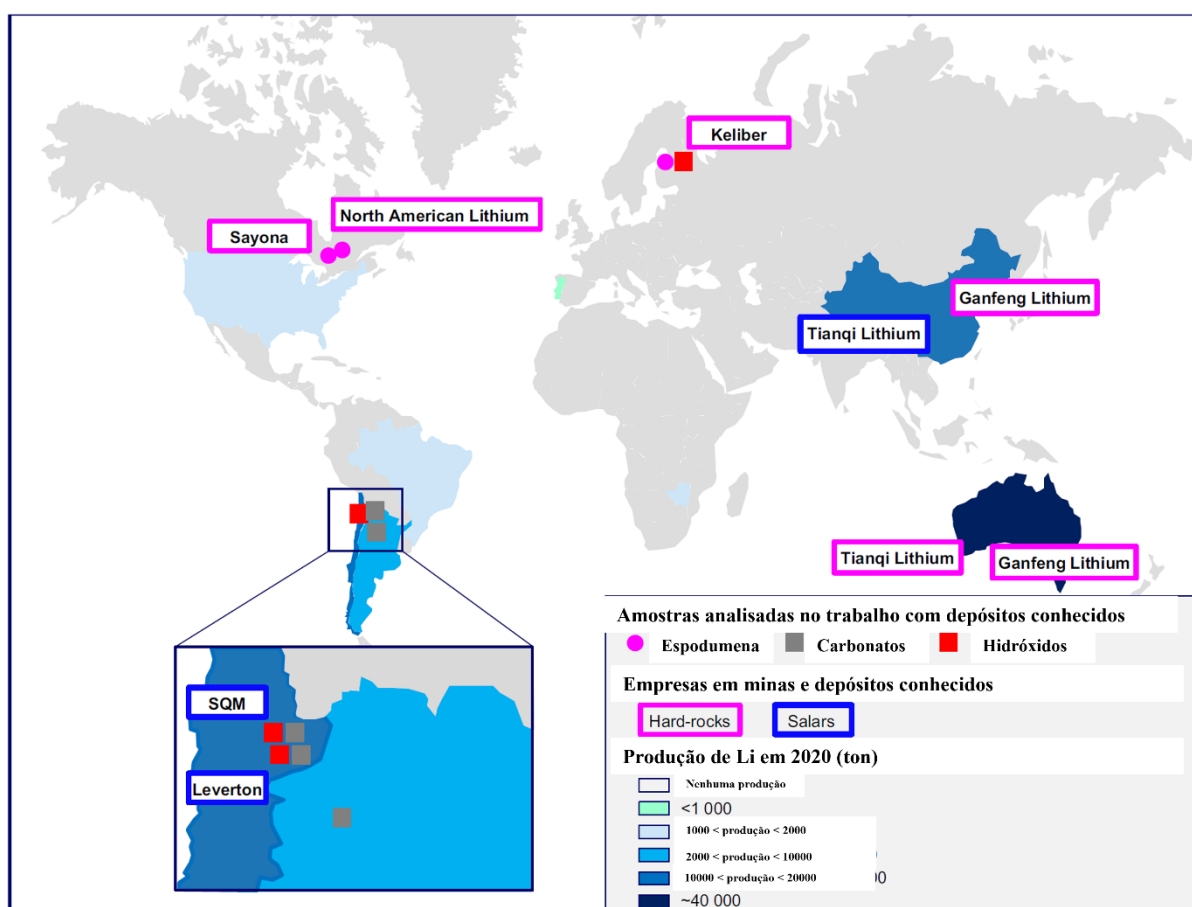


Fonte: Adaptado de Deng, 2009.¹⁴

Conforme discutido anteriormente na Seção 1.1, apesar da tecnologia de BIL representar o estado da arte para baterias de potência e sua substituição ser improvável por novas tecnologias no futuro próximo, existem debates relacionados a sua cadeia produtiva e segurança que dificultam sua aplicabilidade em baterias de armazenamento para redes energéticas. Um dispositivo como um celular ou notebook pode apresentar acidentes de pequena e média dimensão relacionados a falha em sua bateria, enquanto falhas de segurança em veículos elétricos já representam danos econômicos e sociais substanciais quando considerada a expansão no tamanho do dispositivo. Realizando um exercício de dimensionamento para uma bateria ou conjunto de baterias de escala necessária para armazenar

a energia de uma usina de geração de energia renovável, os riscos de segurança relacionados a entrada de ar, água ou curto-circuito causado por dendritos, levando a explosões nessa escala, dificultam ainda mais a aplicabilidade dessa tecnologia no futuro povoado por dispositivos de “energia limpa” que não utilizem solventes e eletrólitos orgânicos também potencialmente danosos ao meio ambiente. Além disso, o intenso uso dos elementos envolvidos no processo produtivo de BIL, como lítio e níquel, elevam o preço desses recursos, além do cobalto utilizado representar problemas éticos em sua exploração. Os minerais empregados nessa produção possuem uma menor concentração na crosta terrestre, além de possuírem reservas desigualmente distribuídas entre os países, como exemplificado para o Li na Figura 7.¹⁵⁻¹⁷ Essa dinâmica pode levar a diversos problemas e disputas socioeconômicas em um futuro cada vez mais próximo, levantando o debate para a utilização de novas tecnologias de armazenamento de energia no futuro, com reservas mais amplas e dispositivos seguros e de menor impacto ambiental.

Figura 7. Reservas mundiais de lítio distribuídas por empresa e tipo de depósito, com a produção em toneladas no ano de 2020.



Fonte: Adaptado de Desautly, 2022.¹⁷

1.3 Dispositivos de armazenamento de energia aquosos

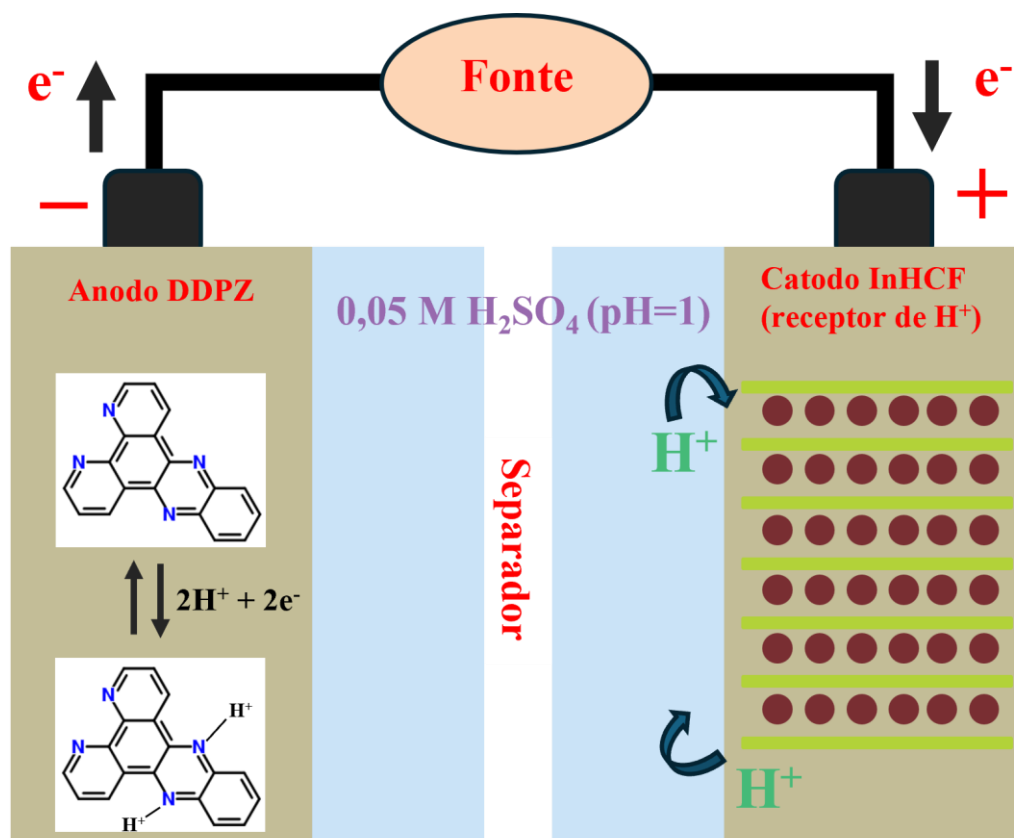
Baterias aquosas (BA) que operam com portadores de carga alternativos têm sido estudadas recentemente como candidatas para o armazenamento de energia nas condições previamente citadas.¹⁸ Mesmo com densidades de energia mais baixas que as baterias de íon-lítio, dispositivos de chumbo-ácido ainda são amplamente utilizados em diversas aplicações.¹⁹ Outros parâmetros como custo por kWh entregue, segurança da célula e sustentabilidade ambiental são preocupações constantes em novos sistemas energéticos, favorecendo baterias aquosas que utilizam elementos abundantes e eletrólitos amenos. Apesar de seu desempenho ainda não sugerir uma substituição completa de baterias de íon-Li, o avanço conquistado nesse campo se mostrou promissor na substituição de baterias de Pb-ácido com altas densidades de energia e longos ciclos de operação.¹⁵ Portanto, é de grande importância o processo de investigação de novos materiais para aliviar o uso futuro de lítio em algumas aplicações através de baterias de baixo custo e impacto ambiental.

O trabalho de Dahn e colaboradores em 1994 apresentou o uso de Li^+ utilizando LiNO_3 como eletrólito aquoso através de catodos de LiMnO_4 e anodos de VO_2 . Utilizando o mecanismo já empregado em BIL, a célula apresentou voltagem média próxima de 1,5 V, com reduzidos sinais de eletrólise aquosa no solvente.²⁰ Através desses resultados, a busca por portadores de carga de baixo custo e dispositivos eficientes foi expandida para BA que empregassem H^+ ,²¹ Na^+ ,²² K^+ ,²³ $[\text{NH}_4]^+$,²⁴ Mg^{2+} ,²⁵ Ca^{2+} ,²⁶ Mn^{2+} ,²⁷ Zn^{2+} ,²⁸ Fe^{2+} ,²⁹ e Al^{3+} .³⁰ Apesar dos elementos empregados serem consideravelmente mais abundantes que o Li, é necessário manter em mente que uma bateria é composta por mais que um eletrólito e solvente aquoso, sendo necessário utilizar materiais nos eletrodos que são ambientalmente amigáveis e acessíveis para escalabilidade de baterias de armazenamento. Além disso, metais como sódio, potássio, magnésio, cálcio e alumínio apresentam desafios relacionados a utilização de seus metais como anodo, devido a incompatibilidade com solvente aquoso. Cátions como H^+ e $[\text{NH}_4]^+$ não apresentam a mesma química de intercalação de anodo que os cátion metálicos, evidenciando que a pesquisa nessas baterias passa por mais que apenas catodos compatíveis.¹⁵

O próton é o menor e o mais leve dos íons, altamente abundante e acessível. Além de formar tanto ligações iônicas quanto covalentes com uma variedade de grupos funcionais, também possui mobilidade extremamente elevada quando comparado com a eletroquímica tradicional de baterias devido ao processo livre de difusão causado pelo fenômeno da condução

de Grotthuss, no qual o próton é transportado através das ligações de hidrogênio da molécula de água do solvente e por possíveis grupos funcionais dos eletrodos. Seu menor raio iônico apresenta a propriedade desejável de promover um menor estresse na estrutura durante sua intercalação.^{31, 32} A tecnologia de baterias de prótons já é amplamente aplicada em baterias de Pb-ácido e vem recebendo atualizações em pesquisas recentes. Os principais desafios para implementação residem em catodos que possuam potenciais operacionais altos o suficiente para elevar a densidade energética dessas baterias, além de estruturas com estabilidade suficiente para longas ciclagens em um ambiente agressivo. O desenvolvimento de anodos e eletrólitos que sejam também eletroquimicamente estáveis e com janela de operação expandida sem evolução de gases devido a eletrólise se faz extremamente necessário. Finalmente, a clarificação na multiplicidade de fenômenos envolvendo a intercalação ou fixação de prótons nessas condições se faz necessário para o desenvolvimento de baterias de prótons competitivas para armazenamento de energia em escala de rede. Um exemplo de bateria de próton com anodo orgânico e catodo de hexacianoferrato de índio é exibido na Figura 8.³²⁻³⁴

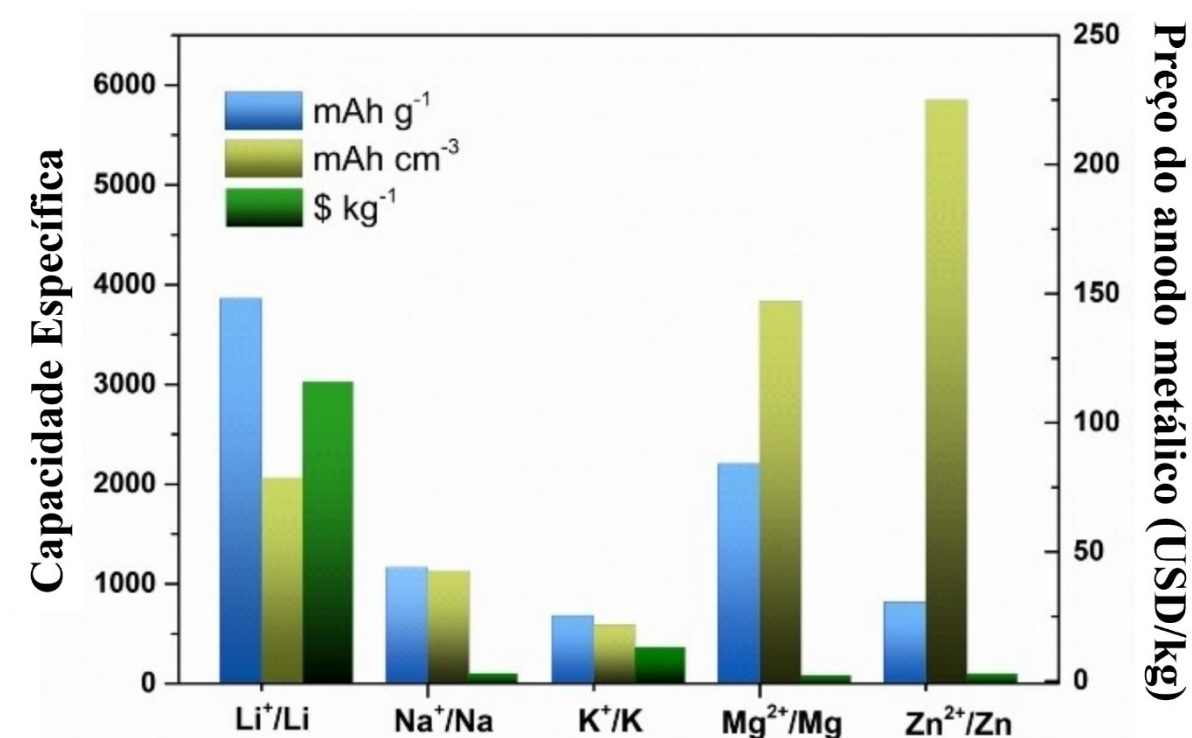
Figura 8. Esquema de uma bateria aquosa de prótons utilizando catodo de hexacianoferrato de índio.



Fonte: Adaptado de Qiao, 2021.³²

Baterias de anodo de zinco metálico se apresentam com densidade de energia competitivas devido à alta capacidade teórica de 820 mAh g^{-1} com baixo potencial de operação a $-0.762 \text{ V versus SHE}$.^{35, 36} Com o preço de aproximadamente 2600 dólares por tonelada e perto de 4 vezes mais concentração na crosta terrestre em comparação com o Li,³⁷ as alternativas para o uso de zinco em componentes de baterias de armazenamento em larga escala se mostram viáveis, conforme demonstrado na Figura 9.

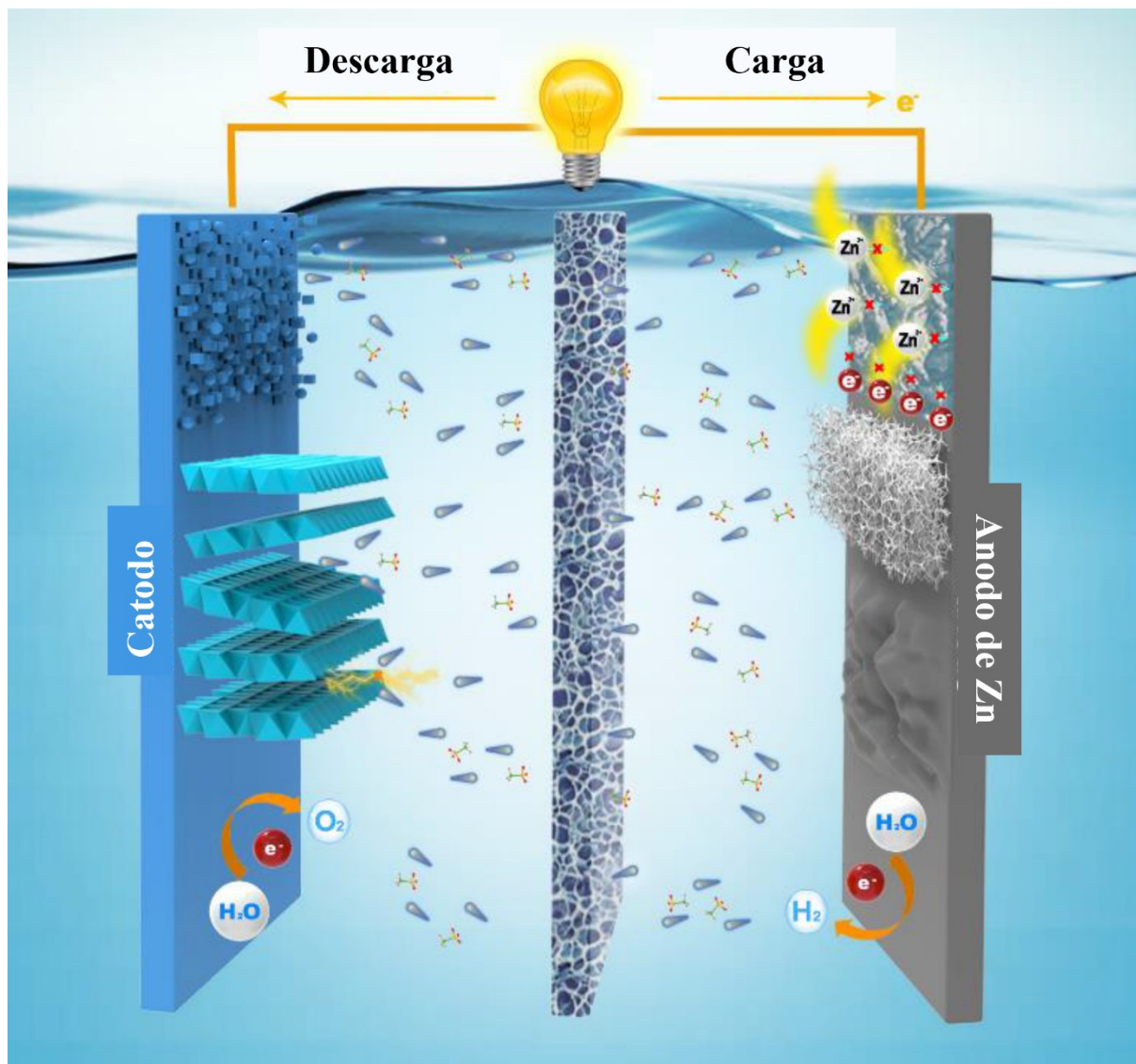
Figura 9. Capacidades teóricas/volumétricas e preço do anodo metálico de Li/Na/K/Zn.



Fonte: Adaptado de Li, 2023.³⁸

Os desafios atuais no lado do catodo se apresentam na forma da dissolução das estruturas utilizadas, principalmente óxidos metálicos. Catodos baseados em MnO_2 são amplamente investigados, com capacidades específicas de até 350 mAh g^{-1} .³⁹⁻⁴⁵ Porém, esses materiais sofrem degradação rápida sem aditivos de Mn^{2+} nos eletrólitos, os quais seus mecanismos operacionais ainda permanecem em debate.⁴⁶⁻⁴⁹ Outro óxido metálico amplamente explorado são os de vanádio, apesar dos problemas de dissolução serem parcialmente resolvidos com aditivos no eletrólito, seu baixo potencial operacional torna a aplicação desses dispositivos um desafio.^{50, 51} Um esquema de bateria de anodo de zinco metálico e seus desafios são representados na Figura 10.

Figura 10. Diagrama esquemático dos problemas relacionados a baterias aquosas de íon-zinco, incluindo dissolução de materiais, mudanças estruturais irreversíveis, interação eletrostática, passivação, crescimento de dendritos, mudança de volume e evolução de gás.



Fonte: Adaptado de Ling, 2020.⁵²

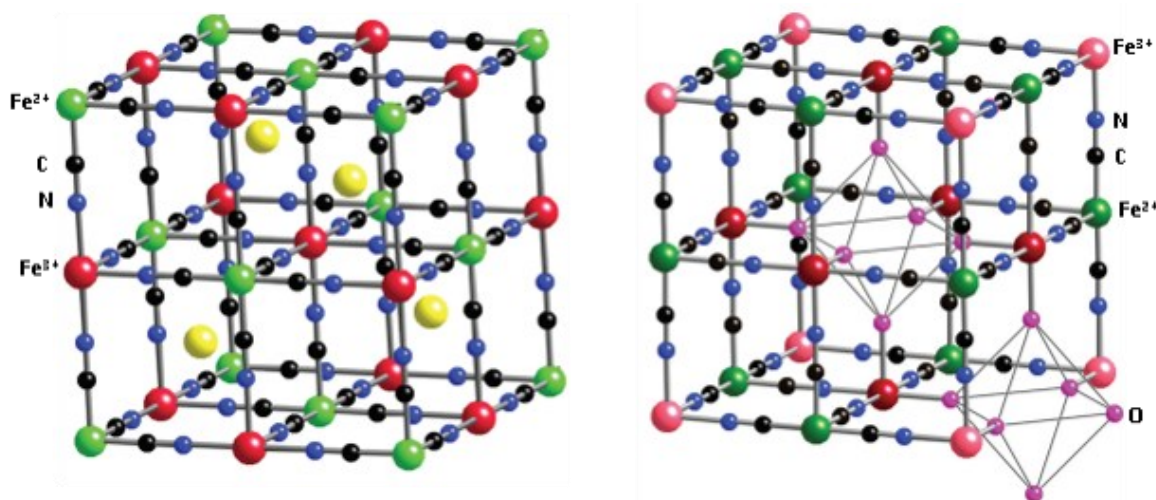
Outro desafio nas baterias de anodo zinco metálico é a baixa estabilidade na ciclagem, o que aumenta o custo da bateria e limita a densidade de energia, com a reversibilidade dos eletrodos influenciando na retenção de capacidade.^{53, 54} Poucos estudos até essa data conduziram a pesquisa de catodo pareado com sistemas de eletrólito-anodo altamente estáveis e com baixo custo, limitando seu impacto. A prioridade da pesquisa ainda é um conceito em debate para melhoria no desempenho da bateria, mas com estudos recentes em eletrólitos-anodo estáveis sendo atingidos, a prioridade pode ser considerada no lado positivo da célula.⁵⁵

1.4 Alternativas para catodos de baterias de eletrólito aquoso

1.4.1 Hexacianoferratos metálicos

Uma das classes de compostos inorgânicos promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia são os hexacianoferratos (HCF) metálicos.¹⁵ O hexacianoferrato de ferro, comumente referido como azul da Prússia (AP) devido ao seu uso inicial como pigmento, é o modelo inicial dessa classe e um dos primeiros compostos inorgânicos estudado extensivamente pelos químicos.⁵⁶⁻⁵⁸ Ele é usualmente sintetizado a partir de uma solução contendo ânions ferricianeto e cátions ferrosos na presença de sais de metais alcalinos. O processo de cristalização leva a formação de uma estrutura cúbica de face centrada com sítios de ferro com estados de oxidação alternados ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ligados por grupos cianeto.^{59, 60} A neutralidade de carga do composto é garantida por cátions intersticiais (tipicamente K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) e/ou defeitos do tipo vacância, formando estequiometrias que podem variar entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tradicionalmente referidas como “insolúvel” e “solúvel”, respectivamente, embora ambas as formas apresentem baixa solubilidade em água ($K_{ps} = 10^{-41}$).⁶¹ As diferentes estequiometrias do AP são demonstradas na Figura 11.

Figura 11. Representações das células unitárias cúbicas de face centrada do AP, na forma “solúvel”, onde o K^+ é representado por esferas amarelas (esquerda), e “insolúvel” (direita), com moléculas de H_2O nos espaços intersticiais (hidrogênios omitidos).



Fonte: Adaptado de Grandjean, 2016.⁶²

A substituição de um sítio de ferro na estrutura do AP por outros metais como cobre,⁶³ níquel,²³ cobalto,⁶⁴ manganês,⁶⁵ zinco,⁶⁶ cromo,⁶⁷ índio,⁶⁸ lantânio,⁶⁹ bismuto,⁷⁰ prata,⁷¹ rutênio,⁷² cério,⁷³ vanádio,¹⁸ zircônio⁷⁴ e outros metais permite mudanças no tamanho das

células unitárias, diferentes reações redox e diferentes aplicações para os chamados análogos de azul da Prússia (AAP).¹⁸ O principal método de preparação moderno de HCF utiliza a coprecipitação na rota de síntese química, através da mistura de um complexo de hexacianoferrato e um sal metálico, normalmente cloretos, sulfatos ou nitratos. Além disso, a decomposição ácida de complexos de hexacianoferrato com auxílio de calor pode gerar a formação do AP, porém com riscos de formação de subprodutos tóxicos. Diversos aditivos e procedimentos físico-químicos foram testados para controle de morfologia de síntese ou estequiometrias das estruturas, como a produção de nanopartículas, estruturas *core-shell* (do inglês – “casca-cerne”) ou ocas, obtendo diferentes propriedades para esse material. Essa metodologia de síntese apresenta diversas vantagens devido sua simplicidade, baixo custo e impacto ambiental, tornando a rota química um dos principais candidatos para escalabilidade da produção desses materiais.⁷⁵ Outra rota bastante utilizada para a produção de HCF é a eletrossíntese. Ela envolve a ciclagem em um intervalo de potencial utilizando uma solução contendo eletrólito de suporte, espécies de ferricianeto e íons metálicos advindos de um anodo de metal, depositados na superfície do coletor de corrente no lado do catodo ou adicionados na forma de sal ao eletrólito. Esse método apresenta vantagens na produção de filmes finos de material de interesse, com certo nível de transparência ótica, especialmente voltada para controle de morfologia e modificação de superfícies.⁷⁶ Porém, esse método apresenta dificuldades relacionadas a escalabilidade para grandes quantidades, que podem envolver grandes desafios relacionados ao custo de produção.

Considerando as propriedades do H^+ como portador de carga, devido a condução de Grotthuss, a interação com as moléculas de água dos HCF torna esses materiais desejáveis para baterias aquosas de próton, com a possível formação de uma rede de prótons na estrutura do HCF.⁷⁷ Trabalhos prévios com AAP de Cu e Ni produziram resultados de capacidade específica de até 100 mAh g⁻¹ em condições de baixa e alta densidade de corrente, com retenção de capacidade em condições de temperatura ambiente e até em -40 °C, considerado um ambiente de operação drástico para baterias.^{31, 78}

No caso das baterias aquosas de Zn, hexacianoferratos metálicos apresentam uma condição específica que representa uma barreira em sua utilização. O contato de íons Zn^{2+} com HCF leva a formação de uma fase cristalina amorfa de hexacianoferrato de zinco, devido a estrutura cristalina do ZnHCF ser favorecida em relação aos demais AAP, fenômeno já reportado em outros trabalhos da literatura.^{79, 80} Esse fato limita a aplicação de diferentes metais de interesse em redes cristalinas de AAP, uma vez que os dados ciclados representam a

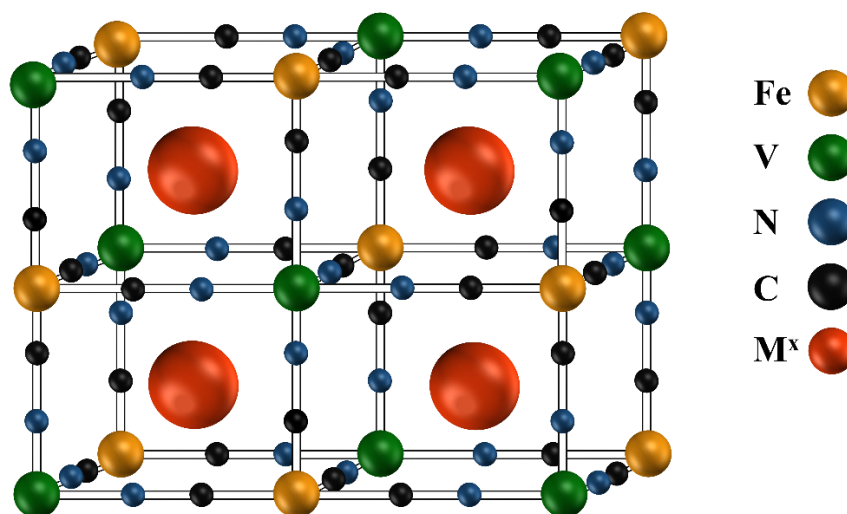
capacidade específica correspondente ao ZnHCF, além de um aumento no potencial de circuito aberto proveniente da nova fase cristalina formada. De qualquer maneira, extensas pesquisas têm sido realizadas com AAP em baterias de zinco aquosas, com capacidades específicas de até 200 mAh g⁻¹ e retenção de 97%, conforme o trabalho de revisão de Li e colaboradores demonstra.³⁸ As principais perspectivas levantadas são a necessidade de estudos de caracterização dos compostos formados durante a ciclagem da célula e o mecanismo de intercalação, com melhorias nos eletrodos sintetizados e eletrólitos empregados.

O hexacianoferrato de zircônio (ZrHCF) é reportado na literatura como possuindo boa condutividade iônica, excelentes propriedades redox e uma particular afinidade pelo oxigênio, utilizado principalmente para ancoragem de biomoléculas.^{74, 81} Apesar da literatura propor esse HCF majoritariamente como sensor para espécies como hidrazina,⁸² dopamina,⁸³ rubídio,⁸⁴ nitrito de sódio e ácido ferúlico⁷⁴ e marcadores de análise de DNA,⁸⁵ estudos voltados para armazenamento de energia nesse material tem potencial e seriam considerados inéditos.

Um dos HCF de atividade eletroquímica mais promissora é o hexacianoferrato de vanádio (VHCF). Utilizando um metal de transição com múltiplos estados de oxidação, variando entre 2+ até 5+ (Equação 1), com uma estrutura cristalina aberta como o AP, as reações redox do VHCF ocorrem numa janela de potencial aplicável em eletrólitos aquosos. A estrutura cúbica de face centrada do VHCF é representada na Figura 12. Tanto o ferro como o vanádio contribuem com múltiplos elétrons em processos eletroquímicos, resultando em uma excelente capacidade específica e longos ciclos operacionais, tornando o VHCF uma alternativa promissora para dispositivos de armazenamento de energia.^{18, 21, 28, 86-91}

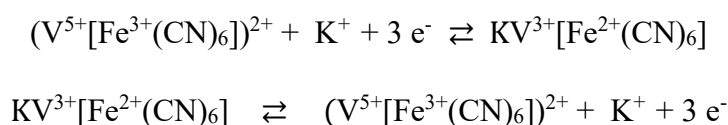
O trabalho de Jiang e colaboradores emprega o VHCF em um sistema de eletrólito aquoso de NaClO₄ e polietilenoglicol, com valores de capacidade específica de 87 mAh g⁻¹, retenção de 90,3% após 2000 ciclos com eficiência coulômbica de 97,8%.⁸⁷ O trabalho de Peng e colaboradores demonstra a eficiência do VHCF em intercalar prótons, atingindo capacidades específicas de 110 mAh g⁻¹ com 92% de retenção após 25.000 ciclos.²¹ Apesar da literatura não propor catodos para K⁺ e Al³⁺ utilizando o VHCF como catodo, definitivamente o cátion mais estudado para esse HCF é o Zn²⁺. Dentre diversos exemplos, o trabalho de Zhang e colaboradores se destaca ao utilizar o VHCF em conjunto com um eletrólito aquoso de 4,0 mol L⁻¹ Zn(CF₃SO₃)₂, atingindo excelentes 187 mAh g⁻¹ de capacidade específica, com 87,5% de retenção após 1000 ciclos com voltagem média de 0,9 V.¹⁸ A versatilidade desse HCF em diferentes sistemas de armazenamento de energia demonstra que suas particularidades conferem excelente potencial nesse campo de aplicação.

Figura 12. Estrutura cúbica de face centrada do VHCF na estequiometria "solúvel" contendo cátions nos espaços intersticiais.



Fonte: O autor.

Equação 1. Reações de redução e oxidação do VHCF.

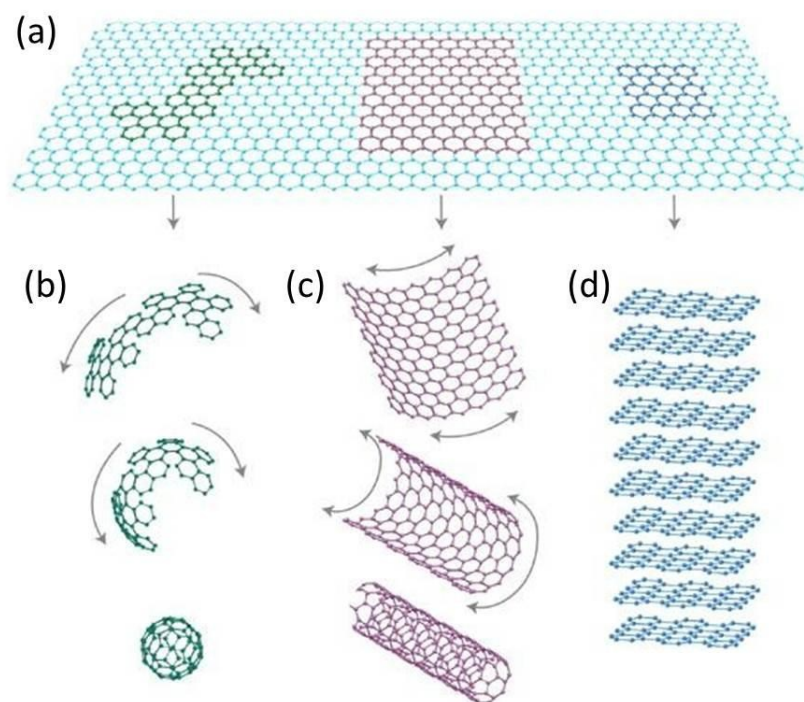


1.4.2 Grafeno e seus derivados

Um dos nanomateriais de carbono que vem recebendo grande foco no século atual desde sua descoberta por Geim e Novoselov é o grafeno, uma das formas alótropas do carbono.⁹² Enquanto o grafite consiste de vários planos empilhados compostos por átomos de carbono com hibridização sp^2 , a estrutura do grafeno é constituída de uma camada monoatômica desses carbonos organizada em uma rede semelhante a uma “colmeia”.⁹³ Elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa (férmions de Dirac) e se movem com pouco espalhamento em condições ambiente, devido a nuvem de elétrons π dos carbonos sp^2 , proporcionando aplicações em dispositivos magnéticos e eletromagnéticos superiores.^{94, 95} Outras propriedades excelentes incluem uma alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente ($250.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),^{93, 96} condutividade térmica excepcional ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$),⁹⁷ fortes propriedades mecânicas com um módulo de Young de 1 Tpa ⁹⁸ e valores de área superficial impressionantes.⁹⁹ A estrutura bidimensional de carbonos sp^2 do grafeno está presente como unidade teórica básica em outros alótropos do carbono com diferentes

dimensionalidades, como no grafite, nos nanotubos de carbono e também nos fulerenos,¹⁰⁰ como mostrado na Figura 13.

Figura 13. (a) Grafeno como matriz teórica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.

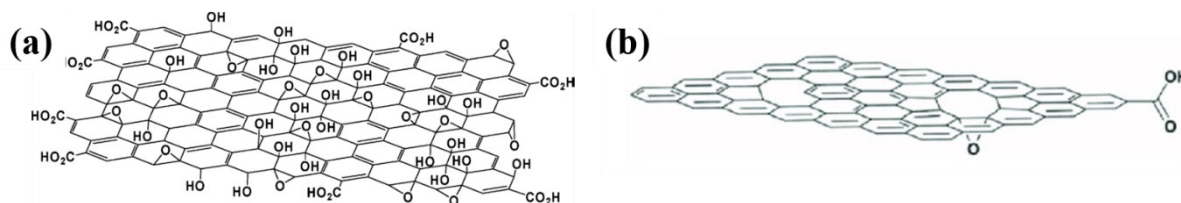


Fonte: Adaptado de Geim, 2007.¹⁰¹

Como os métodos de crescimento/isolamento de folhas únicas de grafeno podem ser caros ou de baixo rendimento, o uso de derivados é um campo em expansão na pesquisa científica. Dentre os derivados do grafeno que têm recebido destaque científico está o óxido de grafeno, que assim como o grafeno, é constituído por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, porém, com a presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da folha. Estudos de ressonância magnética nuclear elucidaram o tipo e distribuição desses grupos,¹⁰² sugerindo que a decoração do plano basal da folha consiste em hidroxilas e epóxidos, com a presença de grupos carbonílicos como cetonas, ésteres e álcoois nas bordas. Esses grupos funcionais fornecem sítios ativos para uma variedade de reações de modificação do OG, com o custo da redução da condutividade do material devido a interrupções na estrutura eletrônica conjugada, se comportando parcialmente como um isolante elétrico com defeitos e desordens irreversíveis.¹⁰³ Uma estratégia para melhorar a condutividade do OG é a redução química ou eletroquímica, restaurando parcialmente suas propriedades elétricas através da síntese do óxido de grafeno reduzido (OGR).¹⁰⁴ Essa estrutura apresenta desafios devido a sua baixa solubilidade

em meio aquoso em relação ao OG, além de defeitos irreversíveis na rede de carbono, porém sua proximidade em termos estruturais com o grafeno teórico, desempenho eletroquímico e grande rendimento de síntese torna possível o uso do OGR em uma série de aplicações, incluindo dispositivos de armazenamento de energia.^{105, 106} As estruturas do OG e OGR são demonstradas na Figura 14.

Figura 14. Estruturas do (a) OG e (b) OGR com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: Adaptado de Dreyer, 2011 e Yin, 2015.^{107, 108}

Embora a maioria das propriedades do OG e OGR discutidas até aqui sejam referentes a esses materiais constituídos por uma única camada de átomos de carbono, diversos trabalhos na literatura discutem a utilização da estrutura com poucas ou múltiplas camadas.¹⁰⁹ Três classificações de estruturas de grafeno podem ser definidas: camada única, camada dupla e camadas múltiplas (número de camadas ≤ 10).^{110, 111} Acima desse número as propriedades eletrônicas apresentadas não mais semelhantes aos materiais definidos com o termo grafeno, se aproximando a um comportamento próximo ao grafite.⁹³ O plano basal do grafeno possui uma taxa de transferência de elétrons diferente dos planos da borda, propriedade que torna materiais de poucas camadas semelhantes aos de camada única devido a mesma quantidade de planos de borda.¹⁰⁹ Trabalhos prévios demonstram uma maior capacitância e transferência eletrônica com aumento das camadas de grafeno, com mudanças nos processos cinéticos, resultando em uma maior reversibilidade de alguns sistemas.^{112, 113} Visando a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, as estruturas de camada única nem sempre terão a melhor relação de custo-benefício quando comparadas com as de múltiplas camadas.

Os métodos de síntese do grafeno e seus derivados são categorizados em duas classificações: a chamada *top-down* (do inglês – “cima-baixo”) e *bottom-up* (do inglês – “baixo-cima”). A primeira consiste na exfoliação de uma massa de precursor, como o grafite, e a segunda metodologia envolve a construção de grafeno pelo uso de átomos ou pequenas moléculas contendo carbono. A rota *top-down* envolve o uso de processos para separar camadas de grafeno, por exemplo, como demonstrado por Geim e Novoselov com exfoliação mecânica

de grafite através de fita adesiva.⁹³ Apesar de desenvolvimentos após essa descoberta, esse método permanece pouco atraente devido do baixo rendimento obtido. A exfoliação por fases líquidas, através da intercalação de espécies na estrutura lamelar e uso de sonicação apresenta rendimentos elevados com produtos de alta qualidade. O método de Hummers, utilizando esfoliação química através da mistura do grafite com fortes agentes oxidantes para produção do óxido de grafeno, foi amplamente estudado pelos pesquisadores para produção de OG¹¹⁴ e sua subsequente redução química, térmica ou eletroquímica formando o OGR. Os produtos dessa rota, apesar de mais defeituosos e com mais camadas, apresentaram excelentes resultados em diversos campos de aplicação.¹¹⁵⁻¹¹⁷ As rotas de *bottom-up* e esfoliação eletroquímica, apesar de produzirem materiais de alta qualidade e pureza, com poucas ou camadas únicas, falham em atingir a escalabilidade necessária para aplicação como dispositivos de armazenamento de energia que empregam massas elevadas de material, como baterias de grandes redes de armazenamento.¹¹⁸

As excelentes propriedades elencadas para o grafeno e seus derivados sugerem seu emprego em uma série de aplicações utilizando energia, incluindo o armazenamento. Sua insolubilidade em meio aquoso, em conjunto com elevada estabilidade química, área superficial e condutividade indica seu potencial nessas aplicações. No caso das baterias de prótons, os grupos funcionais do OG e sua rede de elétrons π dos carbonos sp^2 promovem potenciais sítios para ancoragem de prótons, além da criação de redes de condução de H^+ nos seus poros, melhorando o desempenho geral de eletrodos utilizados nesse tipo de bateria.¹¹⁹

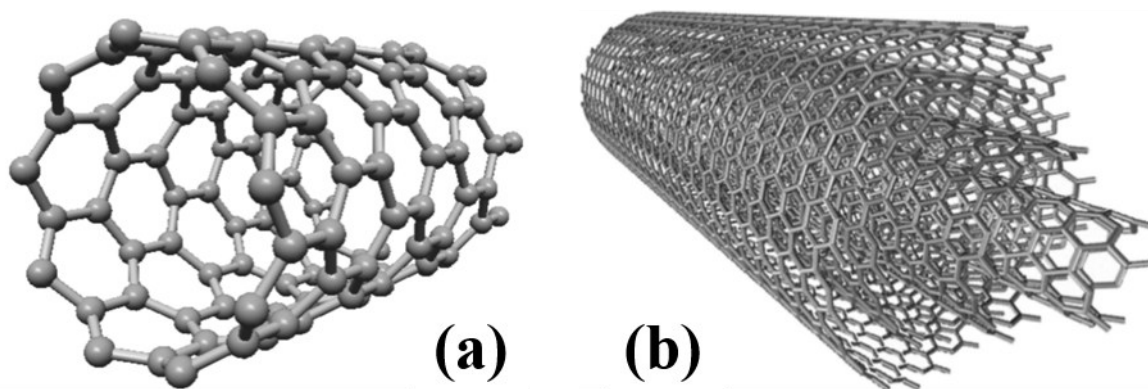
A alta capacidade específica teórica do grafeno (744 mAh g^{-1}) aliada com as propriedades mencionadas anteriormente mostram a viabilidade do emprego de grafeno e seus derivados em baterias aquosas de zinco. O trabalho de Aizudin e colaboradores elencou diversos resultados da literatura recente para eletrodos que utilizaram grafeno ou derivados em sua composição, com capacidades específicas da ordem de 400 mAh g^{-1} e ciclagens de até 1000 ciclos, com os principais desafios permanecendo na retenção da capacidade, revelando um campo em expansão para essas estruturas.¹²⁰

1.4.3 Nanotubos de Carbono

Outro alótropo que recebeu grande atenção de pesquisadores são os nanotubos de carbono (NTC). Essas estruturas podem ser visualizadas como uma ou múltiplas folhas de grafeno concêntricas, com diâmetro nanométrico e comprimento variando de micrômetros a milímetros.¹²¹ Desde sua descoberta em 1991 por Ijima,¹²² as propriedades mecânicas,

eletrônicas e térmicas dos NTC¹²³ deixaram uma forte impressão para liderar os campos de pesquisa nessas aplicações. A produção em larga escala de NTC permitiu sua integração na nanotecnologia moderna.¹²⁴ Os NTC podem ser subdivididos em duas classes: parede única (SWCNT – do inglês *single wall carbon nanotubes*) ou parede múltipla (MWCNT– do inglês *multiple wall carbon nanotubes*). Os SWCNT, como o nome sugere, consistem em tubos únicos ocos de diâmetro entre 0,4 e 0,2 nm, enquanto os MWCNT são compostos de nanotubos concêntricos de 0,34 nm cada e os tubos finais apresentam diâmetros de 2 a 100 nm.¹²⁵ A Figura 15 mostra a estrutura de nanotubos de carbono de ambas as classes.

Figura 15. Estruturas para os nanotubos de carbono de **(a)** parede única e **(b)** parede múltipla.



Fonte: Adaptado de Akbari, 2014 e Zannotti, 2016.^{126, 127}

Devido a sua estrutura unidimensional, alta estabilidade química, elevada área superficial, alta mobilidade eletrônica em temperatura ambiente devido ao movimento balístico dos elétrons em sua estrutura e elevada resistência mecânica, esse material se torna atraente para confecção de eletrodos voltados para o armazenamento de energia.¹²⁸⁻¹³¹ A combinação de nanotubos de carbono com outras estruturas passa pela sua disponibilidade em diferentes meios sintéticos, uma vez que sua produção se dá principalmente por deposição química a vapor, o que dificulta a modificação durante o processo. A modificação da superfície de NTC com grupos funcionais para aumento de sua dispersabilidade em meio aquoso é uma rota de baixo custo e com grande rendimento, resultando em NTC funcionalizados que podem ser modificados com ampla gama de materiais.¹³²

O uso de NTC em baterias vem sendo explorado principalmente em conjunto com outras estruturas, devido sua capacidade de aumentar a condutividade elétrica de materiais com caráter mais isolante, porém com excelentes propriedades para intercalação de íons, desde moléculas orgânicas,¹³³ fosfatos¹³⁴ e VO_x .¹³⁵

1.4.4 Dispositivos para armazenamento de energia baseados em hexacianoferratos e materiais carbonáceos

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. O tamanho crítico é o tamanho necessário para manifestar propriedades em nanomateriais. Quando o tamanho das partículas se encontra abaixo desse valor crítico, a propriedade se torna diferenciada.¹³⁶ Dado essas definições, um nanocompósito é um material em que pelo menos um de seus componentes está na faixa nanométrica e apresenta propriedades superiores quando comparado com os componentes separados.

Uma das limitações quanto a aplicação de HCF metálicos envolve sua baixa estabilidade e condutividade em determinados meios.¹³⁷ A preparação de compósitos entre nanoestruturas de carbono e HCF pode conferir estabilidade eletroquímica e condutividade aos eletrodos preparados.¹³⁸

Compósitos contendo materiais de carbono se mostram promissores para aplicações como baterias, mostrando capacidades específicas ao redor de 40 a 100 mAh g⁻¹, retenção de 60 até 100% ao longo de um número elevado de ciclos, em alguns casos chegando até 10000. Diferentes combinações de nanotubos de carbono e hexacianoferratos foram testadas, como de ferro,^{139, 140} níquel¹⁴¹ e vanádio.⁹⁰ No caso do VHCF, o trabalho de Wang e colaboradores demonstrou uma combinação com NTC em um catodo de baterias aquosas de Zn, atingindo valores de capacidade específica de 180 mAh g⁻¹ e excelente desempenho em condições drásticas de temperatura, performance altamente desejada para diferentes dispositivos de armazenamento de energia.¹⁴² O baixo número de trabalhos demonstrando essa combinação visando a aplicação nesse tipo de dispositivos reforça a oportunidade novos estudos para atingir um novo patamar de desempenho, além de novos fenômenos eletroquímicos a serem explorados.

1.5 Avanços em anodos e eletrólitos para baterias aquosas

Apesar de baterias aquosas fornecerem qualidades importantes como dispositivos de armazenamento de energia para o futuro, como baixo custo, alta segurança e condutividade eletrônica, ambiente de montagem simplificado e baixo impacto ambiental, a janela operacional desses dispositivos em laboratório é limitada a valores de 1,23 V vs SHE. Baterias de chumbo-ácido conseguem elevar o potencial por célula em até 2,1 V através de eletrólitos altamente concentrados e eletrodos que intrinsecamente elevam o potencial de eletrólise do sistema, como

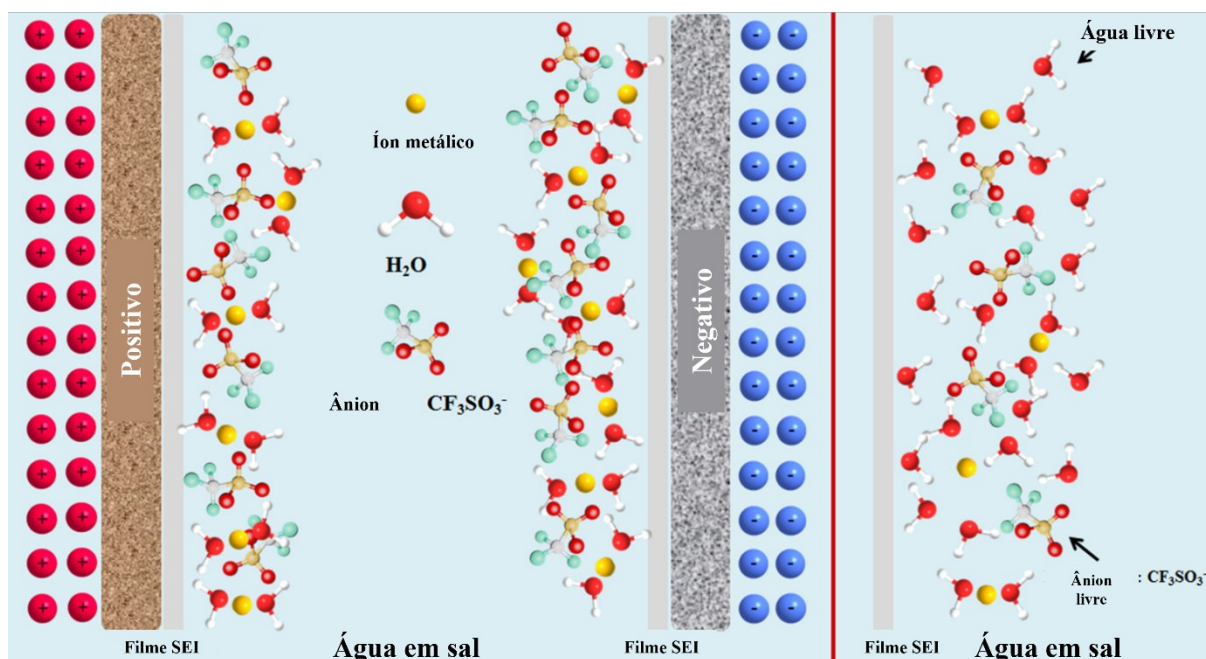
o PbO_2 .¹⁴³ Reações paralelas de evolução de hidrogênio e oxigênio promovem a degradação do solvente via eletrólise, o que exclui as escolhas de catodos e anodos contendo pares redox acima desse potencial, limitando as melhorias em densidade energética dos dispositivos.¹⁴⁴ A formação de hidrogênio no anodo representa o principal desafio, uma vez que grande parte das opções de anodos tem seus pares redox em valores acima dessa reação. Mesmo em quantidades traço, o hidrogênio impacta severamente a estrutura do eletrodo durante a ciclagem. Correções para pH alcalino visando deslocar o potencial da evolução de H_2 acabam por ter um efeito contraprodutivo, causando aumento na reação de evolução de oxigênio.¹⁴⁵

Para atingir uma janela de operação mais ampla, é necessário promover a estabilidade do eletrólito aquoso. Devido ao mesmo mecanismo operante, estratégias utilizadas na tecnologia de baterias de íon-lítio pavimentam um caminho para os eletrólitos aquosos.¹⁴⁶ O primeiro modelo de interface sólido-eletrólito (SEI, do inglês *solid electrolyte interface*) foi proposto por Peled,¹⁴⁷ onde essa interface é formada com o contato do metal com a solução ou primeiro ciclo de carga, composta por produtos insolúveis/parcialmente solúveis da redução de componentes do eletrólito, conferindo alta resistividade eletrônica ao anodo e atuando como uma barreira que permite condução iônica. As características desejáveis de uma interface devem ser estabilidade mecânica, boa adesão ao anodo, cobertura completa do anodo, além da presença de seus precursores no eletrólito. Esse mecanismo é um fator chave para segurança, potência, tempo de prateleira e ciclagens estáveis em baterias de íon lítio.^{145, 148}

O trabalho de Suo e colaboradores em 2015-2016 foi o pioneiro em reportar o preparo de eletrólitos aquosos de lítio com concentração elevada, promovendo a formação de um mecanismo análogo ao de baterias não-aquosas, elevando a janela de operação de 1,5 a 2,3 V.¹⁴⁵ Ao considerar sistemas semelhantes para eletrólitos que não empregam lítio, fator altamente desejável para baterias de armazenamento em rede, diversos fatores devem ser considerados. O design de um eletrólito funcional com interfaces eletrodo-eletrólito estáveis é crucial. Tanto sais inorgânicos como cloretos, sulfatos e percloratos são considerados em frente aos eletrólitos orgânicos de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, bisfluorsulfonilimida (FSI^-), bistriflimida (TFSI^-) e trifluormetanosulfato (OTF^-). Os compostos inorgânicos recebem uma consideração vantajosa quando comparados aos orgânicos, que embora já estudados e empregados em baterias de íon-lítio, apresentam alto custo e menor condutividade.¹⁴⁴ O uso de eletrólitos concentrados traz benefícios imensos aos sistemas aquosos, uma vez que a alta concentração promove alterações na esfera de solvatação do sistema, isolando as moléculas de água, que são rodeadas em sua atmosfera iônica pelas moléculas do eletrólito. Esse efeito reduz a atividade da água na solução,

e diminui a quantidade de moléculas de H_2O “livres” para interagir com os eletrodos e promover reações parasíticas que degradam a célula, como a evolução de H_2 .^{144, 145} Dessa forma, dispositivos com janela de operação de potencial elevada, estabilidade no anodo e eletrólito permitem ciclagens mais longas e com melhor desempenho na bateria. Um esquema representando os componentes de um eletrólito água em sal é representado na Figura 16.

Figura 16. Diagrama esquemático da estrutura de solvatação de um eletrólito água em sal.



Fonte: Adaptado de Wang, 2020.¹⁴⁴

Com o advento desse tipo de eletrólito, baterias aquosas de zinco têm sido consideradas a melhor alternativa para sistemas de armazenamento de energia em rede devido as excelentes propriedades já dispostas em relação ao zinco. Eletrólitos de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ e $[\text{SO}_4]^{2-}$,^{89, 144} tem recebido atenção especial, mas devido à baixa estabilidade de eletrólitos diluídos de sulfato e o alto preço da alternativa de sal de zinco orgânico, outras alternativas tem sido pesquisadas.

Recentemente Ji e colaboradores tem realizados excelentes avanços na produção de um eletrólito água em sal através de soluções concentradas de ZnCl_2 com eficiência Coulômbica de praticamente 100%. Para contexto, uma eficiência Coulômbica de 99% resulta em 37% de perda da capacidade da bateria após 100 ciclos. Esses estudos também demonstram a importância de sistemas anodo-eletrólito estáveis na investigação do desempenho de catodos de alto desempenho.^{55, 87, 149-152}

Levando em conta as considerações feitas, nesse trabalho foram preparados sólidos de ZrHCF e VHCF com OG e NTC funcionalizados, visando sua aplicação em diferentes dispositivos de armazenamento de energia aquosos. Os materiais preparados foram empregados em catodos através do método de *slurry*. O ZrHCF foi empregado em baterias aquosas de prótons em células de três eletrodos, enquanto o VHCF foi pareado com eletrólitos concentrados de ZnCl_2 em células de dois e três eletrodos. Os mecanismos de condicionamento e intercalação de cloro no VHCF foram estudados através de diferentes técnicas de caracterização, demonstrando a viabilidade comercial desse catodo com novos fenômenos eletroquímicos para HCF, além de comparação do seu desempenho com materiais semelhantes em trabalhos prévios utilizando metais de baixo custo com resultados superiores. O uso de eletrólitos concentrados com HCF se provou uma excelente alternativa para melhorias em capacidade específica, retenção e potencial médio para esses catodos, pavimentando um novo caminho para baterias utilizando essa classe de compostos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Os objetivos gerais do trabalho consistiram em preparar os materiais nanocompósitos de OG/ZrHCF, NTC/ZrHCF, OG/VHCF e NTC/VHCF através de síntese química utilizando o método de coprecipitação, caracterização de todos os materiais através de diversas técnicas e o desenvolvimento de eletrodos para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

2.2 Objetivos específicos

A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação dos materiais, onde os objetivos específicos foram preparar pela via química de coprecipitação os sólidos compósitos de OG/ZrHCF, NTC/ZrHCF, OG/VHCF e NTC/VHCF e materiais de controle (ZrHCF e VHCF), os quais constituem parte dos compósitos.

A segunda etapa do trabalho consistiu na caracterização dos materiais pelas seguintes técnicas:

- Difractometria de raios X para caracterização estrutural;
- Espectroscopia no infravermelho para análises vibracionais;
- Espectroscopia Raman para análises vibracionais;
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para caracterização estrutural;

- Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado para análise elementar dos materiais;
- Análise termogravimétrica para estudos de estabilidade térmica e análise do teor de água;
- Microscopia eletrônica de varredura para analisar morfologias, dimensões e disposição dos materiais;
- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia visando análise elementar das amostras;
- Microscopia eletrônica de transmissão para analisar morfologias, dimensões e disposição dos materiais;

A terceira etapa do trabalho consistiu no desenvolvimento da preparação de eletrodos através do método de *slurry* e seu subsequente estudo através de experimentos eletroquímicos como voltametria cíclica e testes de carga e descarga para otimização dos melhores materiais, eletrólitos e parâmetros eletroquímicos em dispositivos de armazenamento de energia utilizando diferentes eletrólitos.

A quarta etapa do trabalho consistiu na elucidação de diferentes fenômenos químicos e eletroquímicos envolvidos no sistema de VHCF e eletrólito baseado em ZnCl_2 , com diferentes técnicas de caracterização para definição de processos de interface eletrólito-catodo e inserção de cloreto na estrutura do VHCF.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida por meio do sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Bedford, MA, EUA), sob temperatura ambiente e presença de oxigênio, com exceções devidamente mencionadas no texto. Os reagentes, suas purezas e devidas origens estão exibidas na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes e materiais utilizados no trabalho.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Empresa (Origem)
Nanotubos de carbono NC7000MWCNT	—	90 (m/m)	Nanocyl (Bélgica)
Grafite em pó		99,0 (m/m)	Sigma-Aldrich (EUA)
Permanganato de potássio	KMnO_4	99,7 (m/m)	Quimis (Brasil)

Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	29,0 (m/m)	Synth (Brasil)
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99,0 (m/m)	Êxodo Científica (Brasil)
Oxicloreto de zircônio octahidratado	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99,0 (m/m)	ACS (EUA)
Cloridrato de dopamina	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$	–	Sigma (Alemanha)
Óxido de Vanádio (V)	V_2O_5	98,0 (m/m)	Sigma-Aldrich (EUA)
Sulfato de zinco	ZnSO_4	99,9 (m/m)	Alfa Aesar (EUA)
Cloreto de Zinco	ZnCl_2	99,95 (m/m)	Alfa Aesar (EUA)
Cloreto de Lítio	LiCl	98,0 (m/m)	Tokyo Chemical Industry (Japão)
Cloreto de tetrametilamônio	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$	97,0 (m/m)	Tokyo Chemical Industry (Japão)
Cloreto de tetraetilamônio	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NCl}$	97,0 (m/m)	Sigma-Aldrich (EUA)
Dimetilcarbonato	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	99,9 (m/m)	BASF (Alemanha)
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	99,5 (m/m)	Sigma-Aldrich (EUA)
<i>Carbon black</i>		-	Cabot (EUA)
<i>Ketjenblack</i>		-	Sigma-Aldrich (EUA)
Papel de fibra de carbono		-	Alibaba (China)
Folha de titânio	Ti	99,0 (m/m)	Alibaba (China)
Folha de zinco 0,1 mm	Zn	99,9 (m/m)	Alibaba (China)
Folha de zinco 0,25 mm	Zn	99,9 (m/m)	Thermo Fisher (EUA)
Separador de fibra de vidro	Si	99,9 (m/m)	Whatman (Reino Unido)
Polifluoreto de vinilidona	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$	98,0 (m/m)	Sigma-Aldrich (EUA)
Metil-1-Pirrolidona-2	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99,0 (m/m)	Êxodo Científica (Brasil)
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,8 (v/v)	Synth (Brasil)
Éter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	95,0 (v/v)	Isofar (Brasil)
Ácido nítrico	HNO_3	65 (m/m)	Synth (Brasil)
Ácido clorídrico	HCl	99,8 (m/m)	Neon (Brasil)
Ácido fosfórico	H_3PO_4	85,0 (m/m)	Hexis Científica (Brasil)

Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95,0 (m/m)	Hexis Científica (Brasil)
-----------------	--------------------------------	------------	------------------------------

3.2 Preparação dos materiais e eletrólitos

3.2.1 *Preparação do óxido de grafeno*

O óxido de grafeno foi obtido através de uma modificação no método melhorado de Hummers.¹¹⁴ A síntese do OG consistiu em uma solução 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄ concentrado (360:40 mL) adicionada a mistura de 1,5 g de flocos de grafite com 18 g de KMnO₄. O meio reacional foi aquecido a 50 °C e mantida sob agitação magnética por 12 h. Em seguida, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e recebeu água gelada (400 mL) contendo 30% H₂O₂ (3 mL). A mistura permaneceu em repouso por 5 h e foi lavada com água destilada e centrifugada (3000 rpm por 20 min), com o sobrenadante decantado em seguida. O processo de lavagem foi repetido cinco vezes. O material sólido remanescente foi lavado em sequência com 100 mL de água, 100 mL de 30% HCl e 100 mL de etanol. O sólido obtido (óxido de grafite) foi seco a 60 °C por 24 h. Para a preparação dos materiais nanocompósitos, o óxido de grafite é mantido sob sonicação em ultrassom de banho durante 30 min, obtendo uma dispersão de óxido de grafeno no meio desejado.

3.2.2 *Modificação de nanotubos de carbono*

Os nanotubos de carbono foram modificados com uma adaptação de um método previamente reportado.¹³² Os NTC (30 mg) foram adicionados a 36 mL de uma solução concentrada de H₂SO₄/HNO₃ (24:12 mL) e dispersos em ultrassom de banho durante 1 h. A mistura foi lavada com água destilada e centrifugada (3000 rpm por 20 min), e o sobrenadante foi decantado. O material sólido remanescente foi lavado com água destilada e centrifugada sucessivamente. O processo de lavagem foi repetido três vezes. O sólido obtido foi seco a 60°C por 24 h.

3.2.3 *Compósitos de hexacianoferrato de zircônio*

O hexacianoferrato de zircônio foi sintetizado com uma adaptação do método previamente reportado.⁸⁵ Usando duas pipetas volumétricas de vidro, duas soluções foram adicionadas lentamente (1 gota/segundo) a um balão de fundo redondo contendo 20 mL de HCl 0,01 mol L⁻¹, previamente purgada com N₂. Todas as outras soluções foram preparadas no mesmo meio ácido purgado. A primeira solução consistia em 10 mL de K₃Fe(CN)₆ 0,02 mol L⁻¹ e 0,002 mol L⁻¹ de cloridrato de dopamina. A segunda solução conteve 10 mL de ZrOCl₂ 0,02

mol L⁻¹. O meio de reação foi mantido fechado e sob agitação magnética por 3 h, com a formação de um precipitado branco. O sólido obtido foi lavado por filtração com água destilada, etanol e éter etílico em um funil de vidro sinterizado sob vácuo. Subsequentemente, o material foi seco sob um fluxo de ar contínuo.

A preparação do compósito de OG/ZrHCF consistiu na dispersão de 8 mg de óxido de grafite em 20 mL de 0,01 mol L⁻¹ HCl purgada com N₂, utilizando um balão de fundo redondo, através de um ultrassom de banho por 30 min. A síntese do ZrHCF na dispersão de OG foi realizada em sequência de acordo com o procedimento mencionado acima.

A preparação do compósito de NTC/ZrHCF consistiu na dispersão de 0.3 mg de NTC funcionalizados em 20 mL de 0,01 mol L⁻¹ HCl purgada com N₂, utilizando um balão de fundo redondo, através de um ultrassom de banho por 30 min. A síntese do ZrHCF na dispersão de NTC foi realizada em sequência de acordo com o procedimento mencionado acima.

3.2.4 *Compósitos de hexacianoferrato de vanádio*

O hexacianoferrato de vanádio foi sintetizado com uma adaptação de um método previamente reportado.²¹ Usando duas pipetas volumétricas de vidro, duas soluções foram adicionadas lentamente (1 gota/s) a um balão de fundo redondo fechado contendo 20 mL de água destilada, previamente purgada com N₂. Todas as outras soluções foram preparadas no mesmo meio purgado. A primeira solução contendo 10 mL de K₃Fe(CN)₆ 0,144 mol L⁻¹. A segunda solução foi obtida em duas etapas. Inicialmente, 0,533 g de V₂O₅ foram solubilizados em HCl 21% (m/m) sob agitação magnética e aquecimento (T = 60 °C) durante 30 min. Essa solução recebeu uma adição lenta de 106 mg de glicerol, produzindo uma solução verde-floresta. Em sequência, 3,75 mL da solução precursora foram diluídos em 10 mL de água destilada, produzindo uma solução azul. Essa solução foi adicionada na segunda pipeta. As duas soluções foram adicionadas ao meio reacional fechado em um fluxo de aproximadamente 1 gota s⁻¹, e mantidas sob agitação magnética e aquecimento (T = 40 °C) durante 3 h, produzindo um sólido verde escuro. O sólido obtido foi centrifugado e lavado com água destilada (3000 rpm por 20 min) duas vezes. Subsequentemente, o material foi seco a 70 °C *overnight*.

Os procedimentos para obter os compósitos de OG/VHCF e NTC/VHCF foram idênticos aos descritos na seção de compósitos de ZrHCF.

O sólido utilizado para produção de eletrodos nos testes eletroquímicos foi produzido com pequenas modificações devido a diferenças na estrutura do laboratório do grupo do Prof.

Ji., além das condições climáticas inerentes dos Estados Unidos. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura de grau HPLC purgada com Ar. Ambas as soluções tiveram seu volume aumentado para 50 mL mantendo as concentrações utilizadas previamente. Foram adicionados 40 mL de cada solução em um frasco fechado contendo 40 mL de água ultrapura de grau HPLC purgada com Ar sob agitação e aquecimento ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). A adição lenta foi realizada com o auxílio de um sistema empregando seringas, agulhas metálicas e uma bomba hidráulica (LongerPump, LSP02-1B) sob um fluxo de $1.85\text{ }\mu\text{L s}^{-1}$. O sólido verde escuro resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada duas vezes (9000 rpm durante 5 min cada) e seco em mufla *overnight* em uma temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.5 *Preparação e modificação dos eletrodos de trabalho de grafeno com hexacianoferrato de zircônio*

Os eletrodos de grafeno foram impressos por um processo de carbonização de um substrato de poliimida irradiado por um laser de CO_2 .⁶⁴ A impressão foi realizada em uma máquina de corte e gravação a laser VS4040 SMART-50W da marca Visutec, com precisão de 0,01 mm e resolução de 0,0125 mm. A velocidade de impressão dos eletrodos foi de 54 mm s^{-1} , potência de 4,8 W, fluxo de ar de 10 L min^{-1} e umidade 37 g m^{-3} . Os substratos de grafeno LIG foram cortados em áreas de 25 cm^2 para modificação com os compósitos.

Visando a modificação do eletrodo foi preparado um *slurry* contendo 40 mg do sólido de ZrHCF, 5 mg de polifluoreto de vinilidona (PVDF, do inglês *polyvinylidene difluoride*) como surfactante e 5 mg de *carbon black* (composição 80:10:10 % m/m). Os três componentes foram adicionados a 500 μL de metil-1-pirrolidona-2 (NMP) em um frasco de 10 mL e mantidos sob agitação magnética *overnight*. Em sequência, o *slurry* obtido foi depositado na superfície do eletrodo de trabalho. Com o auxílio de uma régua metálica, previamente limpa com álcool etílico absoluto, foi espalhado ao longo da área do eletrodo, para disposição homogênea do material em todo eletrodo. A altura da régua foi regulada e mantida constante com o auxílio de camadas sobrepostas de fita isolante presa nas laterais do eletrodo, garantindo que a espessura do *slurry* depositado fosse a mesma em toda sua extensão. Posteriormente, o eletrodo foi seco a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma placa de aquecimento por 2 h e a temperatura ambiente por 22 h. Os eletrodos foram cortados em áreas de $2,5\text{ cm}^2$ e pesados, para posterior utilização nos testes eletroquímicos.

3.2.6 *Preparação e modificação dos eletrodos de trabalho com hexacianoferrato de vanádio*

Para modificação dos coletores de corrente de papel de fibra de carbono, a proporção utilizada foi de 70:20:10 (material ativo: aditivo de carbono: PVDF — % m/m). O aditivo de carbono utilizado nesse procedimento foi o KetjenBlack. O material ativo (VHCF) foi propriamente macerado em conjunto com o aditivo de carbono em um cadinho de ágata. Subsequentemente, o PVDF foi adicionado no cadinho na forma de uma solução 30 mg mL^{-1} em NMP, com subsequente adição de aproximadamente $100 \text{ }\mu\text{L}$ de NMP. Após constante maceração e agitação manual com o pistilo, o *slurry* obtido foi aplicado sobre os coletores de corrente com o auxílio de uma espátula de plástico. Todas as quantidades utilizadas foram ajustadas para obtenção de um carregamento de massa de aproximadamente 3 mg cm^{-2} . Os eletrodos foram secos em estufa a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ *overnight* e posteriormente pesados.

Para os eletrodos utilizados nos testes de célula *pouch*, os coletores de corrente de folha de titânio tiveram sua rugosidade levemente ampliada com auxílio de uma lixa. A composição desse eletrodo foi de 86,5:2:11,5 (material ativo: aditivo de carbono: PVDF — % m/m), com um carregamento de massa de aproximadamente 8 mg cm^{-2} . O aditivo de carbono utilizado foi uma dispersão de nanotubos de carbono, PVDF em NMP, da marca Tuball. O *slurry* produzido foi depositado sobre a folha de titânio com o auxílio de um depositador de filmes finos Doctor Blade - MSK-AFA-II-VC da marca MTI com auxílio de vácuo e aquecimento de $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ *overnight*. Tanto o catodo quanto o anodo de folha de zinco $0,1 \text{ mm}$ foram propriamente soldados com folhas de titânio e posicionados com um separador de fibra de vidro, com a quantidade apropriada de eletrólito em pacotes de alumínio revestidos com plástico e polímero. Posteriormente os catodos produzidos foram selados a vácuo utilizando o equipamento MSK-11A-S da marca MTI. A proporção de massa catodo/anodo foi de 1:2 e a proporção N/P foi de 5:1.

3.2.7 *Preparação de eletrólitos*

Para os testes com o ZrHCF, as soluções de H_2SO_4 foram preparadas em água deionizada. Nos testes com o VHCF, as soluções de ZnSO_4 e cloreto de tetrametilamônio (TEACl, do inglês *tetraethylammonium chloride*) foram preparadas com água ultrapura grau HPLC.

Os eletrólitos de cloreto de zinco utilizado nos testes de ciclagem foi preparado de acordo com o método previamente reportado pelo grupo de pesquisa do Prof. Ji.⁵⁵ O eletrólito

concentrado de zinco (ECZ) consiste em 30 *m* ZnCl₂, 5 *m* LiCl, 10 *m* cloreto de trimetilamônio (TMACl, do inglês *tetramethylammonium chloride*) e 11,1 *m* dimetilcarbonato (DMC) (*m* = mol_{soluto} kg⁻¹_{solvente}, molalidade). As devidas quantidades dos sais componentes e água ultrapura grau HPLC foram previamente pesadas e adicionadas em um frasco, que recebeu leve aquecimento de um secador de cabelos convencional para sua solubilização, enquanto o DMC era adicionado ao eletrólito. Posteriormente o frasco permaneceu em estufa a 30 °C *overnight* até sua utilização.

3.3 Instrumentação

3.3.1 Difratometria de raios X

A análise das estruturas cristalinas dos sólidos nanocompósitos produzidos neste trabalho foi executada no aparelho XRD 6000 da Shimadzu (Japão) utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA em um intervalo de 5 a 80°, com um passo de 2°/min e acumulação de 1 ponto/segundo. O difratômetro se localiza no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pertencente a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM). No caso dos eletrodos analisados, os padrões foram obtidos em um difratômetro Rigaku MiniFlex 300/600 com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em um intervalo de 5 a 80°, com um passo de 0.25°/min. Todos os eletrodos analisados tiveram sua superfície cuidadosamente limpa com água ultrapura de grau HPLC. O equipamento se encontra na XRD Diffraction Facility, localizada no Departamento de Química da Oregon State University em Corvallis, Oregon, Estados Unidos.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros FTIR (*Fourier transform infrared*, do inglês – infravermelho por transformada de Fourier) foram adquiridos na região de 4000 to 300 cm⁻¹, através de um acessório ATR (*Attenuated total reflectance*, do inglês – reflectância total atenuada). O espectrofotômetro modelo Frontier MIR/FIR da PerkinElmer (EUA) contendo o acessório ATR da Pike Technologies (EUA) se encontra no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT) e pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo, o qual tanto o LAFOT quanto Nanotechnology Scientific Solutions (NANOSSOL) são vinculados.

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no 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 633 nm, com uma grade de resolução de 600 gr/mm, em um intervalo de 300 a 3000 cm^{-1} . O aparelho se localiza no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia pertencente ao RELAM. As deconvoluções dos espectros foram realizadas utilizando o software Origin 8.5, com o modelo matemático de ajuste de Lorentz.

3.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medidas de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) foram realizadas em um Physical Electronics Quantera II Hybrid. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente. Os eletrodos analisados tiveram sua superfície cuidadosamente limpa com água ultrapura de grau HPLC. A calibração da escala de energia do sistema foi em referência ao Cu 2p_{3/2} em 932.6 eV e Au 4f em 84.0 eV, utilizando radiação Al K α monocromatizada ($h\nu = 1486.6$ eV, em 50 watts e com 100 μm de diâmetro de feixe). Os espectros de XPS foram analisados e ajustados através do software CasaXPS. As medidas foram realizadas em colaboração com o Analytical and Development Labs localizado na HP Inc., sediado em Corvallis, Oregon, Estados Unidos.

3.3.5 Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

As medidas de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) foram realizados em um Spectro Acros ICP-OES com a tocha montada na posição axial em relação ao detector. As amostras sólidas foram dissolvidas em 6 mL de ácido nítrico ultrapuro 13 mol L⁻¹ durante 2 dias, com subsequente diluição para análise. As concentrações de vanádio, ferro e potássio foram determinadas por calibração externa, usando uma diluição de 20 vezes em ácido nítrico ultrapuro 2% (v/v). O equipamento situa-se no laboratório W. M. Keck Collaboratory for Plasma Mass Spectrometry na Oregon State University.

3.3.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento DTG-60H da marca Shimadzu, com um fluxo de ar atmosférico de 50 mL/min, em um intervalo de temperatura de 28 a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de aquisição de 1 s. O aparelho se localiza no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pertencente ao RELAM. As análises termogravimétricas

realizadas na Oregon State University foram feitas em um analisador de perda de massa SDT Q600 da marca TAINstruments, através da colaboração com o Nyman Resarch Group do Departamento de Química.

3.3.7 *Microscopia eletrônica de varredura*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acessório de emissão de campo foram obtidas a partir do microscópio Mira FEG-SEM da Tescan (República Tcheca) operado em 10 kV com detector de elétrons secundários que se situa no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pertencente ao RELAM. A massa de 1 mg de cada amostra foi pesada e dispersa em ultrassom de banho por 5 min em etanol, com sua subsequente deposição nos substratos e secagem a 50 °C por 2 horas em estufa.

3.3.8 *Espectroscopia de raios X por dispersão em energia*

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) foi executada pelo aparelho INCA X-ACT da Oxford acoplado ao equipamento de MEV, cujo imagens foram utilizadas para extrair os espectros.

3.3.9 *Microscopia eletrônica de transmissão*

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas por um microscópio Hitachi modelo HT7700 no modo de alta resolução (HR) com voltagem de aceleração de 100 kV, com as amostras sendo dispersas em álcool por sonicação e posteriormente depositadas em grades de cobre recobertas por filme de FORMVAR (resina termoplástica de polivinil formal). O equipamento situa-se no Laboratório Multiusuário do campus Umuarama da Universidade Federal de Uberlândia pertencente ao RELAM.

3.3.10 *Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível*

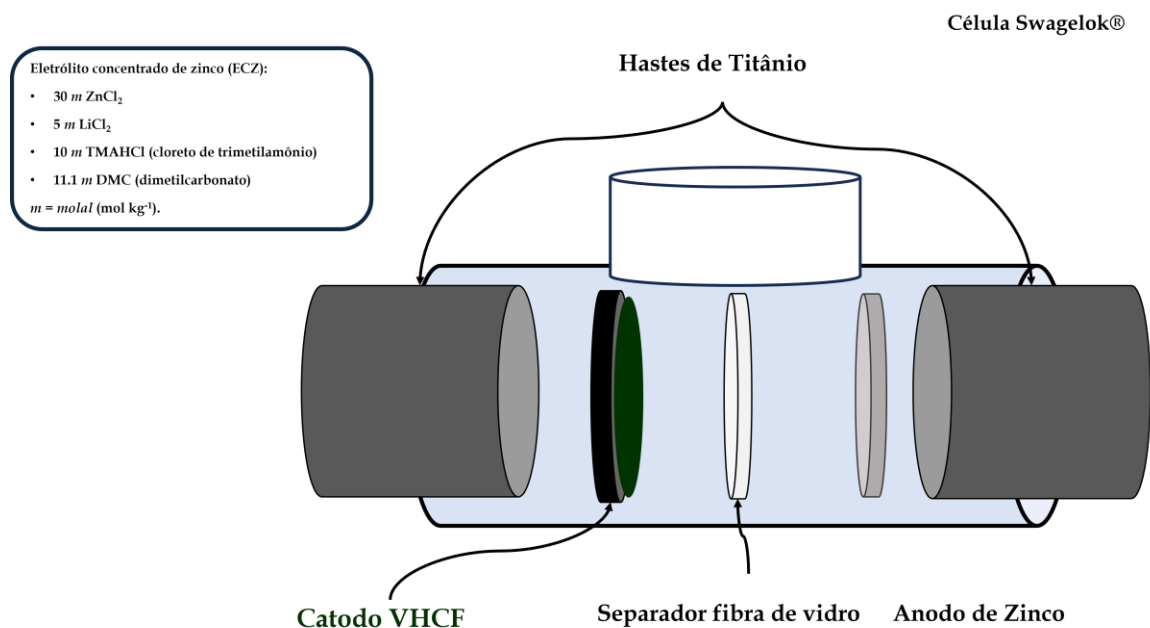
As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Lambda 1050 da PerkinElmer em uma região de 200 a 800 nm com a lâmpada de tungstênio-halogênio em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As medidas foram realizadas em colaboração com o Materials Discovery Laboratory do Departamento de Química da Oregon State University.

3.3.11 Medidas eletroquímicas

Para as medidas realizadas no ZrHCF, todas os testes foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido, usando um sistema de três eletrodos: substratos de grafeno sintetizados por LIG (*Laser-induced graphene*, do inglês – grafeno induzido por laser) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um fio de prata recoberto por AgCl imerso em solução saturada de KCl 3 mol L⁻¹ (Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(aq)⁻) como eletrodo de referência miniaturizado.¹⁵³ A célula eletroquímica utilizada (capacidade de 10 mL e 0,110 cm² de área de contato com o eletrodo) teve seu design obtido utilizando o software Simplify 3D e o arquivo .stl padrão utilizado pela impressora 3D (Core A3 GTMax3D®, Campinas, Brasil) para manufatura da célula por tecnologia de deposição de material fundido (FDM). O material impresso foi um filamento de ABS (Acrilonitrila butadieno estireno) (3Dfila; 1,75 mm). O arquivo modelo STL foi preparado utilizando o software SketchUp e seccionado no Simplify3D para gerar o arquivo .GCODE para realizar a impressão.¹⁵⁴ A impressão da célula foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas foram realizadas em um potenciostato da marca Admiral Instruments (EUA) modelo Squidstat Solo 1374, utilizando o software Squidstat User Interface versão 2.29.08.2022. A análise dos perfis voltamétricos e aquisição de picos redox foi realizada no software Zahner Analysis versão *build* 845.

Para as medidas realizadas no VHCF, todos os testes foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido. As medidas de carga e descarga foram conduzidas em um *cycler* Landt CT3002AU, com precisão de 0.05%, correspondendo a 0,5 µA em uma faixa de 1 mA. Os testes foram realizados em um sistema de dois eletrodos em células Swagelok®, sendo o catodo composto pelo coletor de corrente de papel de fibra de carbono e o material de interesse e o anodo folha de zinco de espessura de 0.25 mm, separados por fibra de vidro. Uma imagem contendo o esquema da célula eletroquímica utilizada é representada na Figura 17.

Figura 17. Célula eletroquímica utilizada nos testes do catodo de VCF em ECZ.



Para o teste em células *pouch*, o coletor de corrente utilizado foi folha de titânio e folha de zinco com espessura de 0.1 mm como anodo, com uma capacidade estimada de 8,4 mAh cm^{-2} . Os testes de voltametria cíclica foram realizados em uma configuração de três eletrodos em células Swagelok®, sendo o catodo composto pelo coletor de corrente de papel de fibra de carbono e o material de interesse, folha de zinco de espessura de 0.25 mm como anodo e um fio de prata recoberto por AgCl imerso em solução saturada de KCl 3 mol L^{-1} ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$) como eletrodo de referência (todos os potenciais foram convertidos para Zn^{2+}/Zn a fim de comparação com demais eletrodos da literatura). As medidas foram conduzidas em um potenciostato Biologic VMP-3, e os dados analisados utilizando o software EC-Lab.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sólidos sintetizados

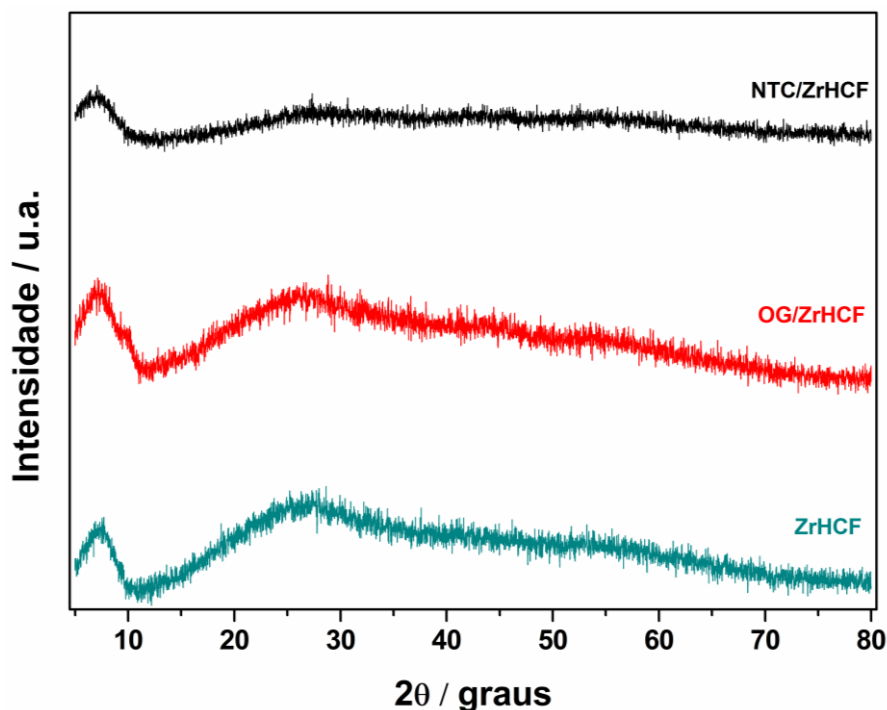
4.1.1 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica bastante utilizada para determinação estrutural de uma variedade de compostos, desde sólidos iônicos e moleculares a polímeros e proteínas. A interação entre os raios X e os elétrons vizinhos ao núcleo dos átomos do material permite a distinção entre elementos, uma vez que estes possuem número de elétrons diferentes. A distância entre os átomos nos planos cristalinos das estruturas resulta em diferentes ângulos de difração da radiação incidente e através da equação de Bragg, é possível estudar o padrão de

difração da estrutura. Essa informação detalhada vem com limitações relacionadas aos tipos de materiais que podem ser estudados, sendo eles em sua maioria, cristalinos.¹¹⁸

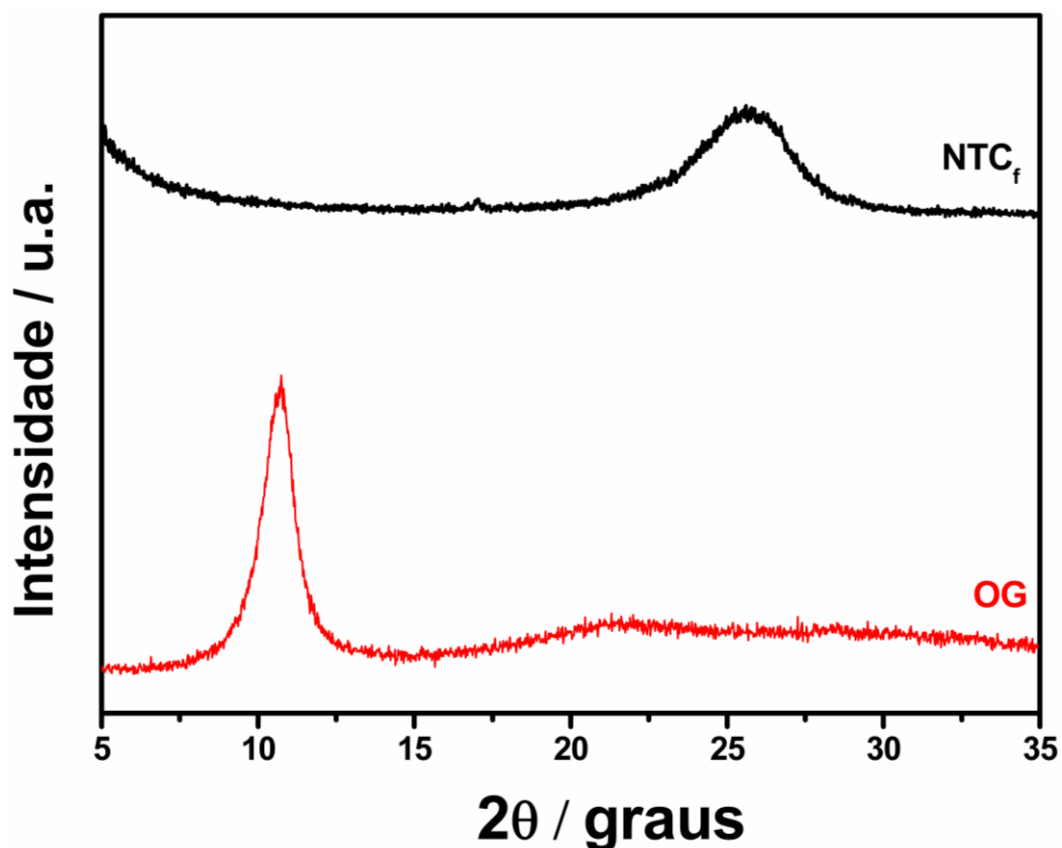
A Figura 18 exibe os padrões de difração para todas as amostras sintetizadas contendo ZrHCF. Como pode ser observado, todas apresentaram um perfil de difração amorfo e nenhuma estrutura associada ou semelhante a outros HCF pode ser encontrada, como também picos associados com nanomateriais de carbono. A informação do perfil de difração do ZrHCF é limitada em trabalhos previamente publicados, com ausência dessa técnica ou com discussões insuficientes em relação as características amorfas do material.¹⁵⁵ Caracterizações adicionais são necessárias para atestar a presença dos materiais pretendidos nesse trabalho, além de aprofundar a discussão das ligações entre átomos dessas estruturas.

Figura 18. Padrões de difratometria de raios X obtidos para os compósitos de ZrHCF.



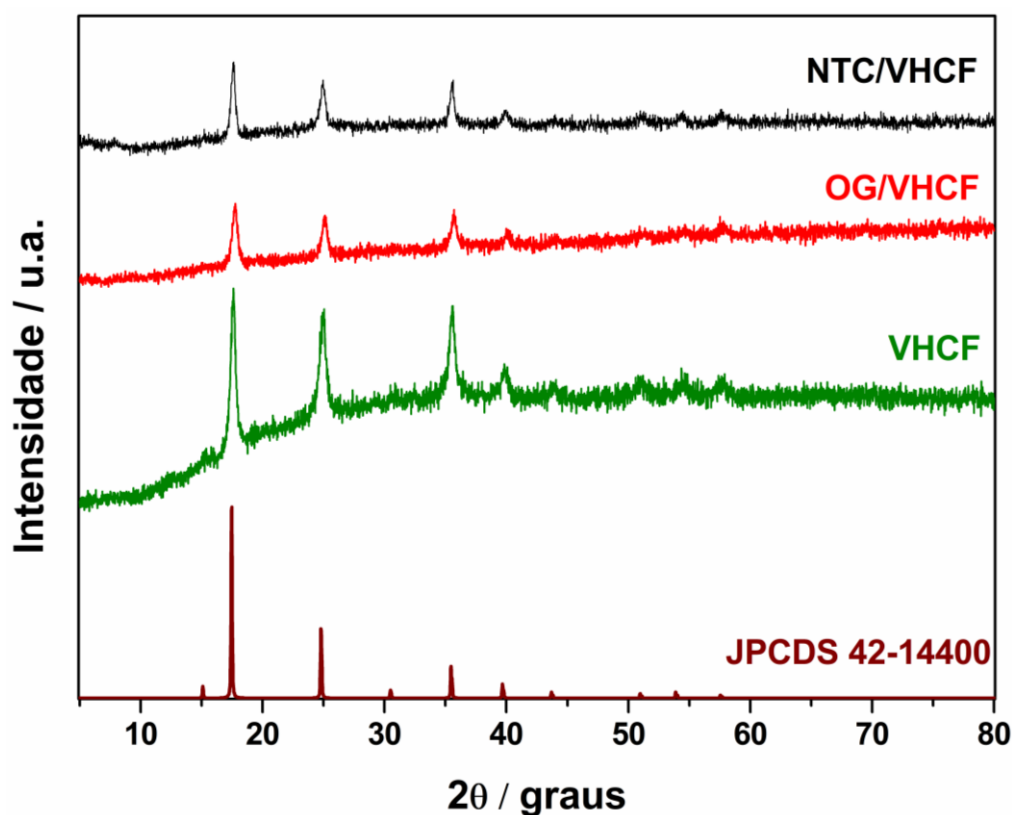
Os padrões de difração para as amostras de VHCF são apresentados na Figura 20, os quais exibem os mesmos planos nas três amostras, com nenhum pico associado a nanoestruturas de carbono sendo observado. A maior quantidade de HCF em comparação com o material de carbono na amostra se reflete em uma maior intensidade para seus picos, reduzindo a possibilidade de observar os picos esperados para o OG e NTC, em $2\theta = 9,8^\circ$ e $2\theta = 25,0^\circ$, respectivamente, observados nas análises nos materiais de controle sintetizados (Figura 19).¹¹⁸

Figura 19. Padrões de difratometria de raios X para as amostras de OG e NTC funcionalizados.



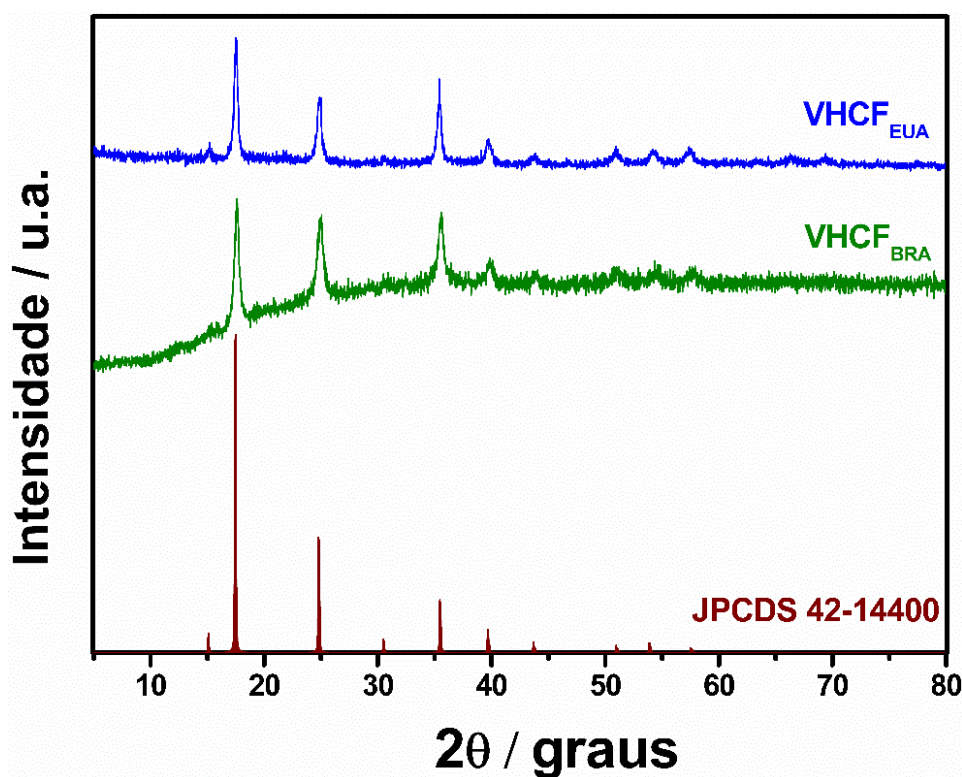
O trabalho em que essa síntese foi baseada compara seus padrões obtidos com um material de CuHCF e afirma que o VHCF não apresenta padrões reportados.²¹ Porém, diferentes pesquisadores atribuíram o padrão JPCDS 42-14400 previamente publicado¹⁵⁶ em seus trabalhos com materiais similares¹⁵⁷ e VHCF.^{89, 158} Como Peng *et al.* explicam em seu trabalho, o VHCF possui cristalinidade inferior quando comparado com o azul da Prússia ou outros análogos. Seus defeitos e estrutura relativamente mais aberta explicam o ruído e baixa intensidade dos picos nas amostras sintetizadas. Essa característica pode ser crucial na performance desses materiais como componentes em dispositivos de armazenamento de energia.

Figura 20. Padrões de difratometria de raios X obtidos para os compósitos de VHCF e o padrão atribuído.



Com o objetivo de atestar o diferente tempo de adição e volume de solução empregado na produção do sólido de VHCF visando a produção de catodos para baterias de zinco, a Figura 21 apresenta ambos os padrões de difração para as amostras obtidas no Brasil e nos Estados Unidos. É notável que o material produzido apresenta o mesmo grupo de picos característicos para o VHCF, indicando que a alteração desses parâmetros não produziu fases cristalinas diferentes. Porém, devido a uma adição ainda mais controlada de reagentes no meio reacional, a amostra produzida nos EUA apresenta menor ruído e picos mais definidos quando comparada com a produzida no Brasil. Visando aplicações em escala industrial, esse resultado mostra a importância de parâmetros como adição controlada e volume de reação para obtenção de sólidos de diferentes cristalinidades. É importante reforçar que como os difratogramas foram obtidos em diferentes aparelhos, com calibrações e ajustes de porta amostra diferentes, os resultados observados em relação ao ruído da medida também devem ser atribuídos a esse efeito, além dos fatores ambientais inerentes a produção do sólido em laboratórios de diferentes países. Com esses parâmetros em mente, é possível afirmar que ambos os sólidos possuem qualidade, pureza e características reprodutíveis para o estudo.

Figura 21. Padrões de difratometria de raios X obtidos para o VHCF em procedimentos de síntese modificados.



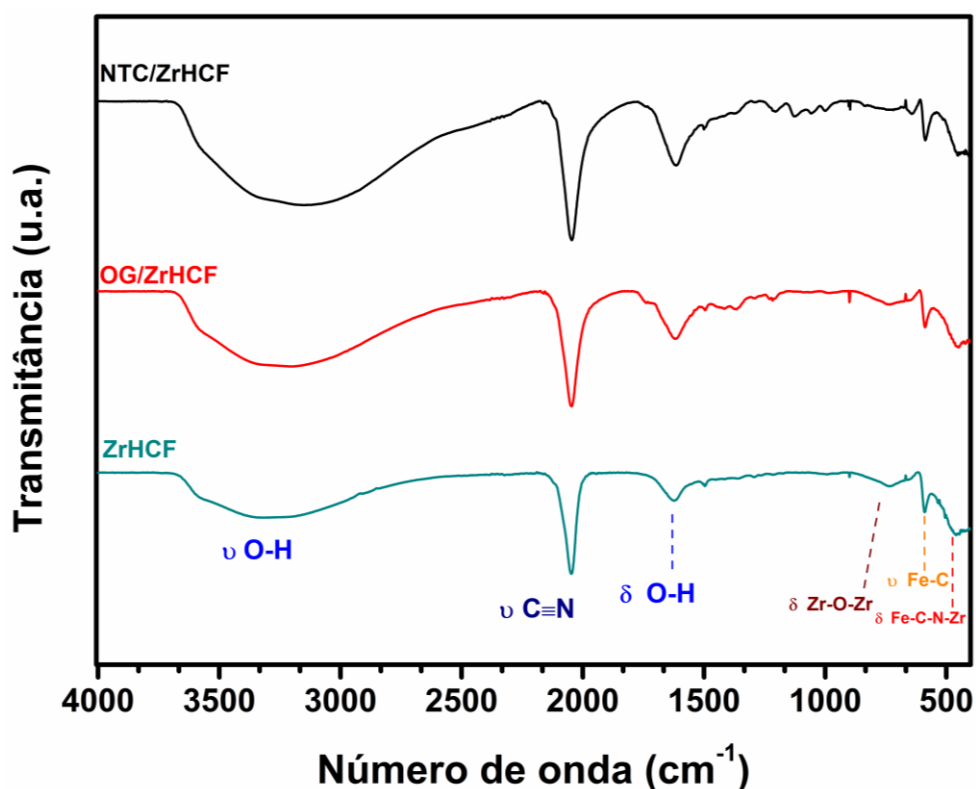
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica vibracional usada em uma ampla variedade de amostras em diversos campos de estudo. A interação entre a radiação com as vibrações das moléculas é estudada pela transferência da energia dos fótons para a molécula e a subsequente mudança nos seus estados vibracionais. As transições entre os níveis de energia da vibração molecular são medidas pela absorção da radiação. A interação é uma condição de ressonância envolvendo a transição entre esses níveis de energia, mediada pelo momento de dipolo elétrico. Suas bandas são caracterizadas pela sua frequência, intensidade e forma. Esses espectros fornecem uma “impressão digital” da estrutura molecular, dinâmica e ambiente químico.¹¹⁸

Na Figura 22, são exibidos espectros similares para as três amostras de ZrHCF. A presença do hexacianoferrato é atestada pela banda de estiramento da ligação $C\equiv N$ em 2048 cm^{-1} . A ausência de um ombro evidente nesse modo vibracional sugere a presença de apenas um estado de oxidação nos metais ligados ao grupo cianeto.^{159, 160} Ao redor de 590 e 450 cm^{-1}

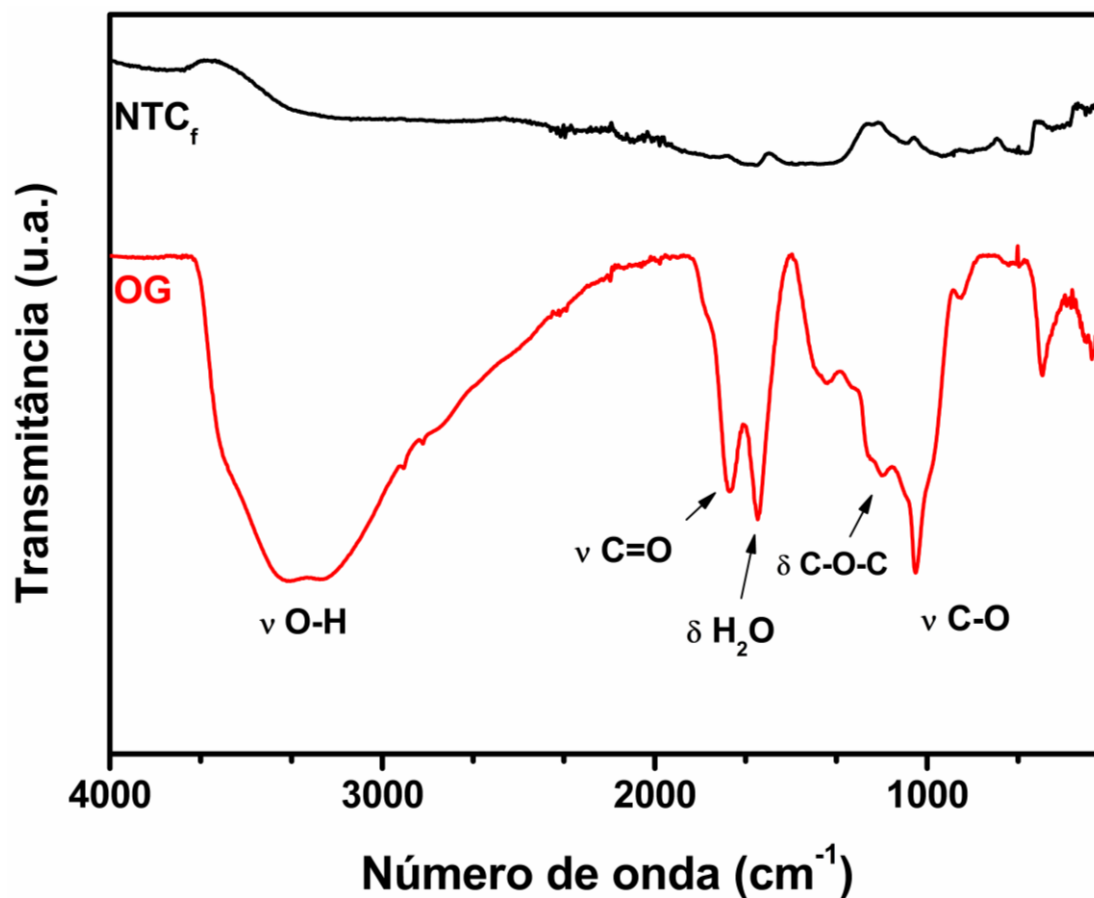
são encontradas as bandas de estiramento da ligação Fe–C e deformação angular de Fe–C≡N–Zr, respectivamente. A banda em 450 cm^{-1} é bastante diferente das observadas em amostras de azul da Prússia, devido a alterações no ambiente químico dessa ligação, com a troca do metal envolvido na ligação do cianeto. Além disso, devido ao caráter oxigenofílico do zircônio, são observadas bandas de deformação angular de Zr–O–Zr, também reportadas para esses materiais em trabalhos prévios na literatura, que contribuem para a alteração do ambiente químico e momento dipolo das ligações, alterando intensidade e forma das bandas no espectro. Os estiramentos e deformações angulares de O–H também são observados em bandas ao redor de 3400 e 1633 cm^{-1} , respectivamente, onde a banda relacionada ao estiramento pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas, não-coordenadas e coordenadas.⁸¹

Figura 22. Espectros de IV das amostras de ZrHCF e seus compósitos.



As bandas esperadas para os grupos funcionais de OG e NTC funcionalizados na região de $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, apresentam baixa intensidade. Porém, a banda do estiramento O–H é relativamente mais intensa nos compósitos desses materiais, sugerindo a presença de nanoestruturas de carbono, com grupos funcionais contendo essa ligação, nos compósitos. Nos espectros das nanoestruturas de carbono isoladas (Figura 23), é possível notar que os sinais referentes ao OG podem ser ampliados e atribuídos a diferentes grupos funcionais oxigenados, enquanto a amostra de NTC funcionalizado apresenta uma menor intensidade nessas bandas.

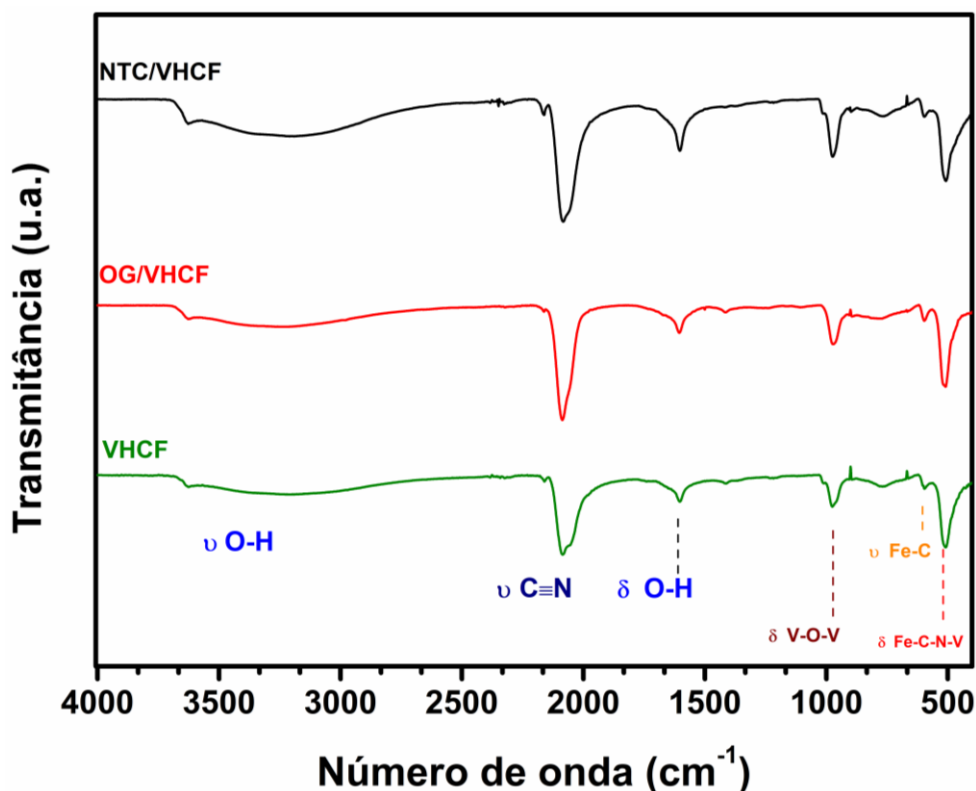
Figura 23. Espectros de IV das nanoestruturas de carbono preparadas.



Na Figura 24, são exibidos espectros similares para todas as três amostras contendo VHCF. A presença de hexacianoferrato é atestada pela banda de estiramento de $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2086 cm^{-1} . O surgimento de um ombro nesse modo vibracional sugere a presença de mais de um estado de oxidação nos metais ligados ao grupo cianeto.¹⁵⁹ Esse pico característico é mais intenso nos compósitos de OG e NTC, possivelmente também explicado por uma síntese mais eficiente do HCF na presença desses materiais. Porém, a presença desse ombro é menos pronunciada, indicando que um estado de oxidação do HCF pode ser favorecido quando sintetizado na presença de nanoestruturas de carbono. Ao redor de 596 e 513 cm^{-1} são encontradas as bandas de estiramento da ligação $\text{Fe}-\text{C}$ e deformação angular de $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{V}$, respectivamente. A banda em 513 cm^{-1} é bastante diferente das observadas em amostras de azul da Prússia, como no ZrHCF , devido a mudanças no ambiente químico da ligação. Também são observadas bandas de deformação angular de $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ ao redor de 975 cm^{-1} , também reportadas para esses materiais em trabalhos prévios.²¹ Os estiramentos e deformações angulares de $\text{O}-\text{H}$ também são observados em bandas ao redor de 3260 e 1604 cm^{-1} , respectivamente.²¹ As bandas esperadas para os grupos funcionais de OG e NTC funcionalizados são praticamente ausentes

na região de $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ devido à baixa concentração desses materiais em relação ao VHCF no sólido, reforçando a necessidade de outras técnicas de caracterização para atestar a presença de nanomateriais de carbono nessa amostra.

Figura 24. Espectros de IV das amostras de VHCF e seus compósitos.



4.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman também é uma técnica vibracional extensamente utilizada na caracterização de vários materiais. Ela oferece uma análise rápida e não-destrutiva, de alta resolução e com ricas informações estruturais e eletrônicas. A interação com a radiação difere da técnica de infravermelho tanto no seu processo quanto nas regras de seleção. O efeito de espalhamento Raman é um evento de interação inelástica envolvendo dois fótons, que requer uma energia maior que o estado quântico. Parte dessa energia é perdida para a vibração molecular e espalhada como um fóton de menor frequência (Stokes). A interação entre a luz e a matéria é uma condição não-ressonante envolvendo a polarizabilidade da molécula. Como no IV, suas bandas são caracterizadas pela sua frequência, intensidade e formato. Alguns modos vibracionais são ativos em ambas as espectroscopias.¹⁶¹

Nos espectros Raman apresentados na Figura 25, é evidente a presença de ZrHCF em todas as três amostras produzidas, apesar do compósito de OG/ZrHCF exibir um baixo sinal de

resposta na região do modo vibracional da ligação $C\equiv N$, um resultado associado com o posicionamento do laser através do microscópio do aparelho, devido a busca por uma área da amostra com maior concentração de OG, uma vez que a amostra não é completamente homogênea. A banda em 2135 cm^{-1} é relacionada com o modo vibracional A_{1g} desse estiramento, associado na literatura com Fe^{3+} em amostras de AP. A banda em 2082 cm^{-1} é relacionada com o modo vibracional E_g do estiramento da ligação $C\equiv N$, associado ao Fe^{2+} . Essa resposta do ZrHCF na técnica de espectroscopia Raman indica que espécies metálicas de diferentes números de oxidação estão distribuídas de forma mais uniforme na rede, característica a ser investigada mais profundamente com outras técnicas. Outros sinais característicos de ZrHCF foram encontrados em 541 e 264 cm^{-1} , relacionados aos modos vibracionais de estiramento da ligação $Fe-C$ e deformação da ligação $Fe-CN-Zr$, respectivamente.^{160, 162} É importante notar que não foram encontrados, no nosso conhecimento, outros artigos publicados na literatura contendo espectros Raman de ZrHCF, para serem usados como comparação.

Os nanomateriais de carbono como OG e NTC apresentam sinais característicos como a banda D (relacionada com a desordem do material e defeitos na sua estrutura, como carbonos sp^3 e grupos funcionais) em 1345 cm^{-1} , a banda G (relacionada com a rede de carbonos sp^2) em 1609 cm^{-1} e a banda 2D (relacionada ao empilhamento de folhas de carbono sp^2 na estrutura) em 2686 cm^{-1} .^{100, 118, 163} O espectro exibe o composto de NTC/ZrHCF com um sinal de menor intensidade relativa nessas bandas, associado com a localização da medida ou uma menor proporção de HCF e NTC funcionalizados na amostra. Uma forma de analisar a concentração de defeitos em materiais carbonáceos é a utilização da razão entre as bandas D e G (I_D/I_G). A preservação dos elétrons conjugados nos orbitais π dos carbonos sp^2 é observada com frações menores que a unidade nessa razão, indicando um menor número de interrupções nessa rede devido a heteroátomos, carbonos sp^3 ou vacâncias.¹⁶⁴ Os número de onda de todos os modos vibracionais e as razões dos espectros das amostras contendo ZrHCF estão representados na Tabela 2. O valor de 2,24 e 1,28 nos materiais compostos indicam que o OG tem uma quantidade maior de defeitos que o NTC, fato justificado pelo método de síntese utilizado na esfoliação química do grafite, mais agressivo que apenas a promoção de defeitos na estrutura do NTC durante seu processo de modificação.

Figura 25. Espectros de Raman das amostras de ZrHCF e seus compósitos.

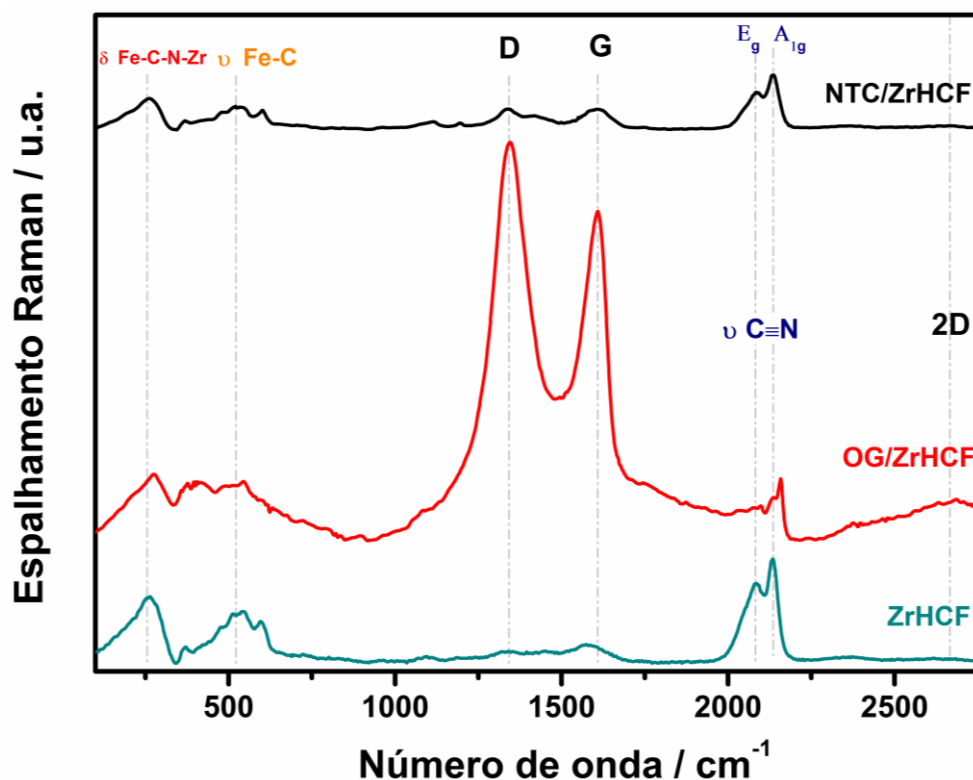


Tabela 2. Modos vibracionais e razões adquiridos nos espectros Raman dos materiais contendo ZrHCF.

Banda	ZrHCF	OG/ZrHCF	NTC/ZrHCF
A _{1g} C≡N	2135	2158	2135
A _g C≡N	2082	2098	2091
Fe–C	541	544	532
Fe–CN–M	264	274	262
D	–	1344	1337
G	–	1589	1585
2D	–	2672	–
I _D /I _G	–	2,24	1,28

Nos espectros Raman apresentados na Figura 26, é evidente a presença de VHCF em todas as três amostras sintetizadas. As bandas relacionadas a ligação C≡N foram encontradas

em 2160 cm^{-1} e 2116 cm^{-1} . Nesse caso, a presença de espécies com maior número de oxidação na estrutura é mais pronunciada que nas amostras contendo ZrHCF. Outros sinais característicos de VHCF foram encontrados ao redor de 522 e 261 cm^{-1} . A banda mais larga encontrada ao redor de 884 cm^{-1} pode ser associada com o modo vibracional da ligação V=O na estrutura, porém essa banda foi encontrada em alta intensidade apenas no espectro da amostra contendo NTC/VHCF.^{21, 87}

Os materiais compósitos apresentaram as bandas características de nanomateriais de carbono: D (1342 cm^{-1}), G (1609 cm^{-1}) e 2D (2686 cm^{-1}). É interessante notar que a banda 2D, associada com o empilhamento, é mais intensa e definida no compósito de NTC/HCF, um resultado esperado devido ao processo de esfoliação das folhas OG na sua síntese. Os comprimentos de onda de todos os modos vibracionais e as razões dos espectros das amostras contendo VHCF estão representados na Tabela 3. A tendência de valores de I_D/I_G entre os compósitos é semelhante as amostras de ZrHCF, com o material contendo OG tendo a rede de carbonos sp^2 mais defeituosa.

Figura 26. Espectros de Raman das amostras de VHCF e seus compósitos.

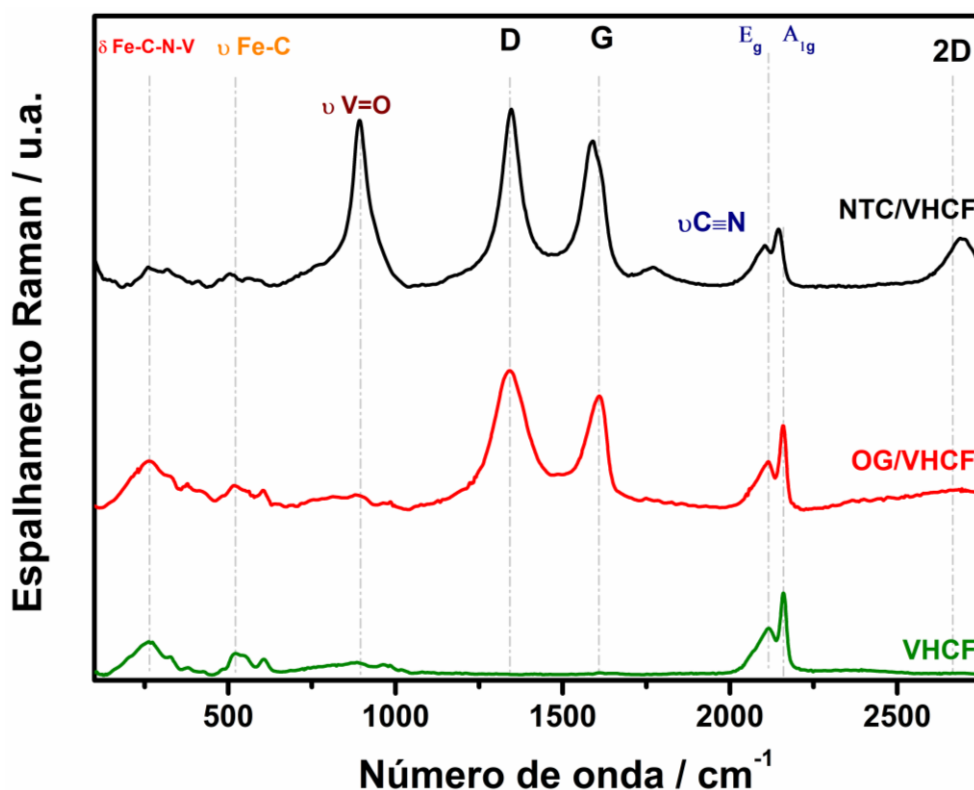


Tabela 3. Modos vibracionais e razões adquiridos nos espectros Raman dos materiais contendo VHCF.

Banda (cm ⁻¹)	ZrHCF	OG/ZrHCF	NTC/ZrHCF
A _{1g} C≡N	2160	2159	2146
A _g C≡N	2116	2115	2105
M–O	886	881	893
Fe–C	522	518	505
Fe–CN–M	261	263	260
D	–	1342	1346
G	–	1590	1583
2D	–	2662	2707
I _D /I _G	–	2,02	1,39

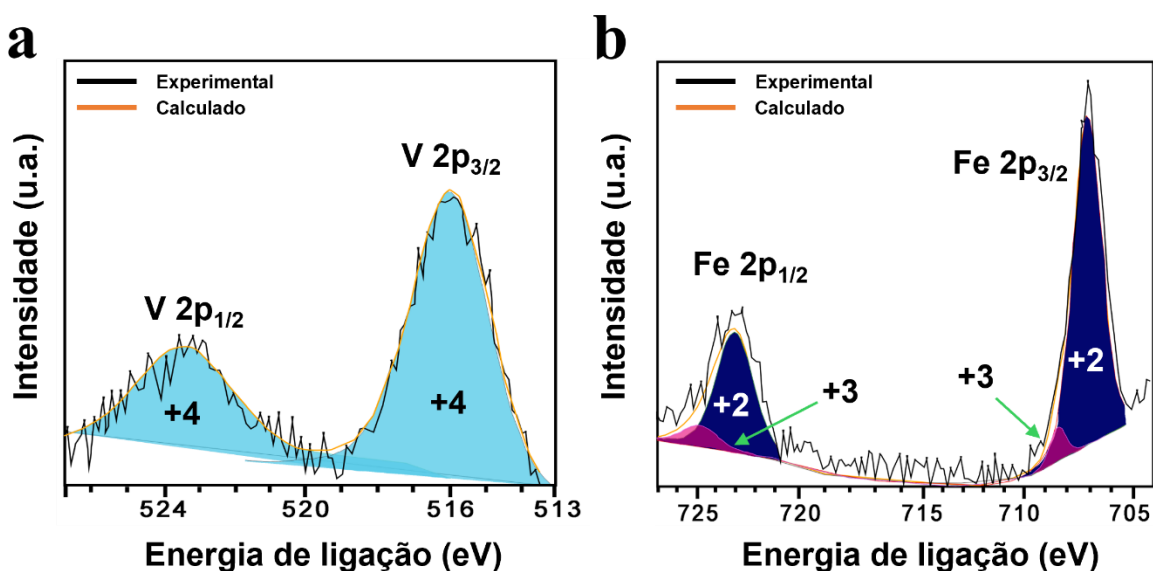
4.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica de caracterização superficial amplamente utilizada para obter informações da composição química, estrutural e interfacial de amostras. Após a exposição da amostra à um laser, é possível qualificar e quantificar os elementos presentes na superfície, além de seu ambiente químico através de diferentes níveis energéticos dos elétrons emitidos através do efeito fotoelétrico. As camadas superficiais podem ser analisadas através de diferentes níveis de pulverização utilizando intensidades variáveis do feixe do laser, além do ângulo dos elétrons ejetados.¹⁶⁵ Os estados de valência dos átomos presentes na estrutura dos AAP tornam essa técnica de grande valor para caracterização desses materiais, além das informações referentes a mudanças nas ligações e ambiente químico em diferentes etapas dos processos envolvidos em suas aplicações, como baterias carregadas ou descarregadas. Diferentes camadas de eletrodos contendo AAP e interagindo com eletrólitos variados também podem ser quantificadas através da pulverização por laser.¹⁶⁶

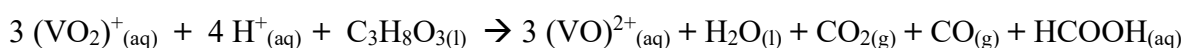
A Figura 27 mostra os espectros de XPS para as amostras de sólido do VHCF. É possível notar a presença de todos os elementos que compõe a estrutura típica de um hexacianoferrato. Apesar do vanádio apresentar diferentes estados de oxidação, com o reagente primário sendo V₂O₅, a reação de redução (Equação 2)¹⁶⁷ promovida pelo glicerol na preparação do precursor

disponibiliza espécies de V^{4+} no meio e seu estado de oxidação é mantido na estrutura do VHCF sintetizado, como demonstrado pelo espectro na região do V 2p (516 e 523 eV). Os resultados na região do Fe 2p revelam que como um típico hexacianoferrato, o VHCF sintetizado apresenta uma mistura de estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo o estado de oxidação Fe^{2+} predominante (707 e 723 eV). Os espectros obtidos pelo XPS são consistentes com trabalhos prévios na literatura e o método de síntese adaptado.²¹ Os estados de oxidação dos metais na estrutura de um AAP são um parâmetro crucial na sua aplicação como dispositivos de armazenamento de energia, fornecendo informações essenciais para aumento de desempenho e fenômenos observados em diferentes sistemas. O XPS é uma técnica extremamente relevante no contexto do dispositivo produzido nesse trabalho, conforme será demonstrado nas próximas seções do texto.

Figura 27. Espectros de XPS da amostra de sólido de VHCF na região do a) V 2p e b) Fe 2p.



Equação 2. Redução do pervanadil para vanadil através de glicerol em meio ácido.



4.1.5 Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

A espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado é uma técnica analítica amplamente empregada para determinação, com excelente seletividade e precisão, da concentração de elementos em amostras. O uso de uma tocha de plasma para produção de átomos e íons excitados com sua subsequente quantificação da radiação eletromagnética

emitida característica de cada elemento permitem a elucidação de diferentes estruturas na pesquisa de novos materiais.¹⁶⁸ A determinação de fórmulas químicas de AAP é uma etapa importante de diferentes campos de produção de novos materiais e sua otimização de síntese. Além disso, diversos campos de aplicação utilizam o ICP-OES na análise de fenômenos, como dispositivos de armazenamento de energia, onde sua capacidade específica teórica, além dos diversos processos que decorrem da ciclagem desses materiais, são elucidados devido às quantificações nessa técnica.¹⁶⁹

Nesse trabalho a determinação da fórmula química do VHCF sintetizado utilizou também a quantificação elementar por ICP-OES, com os resultados sendo exibidos na Tabela 4. É possível notar que a razão V/Fe se apresenta na proporção 1,31:1, além da presença dos átomos de potássio na estrutura. Esse resultado é consequência direta do método de síntese empregado, que promove a estrutura conhecida como “solúvel” devido a um excesso de ferricianeto de potássio no meio reacional⁶² (considerando a diluição do precursor de vanádio, além de um rendimento inferior a 100% da dispersão, dissociação e subsequente redução do V_2O_5 para $(VO)^{2+}$). Além da determinação da fórmula química do VHCF em combinação com outras técnicas de caracterização, os resultados dessa técnica também são aplicados na elucidação de outros fenômenos ao longo desse trabalho.

Tabela 4. Análise elementar do sólido de VHCF por ICP-OES.

VHCF	K	V	Fe
Massa (mg)	1,54	8,58	7,18
Fórmula ^{a)}	0,31	1,31	1

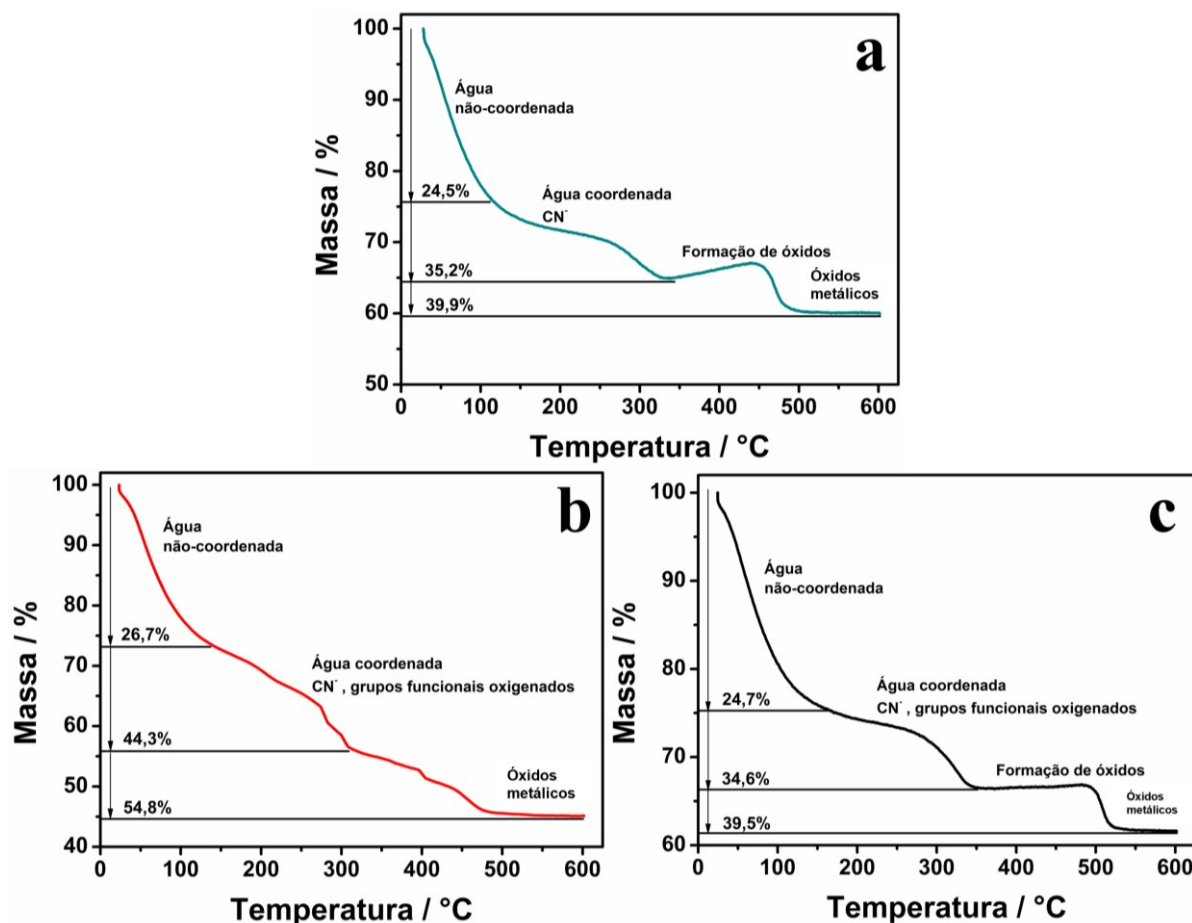
^{a)} Todos os coeficientes estequiométricos foram normalizados pelo Fe.

4.1.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é extensamente utilizada para determinação da concentração de espécies químicas e grupos funcionais através da queima da amostra e perfis de perda de massa em função da temperatura aplicada. Com essa técnica, é possível estimar a quantidade de água presente nas amostras de AAP, tanto não-coordenada quanto coordenada. Essas perdas de massa ocorrem no intervalo entre 80 e 120 °C e 150 e 300 °C, respectivamente. Os grupos CN^- também são eliminados nessa temperatura, em conjunto com as funções oxigenadas das nanoestruturas de carbono dos compósitos. Na Figura 28 são exibidos os perfis

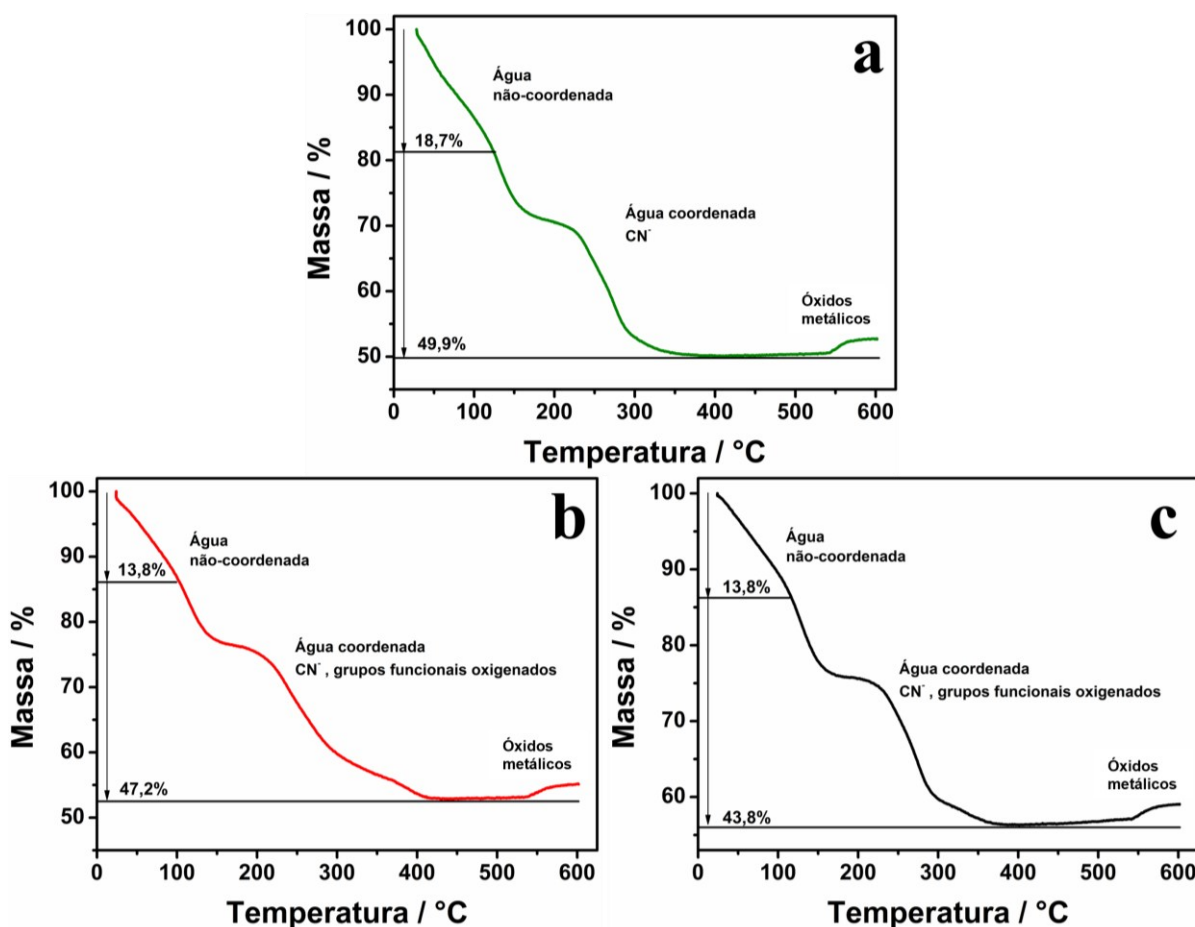
de perda de massa para os materiais compósitos de ZrHCF, além dos processos envolvidos, característicos de AAP e sua estrutura.¹⁷⁰

Figura 28. Análise termogravimétrica das amostras de **a)** ZrHCF, **b)** OG/ZrHCF e **c)** NTC/ZrHCF.



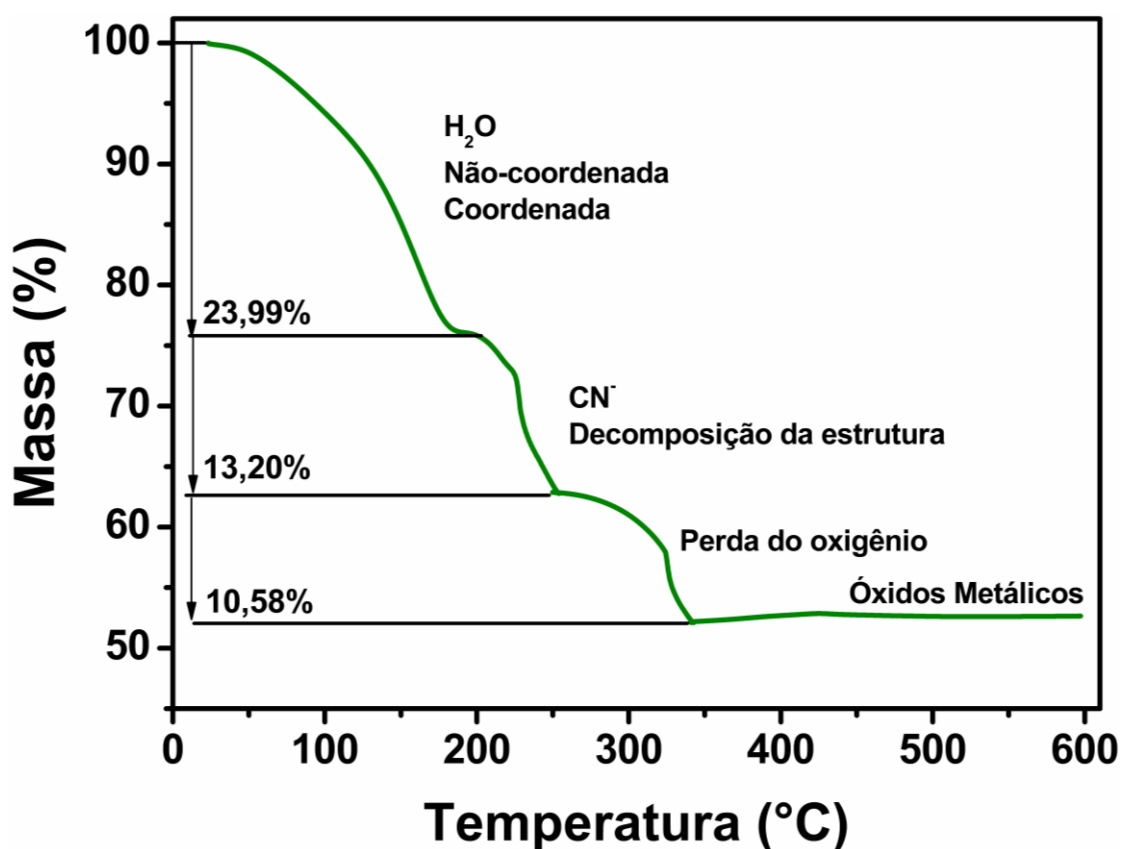
A análise termogravimétrica das amostras contendo VHCF está disposta na Figura 29. Seu perfil apresenta semelhanças com os intervalos de perda de massa do ZrHCF, porém é possível observar que as três amostras apresentam um perfil semelhante e com leves diferenças no valor de água não-coordenada. Desse resultado é possível perceber que as nanoestruturas de carbono tornam a amostra levemente menos higroscópica que a amostra pura. Os demais trabalhos apresentados na literatura não mostram o aumento de massa observado próximo a 600 °C nas análises conduzidas, sendo necessários estudos adicionais para elucidar esse processo, como técnicas de caracterização nos resíduos da análise termogravimétrica.^{18, 21}

Figura 29. Análise termogravimétrica das amostras de **a)** VHCF, **b)** OG/VHCF e **c)** NTC/VHCF.



Com o objetivo de considerar o diferente tempo de adição e volume de solução empregado na produção do sólido de VHCF visando a produção de catodos para baterias de zinco, foram realizadas medidas adicionais de análise termogravimétrica, com seus resultados sendo exibidos na Figura 30. É evidente o aumento da quantidade de água na amostra nesse procedimento de síntese, além de um perfil de perda de massa muito mais definido com separação mais clara entre o procedimento de decomposição da estrutura e perda do oxigênio. É importante notar que as medidas foram realizadas em diferentes aparelhos, o que pode ter um impacto nos resultados observados. Através dos resultados conjuntos de ICP-OES e análise termogravimétrica, a fórmula química para o VHCF sintetizado foi calculada em $\text{K}_{0.31}\text{V}_{1.31}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5.45\text{H}_2\text{O}$.

Figura 30. Análise termogravimétrica obtida para o VHCF com procedimentos de síntese modificados.



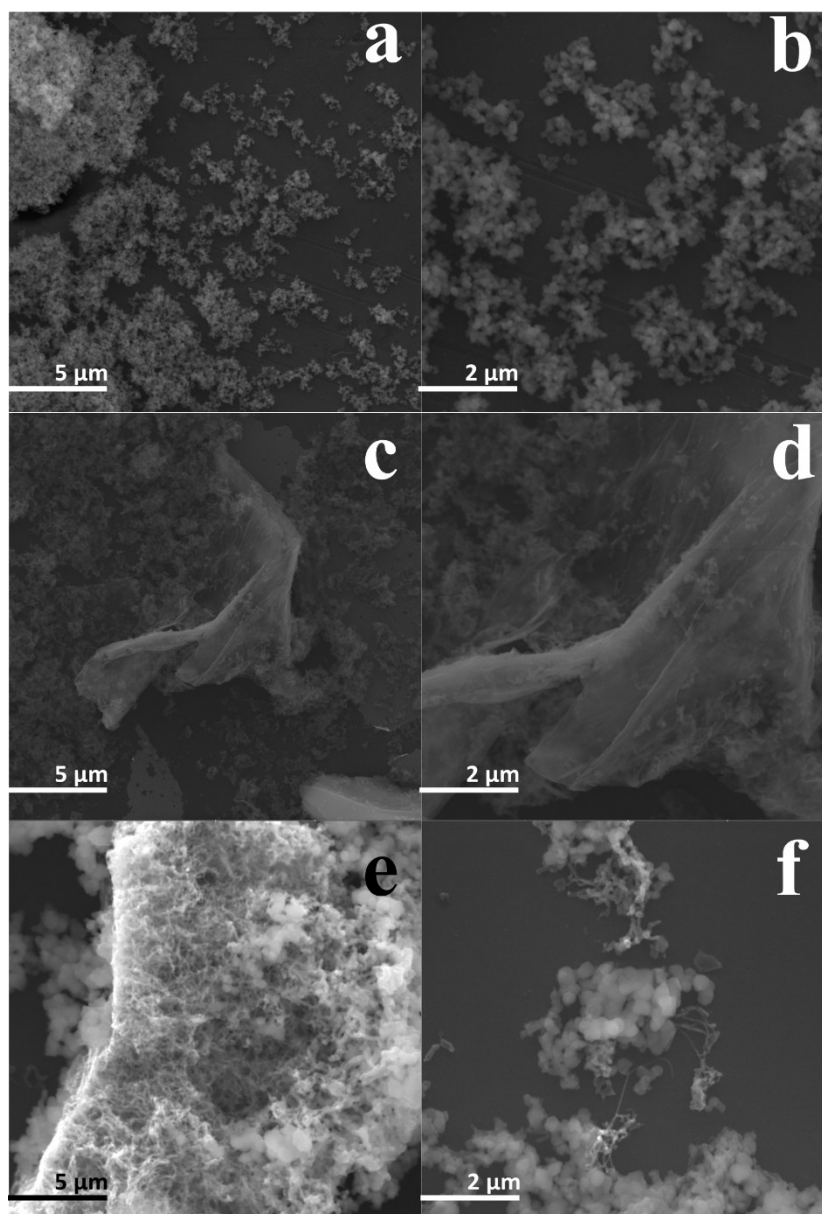
4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica importante aplicada no estudo da morfologia de amostras. Ela consiste em um feixe de elétrons sobre uma pequena área que é movimentada em diferentes locais da amostra. A corrente elétrica liberada pela amostra consiste em raios X, elétrons secundários e espalhados. Ela é coletada, amplificada e utilizada para modular um tubo de raios catódicos sobre uma tela sincronizada com o feixe de elétrons. A variação entre a corrente liberada pelo tubo e coletada da amostra constitui no contraste para formação da imagem.¹¹⁸

Na Figura 31 são exibidas as imagens de MEV dos compostos contendo ZrHCF, com as nanopartículas do hexacianoferrato com morfologia pouco definida e próxima à esférica. Seu tamanho pode ser estimado aproximadamente entre 100 e 200 nm através dessas imagens. No compósito OG/ZrHCF é possível observar folhas de grafeno empilhadas com nanopartículas recobrendo sua superfície, com morfologia semelhante a amostra pura. O compósito

NTC/ZrHCF apresenta algumas imagens mostrando que os nanotubos são recobertos pelo ZrHCF. Essas amostras apresentam um tamanho e definição de morfologia maior na presença dos NTC, sugerindo a interação entre essas estruturas, com o material de carbono atuando como um possível substrato para formação de nanopartículas mais definidas, resultado observado em outros trabalhos na literatura.¹⁷¹

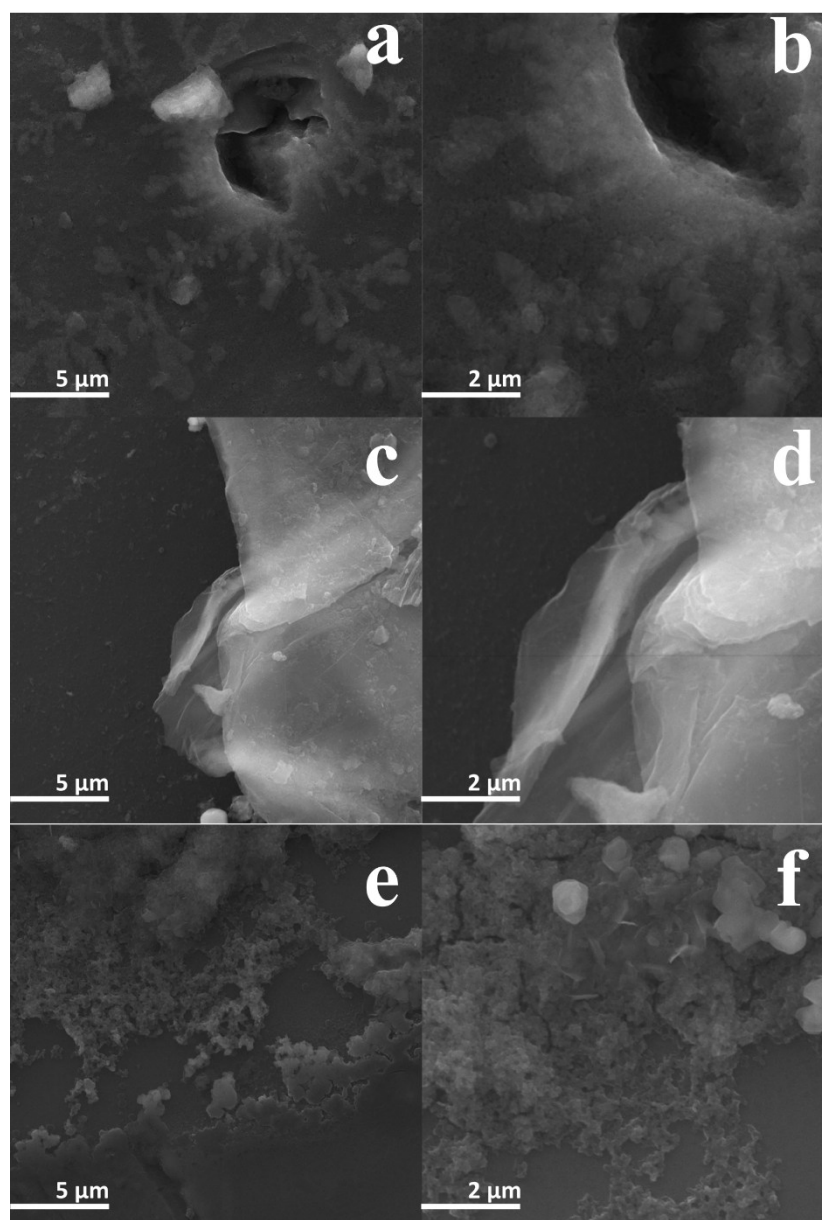
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de **a-b)** ZrHCF, **c-d)** OG/ZrHCF e **e-f)** NTC/ZrHCF em diferentes magnificações.



Na Figura 32 são exibidas as imagens de MEV dos compostos contendo VHCF, porém as partículas apresentam um grande nível de aglomeração em todos os três materiais, possivelmente relacionados a preparo de amostras para a microscopia, dificultando a

visualização de sua morfologia e estimativa do tamanho. É possível visualizar as folhas de OG no compósito de OG/VHCF. No compósito de NTC/VHCF é possível ver o recobrimento de alguns nanotubos de carbono com partículas de hexacianoferrato, com tamanho maior e morfologia mais definida. Porém, foram necessárias imagens com maior ampliação na técnica de MET para atestar a formação e morfologia das nanopartículas menores.

Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de **a-b)** VHCF, **c-d)** OG/VHCF e **e-f)** NTC/VHCF em diferentes magnificações.

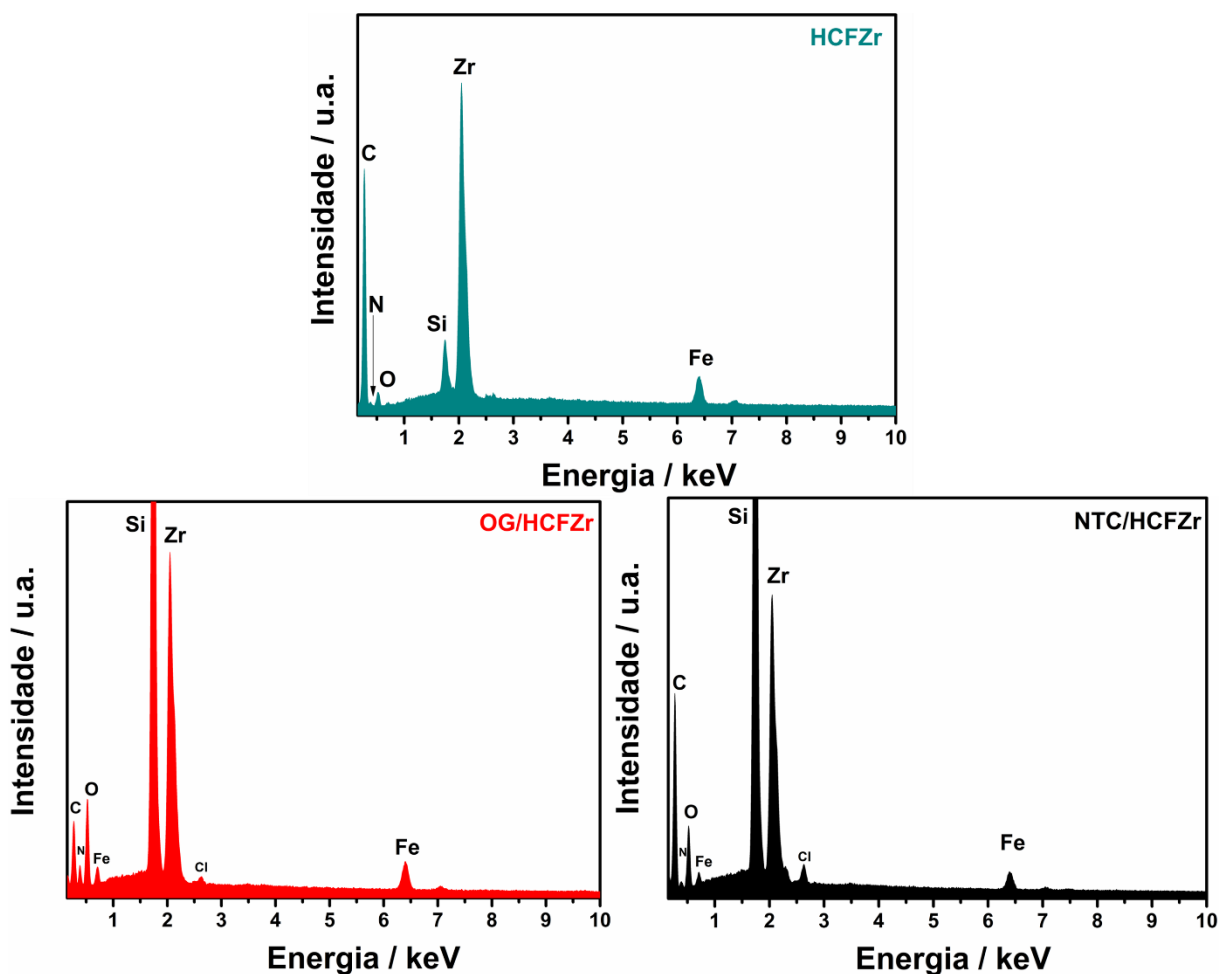


4.1.8 *Espectroscopia de raios X por dispersão em energia*

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia é um método de microanálise elementar largamente aplicado e capaz de identificar e estimar a quantidade relativa na amostra de todos os elementos da tabela periódica com exceção do H, He e Li. Os raios X emitidos da amostra devido à excitação promovida pelo feixe de elétrons da análise de MEV geram picos característicos de elétrons excitados de cada elemento e permitem sua identificação.¹⁷²

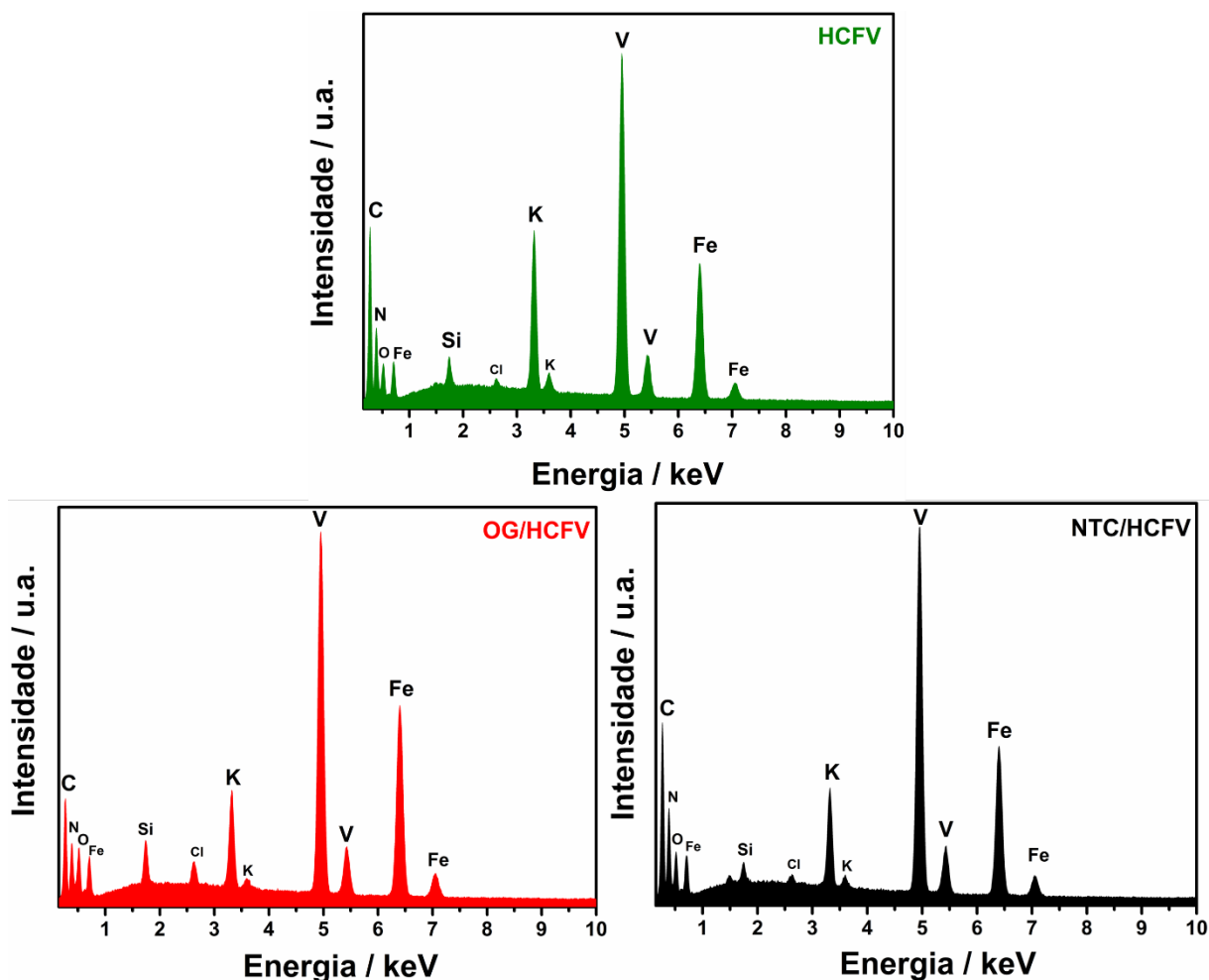
Na Figura 33 são apresentados os espectros de EDS para todas as amostras contendo ZrHCF. Os picos característicos relacionados aos HCF foram atribuídos para os elementos: carbono (0,27 keV), nitrogênio (0,38 keV), oxigênio (0,52 keV) e ferro (6,39 keV). O zircônio foi atribuído em 2,05 keV, comprovando a presença do HCF na amostra. O pico de silício atribuído em 1,75 keV é referente ao substrato da análise. A amostra de OG/ZrHCF apresentou um segundo pico de ferro mais intenso em 0,71 keV, além de uma maior proporção de oxigênio em relação ao carbono, fator relacionado com a presença do OG. O pico de cloro em 2,63 keV é referente a impurezas dos reagentes utilizados na síntese, como ZrOCl_2 e HCl . A amostra de NTC/ZrHCF apresenta uma proporção maior de oxigênio que a amostra pura, além de uma maior quantidade de carbono, devido a presença dos nanotubos de carbono funcionalizados. Em comparação com o OG/ZrHCF, esse nível de oxidação menor pode indicar que esses materiais foram menos funcionalizados que o óxido de grafeno.

Figura 33. Espectros de EDS das amostras de ZrHCF, OG/ZrHCF e NTC/ZrHCF.



Na Figura 34 são exibidos os espectros das amostras contendo VHCF. Os picos atribuídos a HCF são todos encontrados nessa amostra, como no ZrHCF. Um terceiro pico de ferro é observado em 7,06 keV, além de dois picos atribuídos ao vanádio em 4,95 e 5,42 keV, comprovando a presença desse HCF nas amostras. As proporções de carbono e oxigênio nos compósitos são levemente alteradas para uma maior quantidade de oxigênio quando comparadas com a amostra pura, porém a quantidade de HCF novamente minimiza esse efeito e dificulta a comparação dos compósitos entre si, diferente do observado nos resultados de ZrHCF. A impureza de potássio observada pode ser atribuída a uma maior quantidade de cátions absorvida pelo HCF ou impurezas do reagente de ferricianeto de potássio.

Figura 34. Espectros de EDS das amostras de VHCF, OG/VHCF e NTC/VHCF.



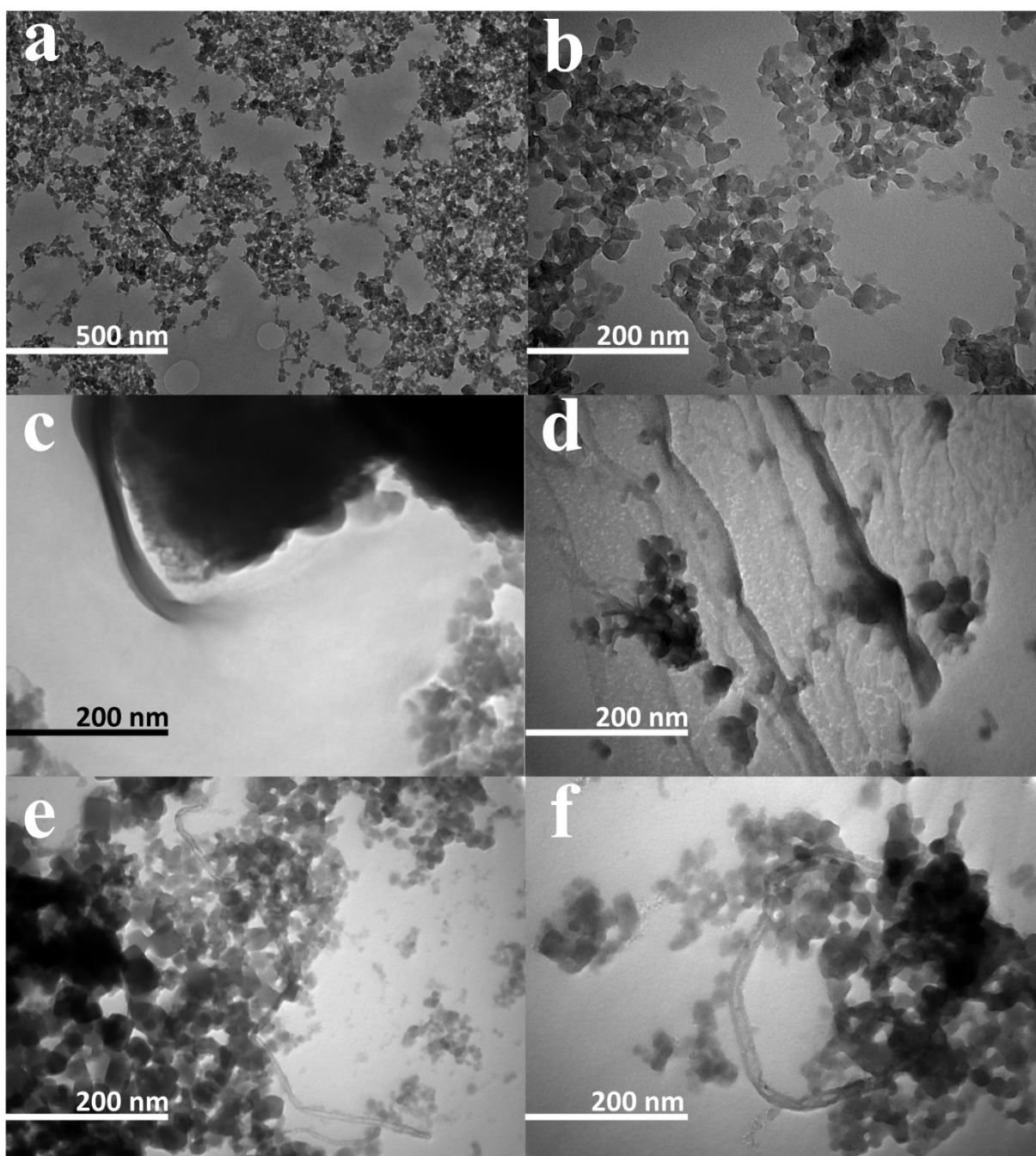
4.1.9 Microscopia eletrônica de transmissão

Outra técnica bastante utilizada em estudos da morfologia de materiais é a microscopia eletrônica de transmissão. Ela consiste em um feixe de elétrons focado através de uma amostra e a radiação espalhada em um sistema de lentes objetivas. Ela possui um grande poder de magnificação e pode ser aplicada em estudos de partículas individuais em determinadas amostras. Um dos muitos benefícios da MET é a possibilidade de acoplagem de outras técnicas como espectroscopia de perda de energia de elétrons, EDS e difração de elétrons. Essas técnicas provêm informações vitais para investigar a composição eletrônica, estrutural e elemental da amostra.¹¹⁸

Na Figura 35 estão dispostas as imagens de MET para as três amostras contendo VHCF. É possível estimar uma morfologia próxima a esférica e um tamanho entre 20e50 nm para as nanopartículas, na amostra pura. Nas amostras dos compósitos com OG e NTC, é possível observar o recobrimento dessas estruturas com o HCF, além de uma morfologia mais definida

dessas nanopartículas, assemelhando-se a nanocubos. Seu tamanho é ligeiramente maior, além de uma menor aglomeração no caso OG/VHCF. Essas estruturas servem como suporte para nucleação durante o processo de precipitação do HCF, formando morfologias mais definidas. Com as imagens de ambas as microscopias, o resultado esperado da síntese dos materiais puros e seus compósitos foi atingido, com a presença de todas as estruturas sendo comprovadas.

Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de **a-b)** VHCF, **c-d)** OG/VHCF e **e-f)** NTC/VHCF em diferentes magnificações.



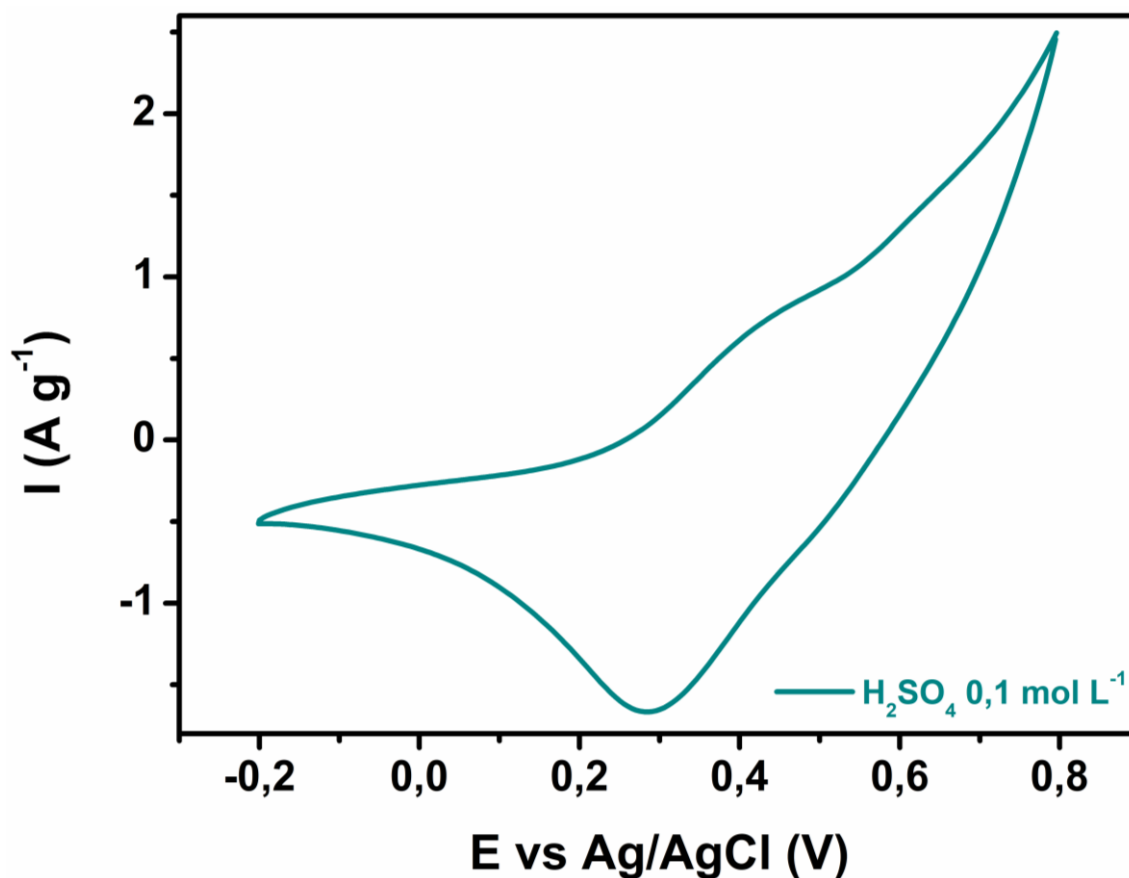
4.2 Estudos eletroquímicos do hexacianoferrato de zircônio em eletrólitos de H_2SO_4 para armazenamento de prótons

4.2.1 Voltametria cíclica

Os estudos para aplicação dos materiais como catodo de baterias passaram por uma etapa de seleção do eletrólito em uma bateria aquosa. Estudos com HCF semelhantes aos sintetizados nesse trabalho sugerem sua aplicação em baterias de prótons.^{21, 31, 78} O primeiro material a ser testado foi o ZrHCF, visando estabelecer as melhores condições para o funcionamento do hexacianoferrato. Dessa maneira, os experimentos iniciais envolveram um estudo com diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,01; 0,1 e 1 mol L^{-1}) e voltametrias cíclicas de 100 ciclos, de -0,2 a 0,8 V, utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e um step de 5 mV.

Na Figura 36, está exibida uma voltametria do material ZrHCF depositado pelo método de *slurry* no eletrodo de grafeno. É possível perceber os pares redox característicos desse HCF, associados com a redução/oxidação do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em 0,296 e 0,406 V, respectivamente. Conforme reportado na literatura, o Zr não possui atividade redox nesse intervalo de potencial, sendo esse resultado condizente com o observado por outros trabalhos na literatura.^{81, 84} Apesar de alguns trabalhos não investigarem potenciais mais positivos em compósitos contendo derivados de grafeno,⁷⁴ outros trabalhos utilizando esses materiais mostram que existe um efeito catalítico na reação de oxidação da água,^{173, 174} o que explica o aumento de corrente observado a partir de 0,3 V. Esse aumento de corrente causa a inclinação observada no par de oxidação do ferro, indicando a presença de mais uma reação ocorrendo, decorrente do processo de oxidação do solvente, explicado pela utilização de eletrodos de grafeno como substrato. Futuros testes com os materiais compósitos podem reforçar esse resultado.

Figura 36. Voltametria cíclica de um eletrodo contendo ZrHCF em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



A atividade redox foi utilizada como parâmetro para avaliar as 3 concentrações de eletrólito. Os parâmetros escolhidos foram a densidade de corrente catódica, o ΔE_p correspondente a variação de potencial entre o pico catódico e anódico e a estabilidade de corrente catódica frente aos 100 ciclos de voltametria. Os gráficos desses experimentos estão dispostos na Figura 37. Cada experimento foi repetido 2 vezes, para avaliar a reprodutibilidade de diferentes eletrodos recortados em cada eletrólito. O parâmetro de densidade de corrente estabelece qual concentração o eletrodo apresenta maior resposta a variação de potencial, o ΔE_p fornece informações sobre a reversibilidade do processo redox e o teste de 100 ciclos fornece informações sobre a estabilidade desse eletrodo nas condições estabelecidas frente uma longa ciclagem.

O efeito do aumento da concentração do eletrólito pode ser atestado pela alteração no perfil voltamétrico de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Existe a formação de ombros nos picos redox, sugerindo que o substrato de grafeno pode estar sendo modificado com funções orgânicas devido à alta concentração de ácido e o potencial aplicado. O eletrólito que apresentou o menor valor de erro (calculado através do desvio padrão relativo, demonstrados na forma de %) para

os parâmetros analisados na Tabela 5 foi o de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em concentrações mais baixas, o hexacianoferrato mostrou estabilidade melhorada, porém altas diferenças entre medidas nos valores de densidade de corrente e ΔE_p sugere que a concentração mais baixa não é suficiente para uma boa reprodutibilidade. Em concentrações mais altas, os valores de estabilidade se mostraram baixos, assim como sua reprodutibilidade.

Figura 37. Voltametria cíclicas de estabilidade (100 ciclos) de eletrodos contendo ZrHCF em H_2SO_4 a) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, b) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

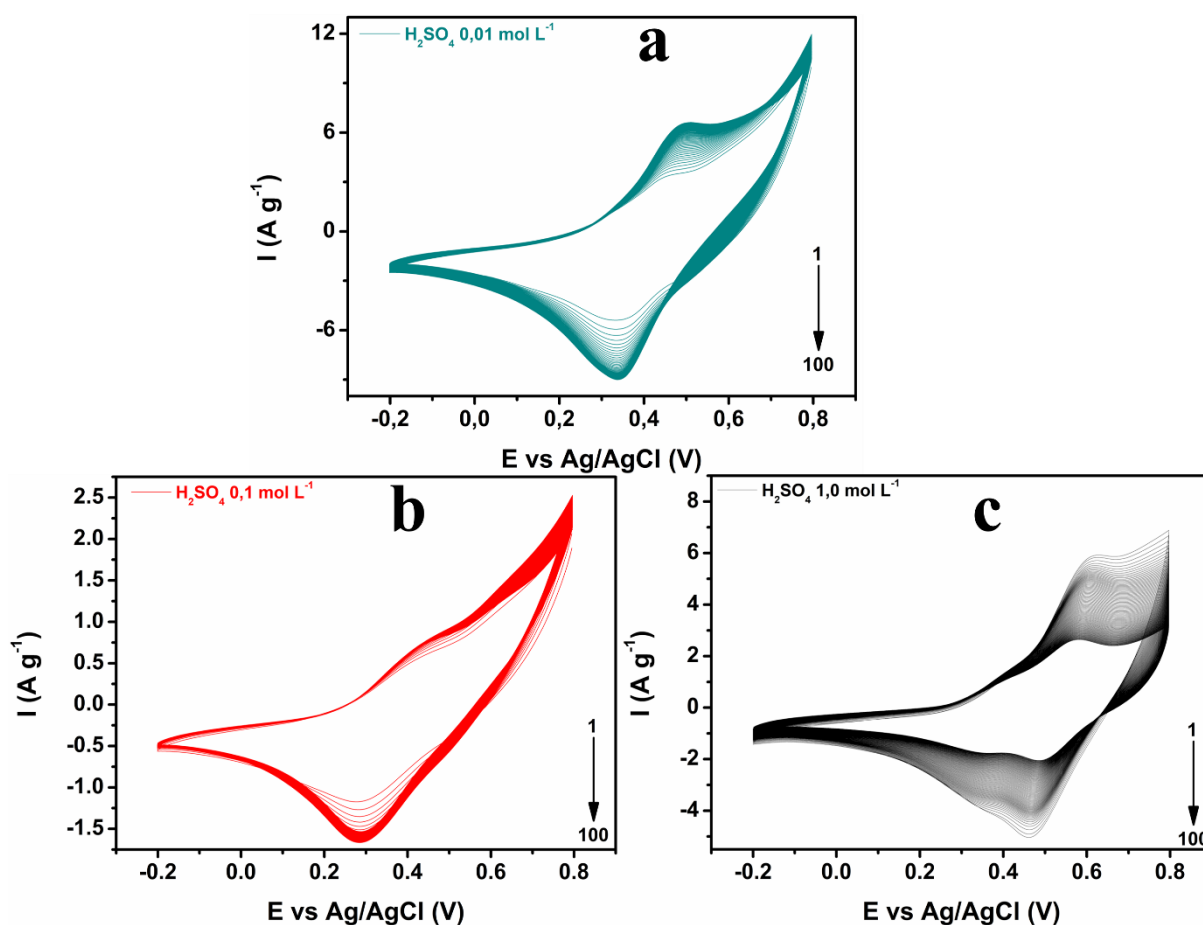


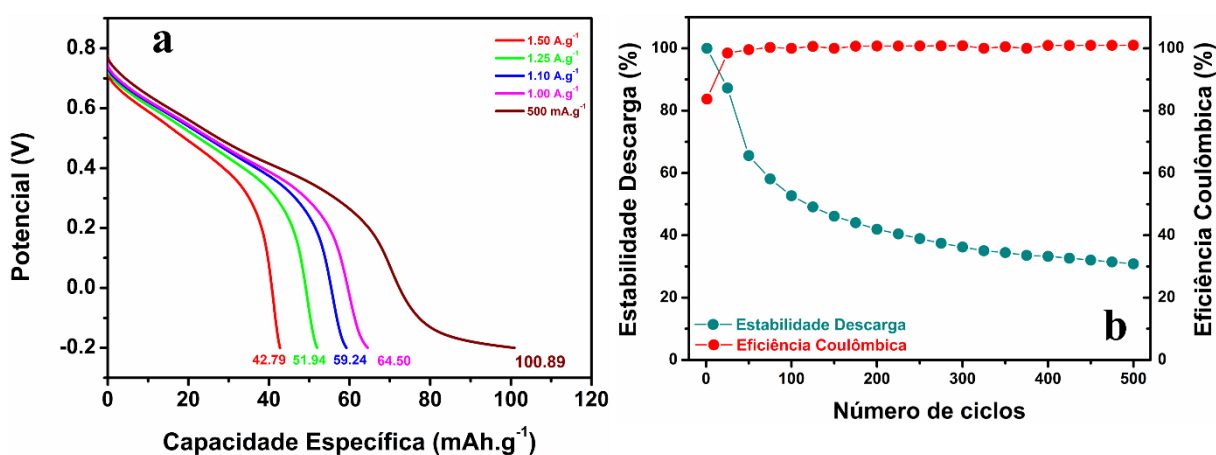
Tabela 5. Respostas obtidas no planejamento fatorial para o ZrHCF na VC de estabilidade.

Concentração (mol L^{-1})	Densidade de corrente (A g^{-1})	Estabilidade (%)	ΔE_p (mV)
0,01	$4,35 \pm 115$	$90,82 \pm 0,15$	206 ± 51
0,1	$1,68 \pm 17$	$93,62 \pm 5,22$	122 ± 7
1	$3,17 \pm 71$	$52,58 \pm 21,6$	125 ± 22

4.2.2 Testes de carga e descarga

Todos os eletrodos receberam 50 ciclos de voltametria, para que houvesse a estabilização do eletrodo e sua corrente não aumentasse com o tempo. O valor foi estimado baseado na observação do comportamento de ciclagem nos testes de voltametria cíclica. As correntes aplicadas no teste foram escolhidas baseadas no intervalo de densidade de corrente faradaica observado no voltamograma cíclico, sendo as curvas demonstradas equivalentes a 3 repetições de cada valor de corrente. Na Figura 38 são exibidos os resultados do teste de densidade de corrente em conjunto com a estabilidade frente a 500 ciclos a uma densidade de corrente de 1500 mA g⁻¹.

Figura 38. Testes de **a)** densidade de corrente e **b)** estabilidade para o eletrodo de ZrHCF.



Os valores de capacidade específica encontrados variam entre 43 e 101 mAh g⁻¹, aproximadamente. Os valores são condizentes com os reportados na literatura para outros hexacianoferratos,^{21, 175} mostrando que apesar da ausência de estudos utilizando o ZrHCF como catodo, ele se apresenta promissor nessa aplicação. A estabilidade do ZrHCF se mostrou baixa frente 500 ciclos, porém resultados futuros utilizando compósitos^{171, 176} contendo nanoestruturas de carbono podem demonstrar esse material viável em longas ciclagens. A eficiência coulômbica teve excelentes valores obtidos, mostrando que o processo de carga e descarga é praticamente reversível ao longo de 500 ciclos. Diversos pontos devem ser levantados diante desses resultados motivando trabalhos futuro. Os valores de densidade de corrente elevados podem explicar a baixa estabilidade do eletrodo, com a melhor capacidade específica sendo observada em uma condição próxima de 5C (1C = 1 h de descarga). Apesar de algumas baterias comerciais (baterias de íon-lítio, níquel-cádmio e algumas de chumbo-ácido) operarem em valores próximos dessa densidade na carga, a descarga de determinados

dispositivos é desejável em taxas mais lentas, o que justifica um estudo em menores densidades. Além disso, um estudo específico utilizando anodos específicos para o eletrólito empregado é necessário para que as células produzidas possam ser estáveis diante de dias de carga/descarga. Por último, os coletores de corrente utilizados devem ser alinhados com a natureza do eletrólito empregado, de maneira que não produzam reações paralelas com os sais dissolvidos e/ou solvente empregado na célula, melhorando a vida útil e desempenho do sistema como um todo, uma possibilidade de estudo futura para o sistema empregado nesse trabalho.

4.3 Estudos eletroquímicos do hexacianoferrato de vanádio como catodo em eletrólitos baseados em ZnCl_2

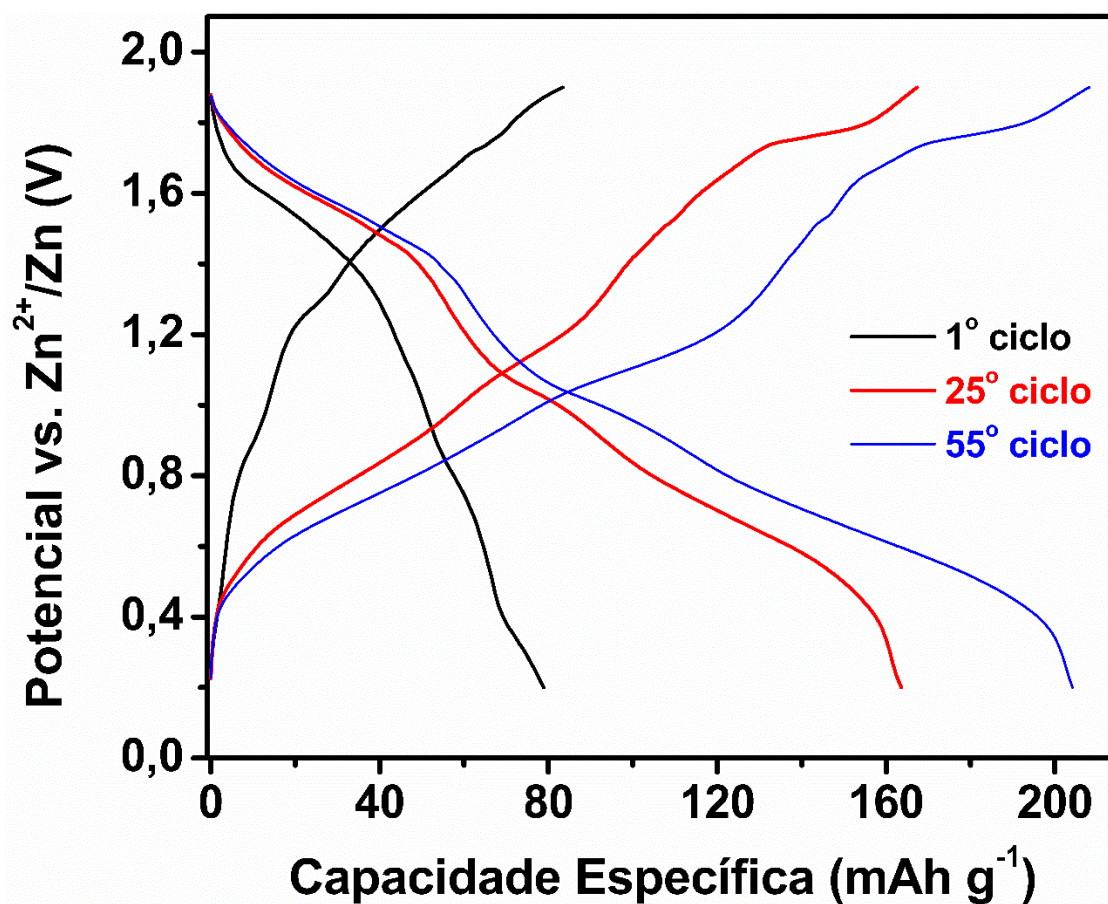
4.3.1 Desempenho eletroquímico de células contendo VHCF como catodo e eletrólito de ZnCl_2

A avaliação do eletrólito a ser pareado com o VHCF passou por fatores como disponibilidade de zinco (Seção 1.3), processos eletroquímicos envolvendo a inserção-desinserção de zinco e seu desempenho (Seção 1.5), estabilidade do sistema eletrólito-anodo (Seção 1.5) e a necessidade de avaliar catodos em um contexto conjunto com o anodo.^{46, 177, 178}

Visando essa perspectiva, os primeiros testes realizados no eletrodo de VHCF foram ciclagens de carga e descarga utilizando o eletrólito concentrado de zinco em testes com células Swagelok®. Os perfis de carga e descarga obtidos em sucessivas ciclagens em uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ ($0,5 \text{ C}$) são demonstrados na Figura 39. Os resultados apresentam perfis com contribuições tanto capacitivas quanto faradaicas em ambos os processos de carga e descarga. Além disso, a presença de diversos platôs de potencial revela processos eletroquímicos envolvendo múltiplos elétrons, característica relacionada com o Zn^{2+} e VHCF, apresentada em trabalhos prévios.^{88, 90, 91} Essa condição inédita de célula eletroquímica forneceu um valor de capacidade específica inicial de 80 mAh g^{-1} , que após o processo de condicionamento durante 55 ciclos (discutido na Seção 4.3.2), atinge o valor máximo de 204 mAh g^{-1} , valor extremamente elevado considerando os trabalhos realizados previamente com esse material em diferentes eletrólitos e densidades de corrente.^{18, 88-91, 142} O uso do ECZ com anodo de Zn metálico permitiu uma janela de ciclagem expandida em um eletrólito aquoso, com os valores de potencial variando entre 0,2 e 1,9 V vs Zn^{2+}/Zn (-0,4 a 1,3 V vs Ag/AgCl), provando a capacidade desse sistema suprimir reações paralelas que danificariam o eletrólito nesse potencial, como a evolução de hidrogênio.⁵⁵ A concentração elevada de espécies de Zn no eletrólito (30 m ZnCl_2) desloca o processo de deposição e remoção de íons no anodo para

valores mais altos de potencial, que são $-0,67$ V e $-0,65$ V vs. Ag/AgCl, respectivamente, valores que são aproximadamente $0,3$ V mais altos que o valor padrão para o eletrodo de Zn metálico.⁵⁰

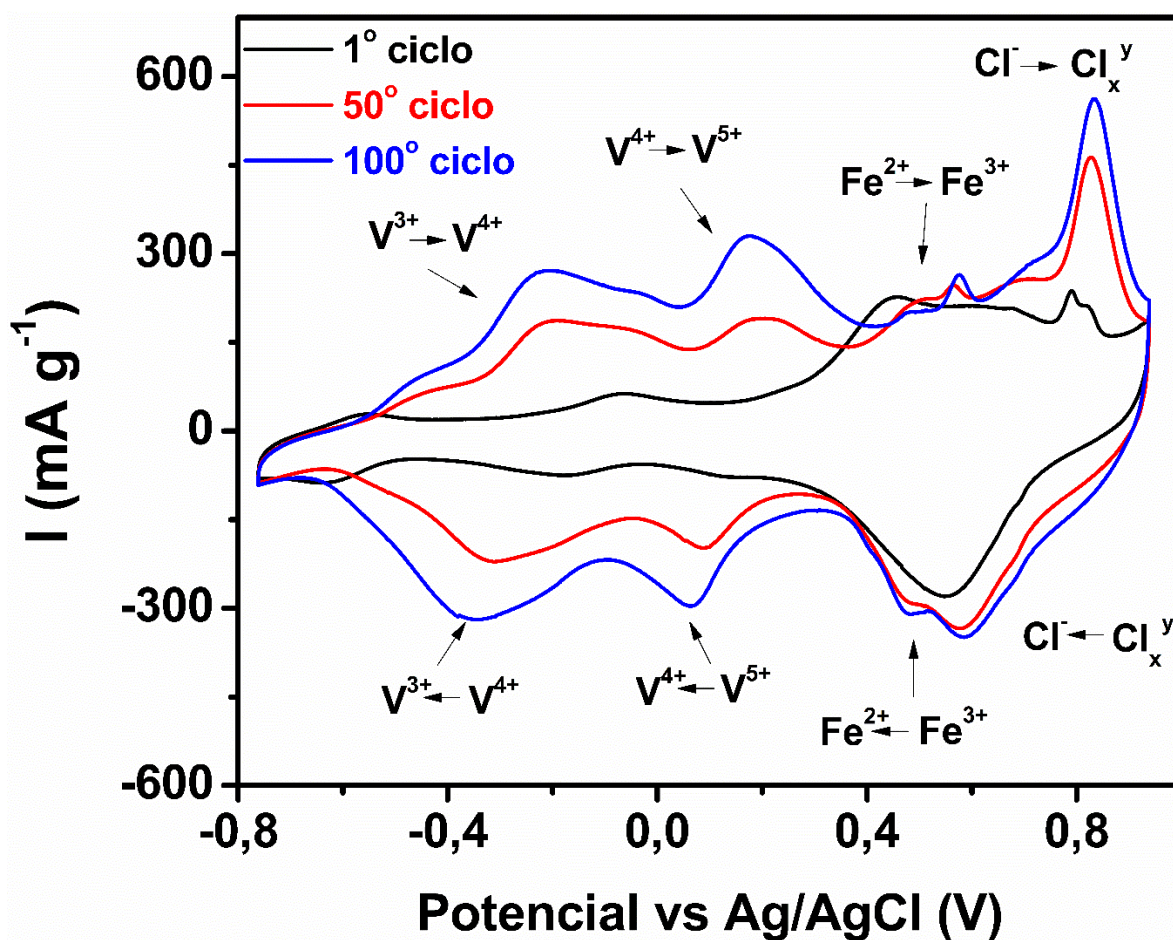
Figura 39. Perfis de carga e descarga para o catodo de VHCF testado no sistema com ECZ a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$.



Os processos eletroquímicos do sistema foram estudados via voltametria cíclica a baixa velocidade de 1 mV s^{-1} , resultados que são exibidos na Figura 40. Os picos redox no primeiro ciclo anódico podem ser atribuídos às transições de $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ e ambas as transições do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ presentes no VHCF e ZnHCF.^{18, 88} Os pares relacionados ao cloro são explicados na (Seção 4.3.3). Um dos resultados observados foram a mudança dos potenciais de pico para valores mais positivos após sucessivos ciclos, além do aumento do valor de corrente dos picos ao redor de $1,25$ V, que também corroboram com o processo de condicionamento observado nos resultados de carga e descarga, sugerindo um aumento na resistência do sistema. Os diversos pares redox revelam um processo multieletrônico complexo que foi uma indicação para o valor elevado de capacidade específica observado para o VHCF, revelando o potencial desse material como catodo de alta performance em processos eletroquímicos inovadores

quando pareado com uma condição única de eletrólito e baixas velocidades de varredura e/ou densidades de corrente.

Figura 40. Voltamogramas cíclicos do catodo de VHCF com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

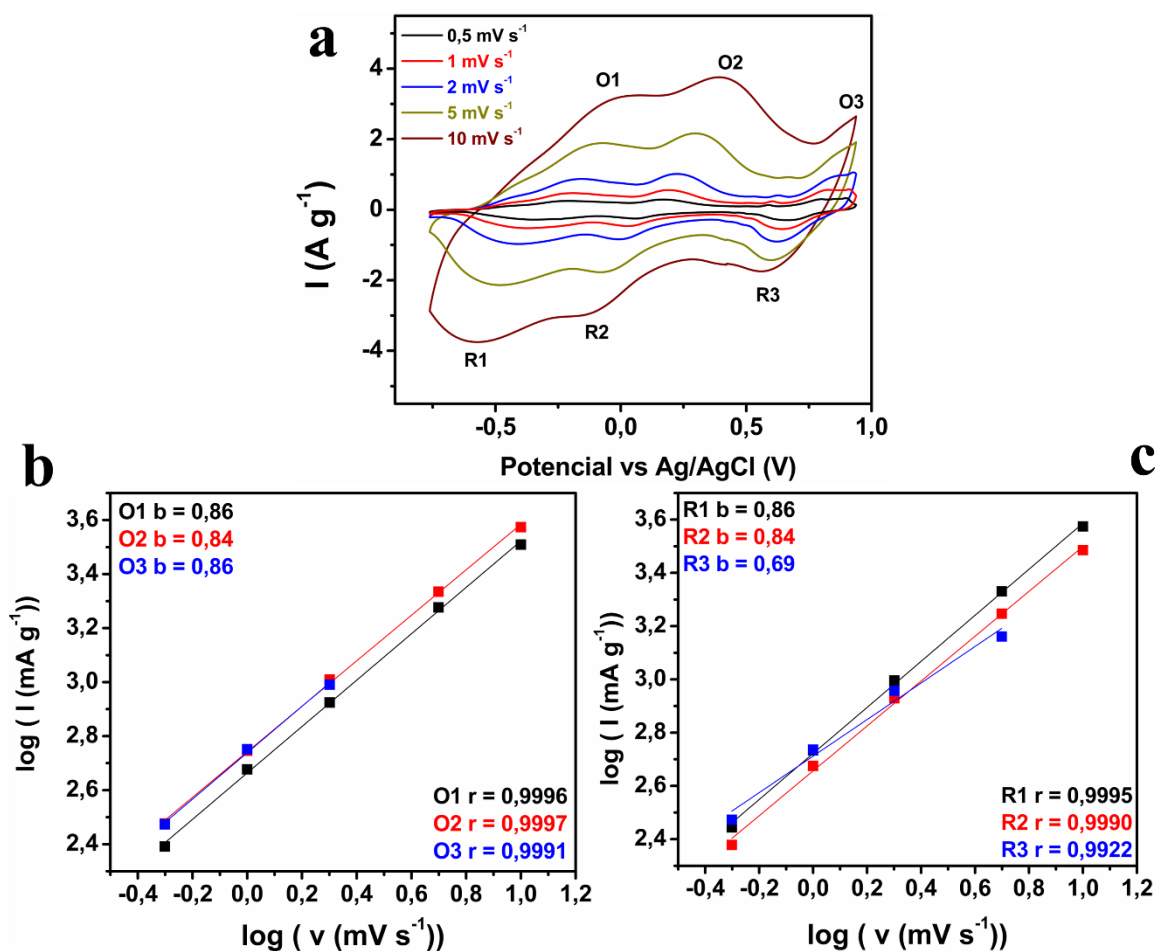


Os testes de VC com diferentes velocidades de varredura ($0,5$ a 10 mV s^{-1}), exibidos na Figura 41, revelam que em maiores velocidades de varredura, os pares redox são deslocados para valores mais positivos, tornando os processos eletroquímicos inacessíveis para análise e reforçando sua relação com velocidades de transferência de carga e massa mais lentos. O eletrodo utilizado foi ciclado previamente para o devido condicionamento do VHCF. A fórmula para a relação entre a velocidade de varredura (v) e a corrente de pico (i) é apresentada na Equação 3. Um valor de b próximo a 1 revela processos redox controlados por processos adsorptivos, enquanto um valor próximo a 0,5 sugere um processo controlado por difusão.¹⁷⁹ Os valores encontrados em todos os picos relacionados com os sítios metálicos do VHCF sugerem um favorecimento por processos adsorptivos, mas também influenciados por difusão, de acordo com resultados de trabalhos prévios.⁸⁶

Equação 3. Relação entre velocidade de varredura e corrente.

$$i = a v^b$$

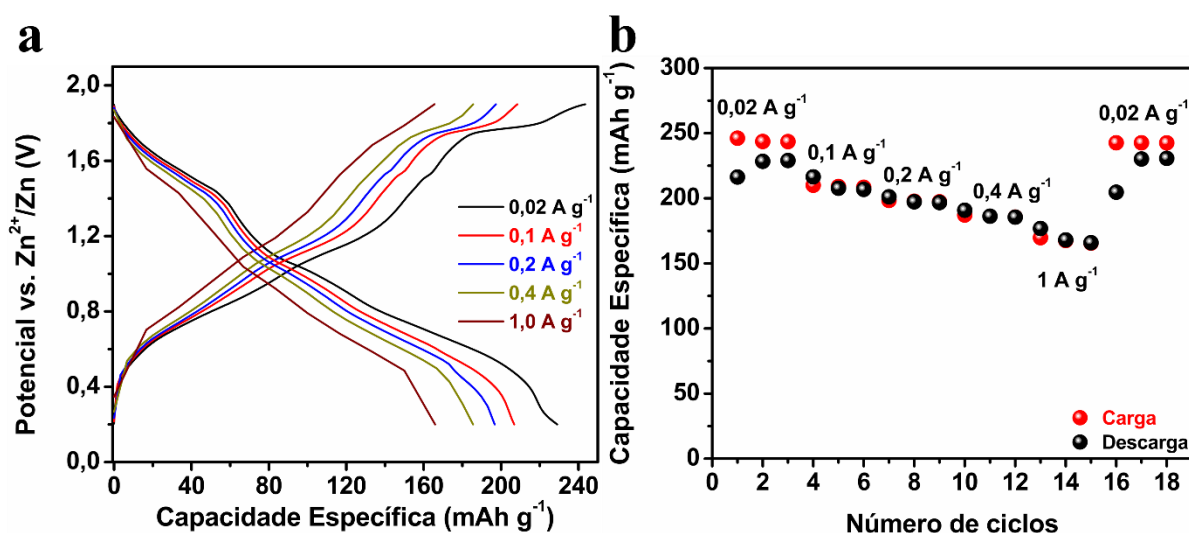
Figura 41. Testes de velocidade de varredura na voltametria cíclica realizados no ECZ empregando **a)** VHCF como catodo. Gráficos de $\log(i)$ em função do $\log(v)$ para as correntes de pico **b)** anódicas e **c)** catódicas correspondentes.



Após submeter o eletrodo a um condicionamento de 98 ciclos, testes variando a densidade de corrente foram realizados no sistema, com os resultados sendo exibidos na Figura 42. O catodo de VHCF mantém sua capacidade específica em densidades de correntes mais altas, com valores de 207/196/185/165 mAh g⁻¹ em 0,1/0,2/0,4/1 A g⁻¹, respectivamente. Surpreendentemente, quando submetido a uma baixa densidade de corrente de 0,02 A g⁻¹ (0,1 C), a capacidade específica atinge o excelente valor de 230 mAh g⁻¹, com o platô de carga entre 1,75 e 1,9 V promovendo capacidade específica extra, evidenciando que os processos anódicos inéditos no sistema são responsáveis pelo desempenho da célula. O sistema exibe o mesmo valor de capacidade específica quando submetido a 0,02 A g⁻¹ no final dos ciclos, retendo

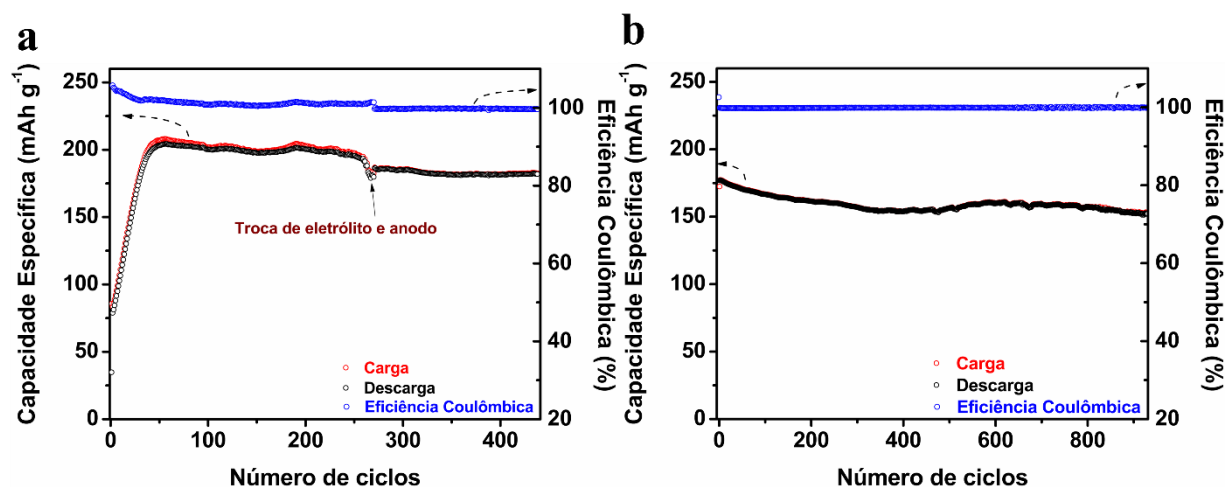
praticamente 100% do seu valor inicial. Valores de capacidade específica e retenção tanto para longos ciclos de descarga quanto rápidos ciclos de carga são extremamente desejáveis para baterias, como celulares, notebooks, veículos e baterias para armazenamento em rede.¹⁸⁰

Figura 42. a) Perfis de carga e descarga do b) teste de densidade de corrente utilizando o catodo de VHCF no ECZ



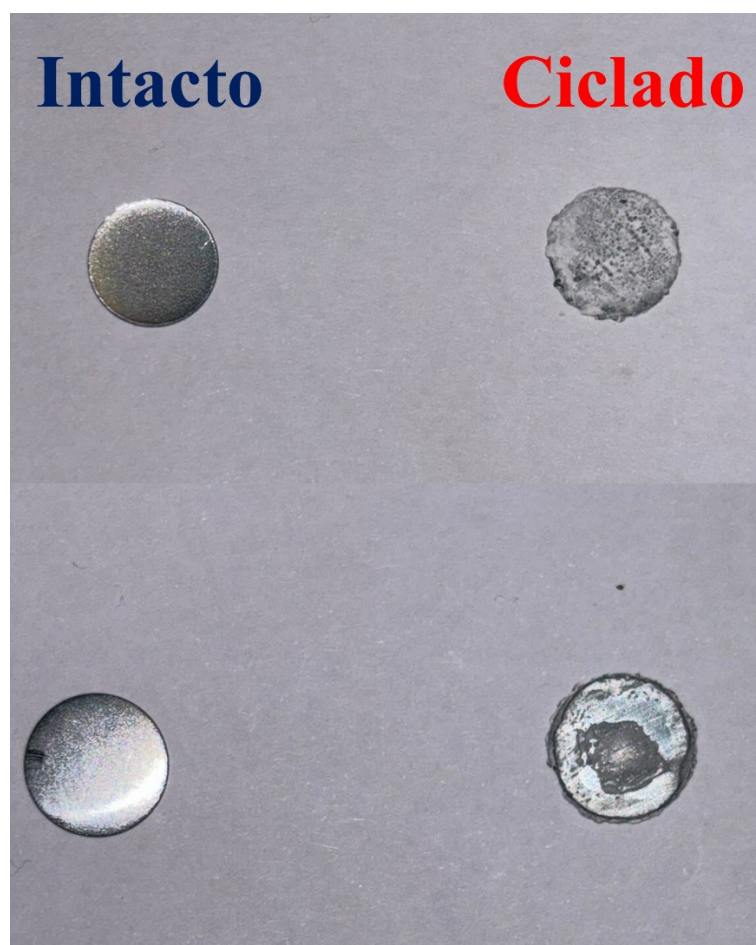
Os resultados de ciclagem exibidos na Figura 43 revelam que o catodo de VHCF apresenta estabilidade mesmo quando submetido a 440 ciclos (72 dias, 2,4 meses) em baixa densidade de corrente 0,1 A g^{-1} (0,5 C). Os 100 primeiros ciclos consistem no período de condicionamento do eletrodo até sua capacidade específica máxima. A eficiência coulômbica observada nesses resultados é próxima da unidade, reforçando a habilidade do ECZ estabilizar o sistema anodo-eletrólito. A retenção de capacidade nessas condições de experimento foi de 87,5%, valores excelentes para uma medida realizada nessas condições de densidade de corrente.

Figura 43. Ciclagem do catodo de VHCF em ECZ em a) $0,1 \text{ A g}^{-1}$ e b) $0,4 \text{ A g}^{-1}$.



Em aproximadamente 260 ciclos a célula demonstrou curto-circuito, atribuídos a evolução de hidrogênio e desestabilização do anodo de Zn, que foram atestados através da substituição do eletrodo e eletrólito. Após a remontagem da célula com os novos componentes, a capacidade específica do catodo prontamente retorna a 186 mAh g^{-1} . A Figura 44 prova a degradação dos anodos ciclados, indicando a necessidade de sua substituição. O teste em densidade de corrente de $0,4 \text{ A g}^{-1}$ (2 C) foi realizado após o processo de condicionamento, com substituição prévia do anodo e eletrólito. Os resultados indicam uma ciclagem estável, sem curto-circuito, por 930 ciclos, com capacidade específica de aproximadamente 180 mAh g^{-1} , com retenção de 85.9%. Esses resultados indicam a necessidade de um processo de pré-tratamento no eletrodo e uma retenção ainda maior em condições de baixa densidade de corrente. Os dados mostram um sistema de desempenho superior aos materiais de trabalhos prévios na literatura (Tabela 8), além de estabilidade excelente frente diferentes condições de operação.

Figura 44. Fotografias digitais do verso (metade superior) e frente (metade inferior) dos eletrodos de Zn metálico antes e após ciclagem com catodo de VHCF e ECZ.

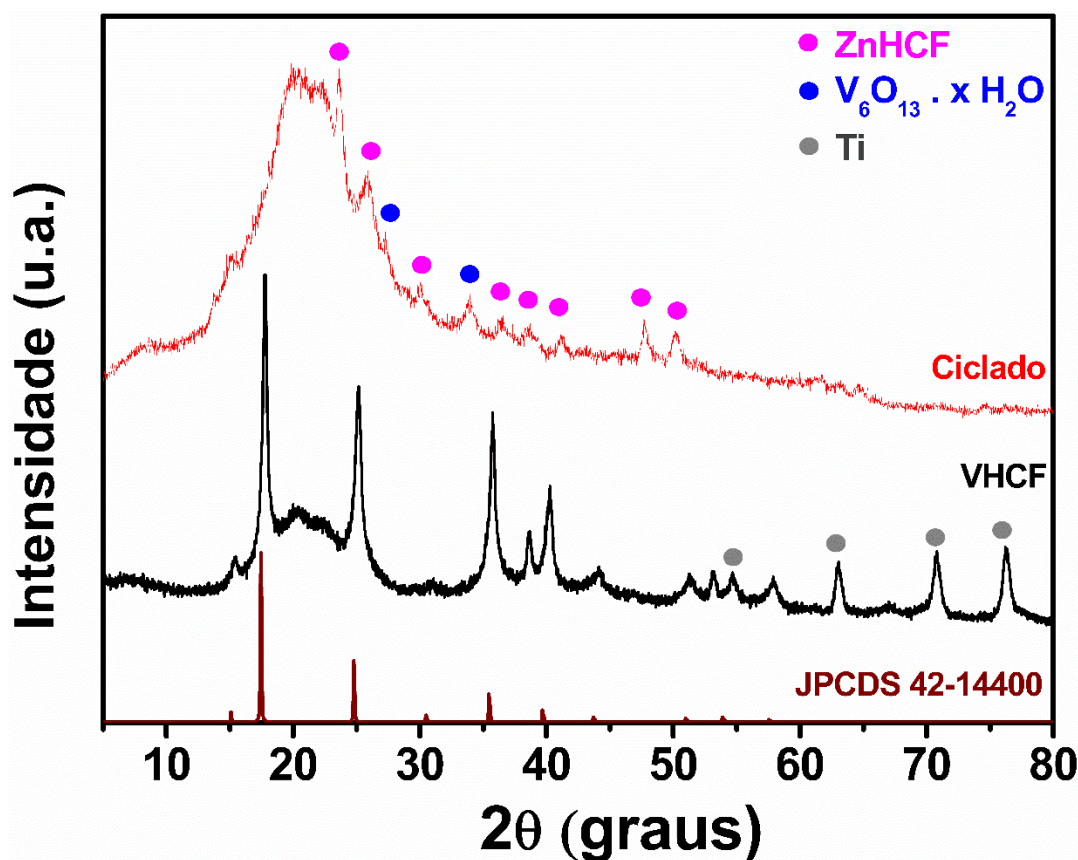


4.3.2 *Formação de interface catodo-eletrólito no VHCF*

O uso de eletrólitos de zinco em hexacianoferratos metálicos apresenta uma condição química única e desafiadora para o desenvolvimento de eletrodos. O contato de íons Zn^{2+} com HCF leva a formação de uma fase cristalina amorfa, devido a estrutura cristalina do ZnHCF ser favorecida em relação aos demais AAP, fenômeno já reportado em outros trabalhos da literatura.^{79, 80} Esse fato limita a aplicação de características particulares de metais de interesse em redes cristalinas de AAP, uma vez que os resultados observados levam a uma queda na capacidade específica observada, correspondente ao ZnHCF , além de um aumento no potencial de circuito aberto, processo danoso a alguns eletrólitos empregados. No caso específico do VHCF, Kokits e colaboradores demonstraram a formação de uma camada contendo ZnHCF e espécies de VO_x na superfície do catodo, com a troca dos íons Zn^{2+} pelo V^{4+} presente no VHCF, especialmente em condições de eletrólitos aquosos diluídos.⁸⁸

Para demonstrar comportamento semelhante do catodo de VHCF empregado nesse trabalho, foram realizadas medidas de DRX em eletrodos ciclados, resultado apresentado na Figura 45. As medidas foram realizadas em coletor de corrente de titânio devido ao intenso sinal do coletor de corrente de papel de fibra de carbono, o que impossibilitou a identificação de picos relacionados ao catodo. Os padrões observados no eletrodo intacto são os mesmos observados na amostra sólida de VHCF, salvo os relacionados ao Ti do coletor de corrente. Após o processo de condicionamento, o eletrodo de VHCF tem um padrão significativamente mais amorfo, com os picos de VHCF menos intensos. Porém, novas fases cristalinas relacionadas ao ZnHCF e $V_6O_{13} \cdot x H_2O$ são identificadas na amostra. Dessa forma, a superfície do eletrodo é transformada através da troca entre os íons de vanádio e o Zn^{2+} , formando a fase cúbica de ZnHCF através de crescimento epitaxial na rede do VHCF.^{66, 181} Essa evidência é reforçada pela ausência dos picos referentes ao coletor de corrente de folha de Ti no padrão de DRX do eletrodo ciclado, devido a cobertura da superfície com a fase mista de ZnHCF/ VO_x . Diferentemente do observado em outros trabalhos na literatura, a ciclagem estável do eletrodo sugere que a formação dessa interface catodo-eletrólito não reduz a capacidade específica do HCF, tornando o VHCF sintetizado nesse trabalho único quando comparado com os demais compostos na classe de hexacianoferratos metálicos.

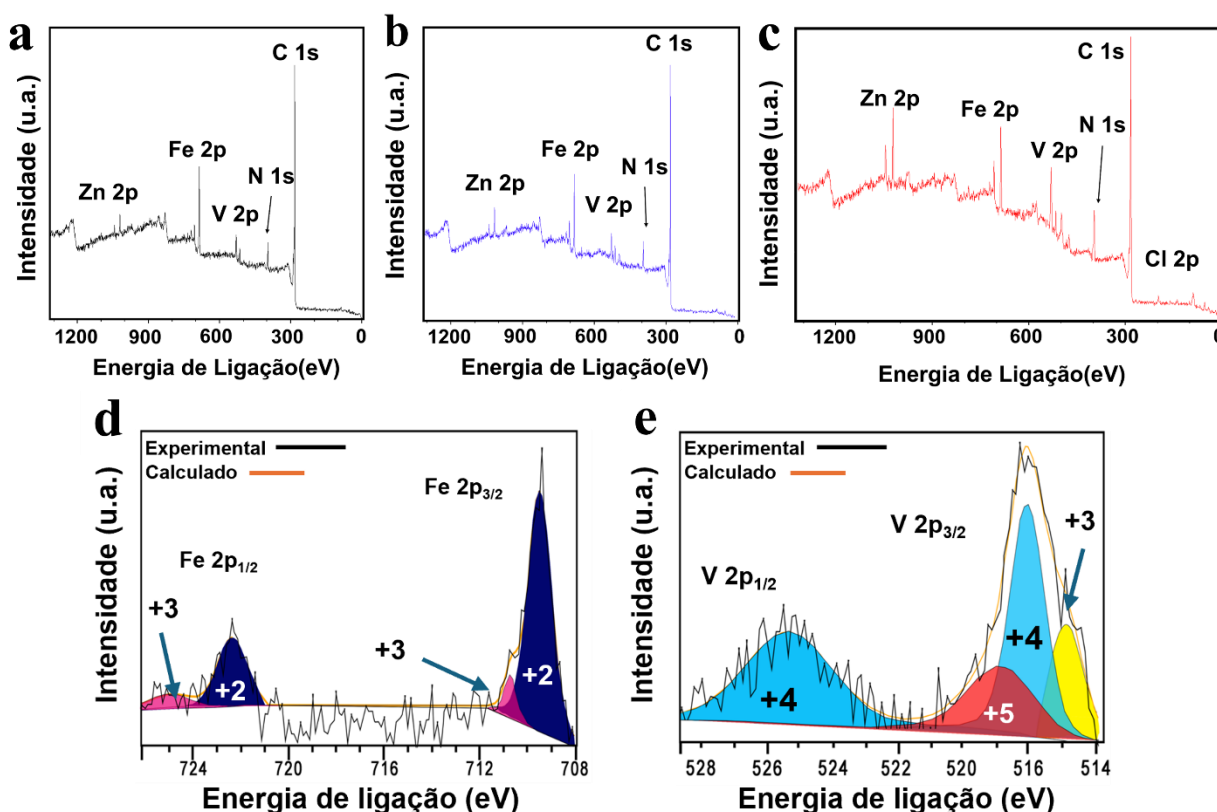
Figura 45. Medidas de DRX *ex-situ* realizadas em catodos de VHCF ciclados com coletor de corrente de titânio.



Através de medidas *ex-situ* XPS foi possível identificar as espécies presentes nos eletrodos em diferentes estágios de ciclagem. Todos os eletrodos foram cuidadosamente lavados com água destilada grau HPLC anteriormente a medida com a finalidade de remover traços de eletrólito em sua superfície. Na Figura 46-a é possível notar a presença de todos os elementos relacionados ao VHCF e espécies de zinco, relacionadas com a formação do ZnHCF na superfície após o período de repouso em eletrólito. O raciocínio utilizado na análise de eletrodos mergulhados em eletrólito pelo período de ciclo equivalente a uma carga ou descarga foi a obtenção de uma linha de base para os processos na superfície do eletrodo na ausência de corrente aplicada. O espectro na Figura 46-b demonstra que a descarga no ECZ também resulta na formação epitaxial de ZnHCF na superfície do eletrodo de VHCF, enquanto o espectro ao final da descarga Figura 46-c revela a presença de uma maior quantidade de Zn na amostra, o que é facilmente relacionado ao carregamento do eletrodo com os íons Zn^{2+} . Na Figura 46d-e, relacionadas ao eletrodo carregado, apresentam uma redução no sinal correspondente ao Fe^{3+} e V^{5+} e um aumento no sinal de V^{3+} , o que é contraintuitivo assumindo que esses sítios são oxidados no processo de carga. Esse fenômeno é atribuído a formação da interface catodo-

eletrólito, que provém novos estados de oxidação ao vanádio e a intercalação de espécies de cloro no eletrodo, que será discutida posteriormente. Os sinais de energia de ligação para o vanádio são únicos, onde apenas o V 2p_{3/2} possui sinais intensos o suficiente para deconvolução em múltiplos estádios de oxidação de acordo com trabalho previamente publicado.^{86, 182}

Figura 46. Espectros de *ex-situ* XPS para os eletrodos de VHCF após **a)** repouso em eletrólito, **b)** descarga e **c)** carga. Espectros XPS na região do **d)** Fe 2p e **e)** V 2p para o eletrodo carregado.



Além dos dados de caracterização fornecidos por XPS e DRX, foram realizadas medidas de ICP-OES em eletrólitos concentrados de zinco, antes e após sua ciclagem com o catodo de VHCF. Os valores aproximados de concentração para o vanádio nos eletrólitos são demonstrados na Tabela 6. É possível notar que a concentração de espécies contendo vanádio aumenta após a ciclagem, reforçando as evidências da perturbação da interface anodo-eletrólito. O eletrólito empregado nesse trabalho utiliza das altas concentrações de ZnCl₂ e aditivos orgânicos como o DMC e o grupo TMA do sal TMACl, formando uma camada protetora na superfície do anodo que consiste em precipitados inorgânicos e metal-orgânicos. A presença dessa interface permite que o anodo seja ciclado em uma janela de potencial expandida sem a ocorrência de dendritos no Zn metálico, que causam o curto-circuito da célula.⁵⁵ Com os dados obtidos, foi possível atestar que a presença dos íons de espécies de vanádio em solução

perturbam a formação dessa interface, possivelmente através dos grupos orgânicos-inorgânicos e sua preferência pela formação de complexos solúveis/insolúveis com o V^{x+} . São necessários estudos adicionais nessa complexa matriz de análise composta pelo ECZ ciclado e o anodo deteriorado, além das espécies adsorvidas no separador de fibra de vidro, para identificação dos subprodutos formados. As evidências indicam a necessidade de um pré-tratamento no catodo de VHCF antes de sua inserção em células de bateria contendo ECZ, o que reforça ainda mais a necessidade de estudos completos envolvendo catodo, anodo e eletrólito para atingir desempenhos superiores e valores aplicáveis em dimensões além do ambiente controlado de laboratório.

Tabela 6. Análise elementar via ICP-OES para o ECZ intacto e ciclado.

ECZ	V (mg g ⁻¹)
Intacto	< 1,8 ^{a)}
Ciclado	5,8 ± 0,4

^{a)} abaixo do limite de detecção.

4.3.3 Intercalação de cloro no eletrodo de VHCF

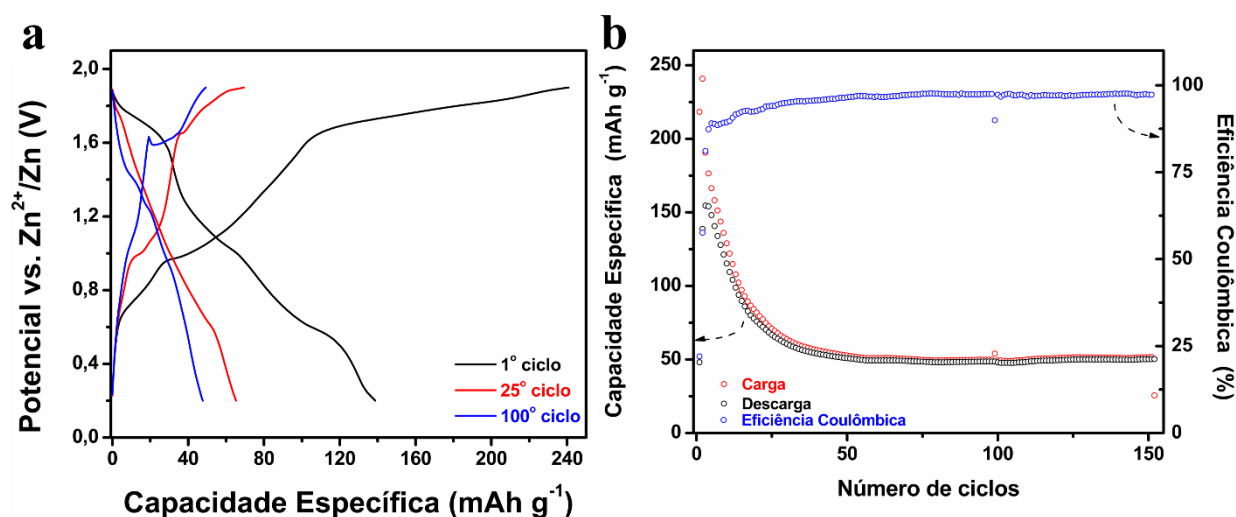
Apesar do processo de condicionamento do catodo ser o responsável pelas falhas observadas na célula, a formação da interface não explica completamente a capacidade específica observada para o VHCF, acima da reportada por materiais preparados em métodos de síntese semelhantes e empregados em combinação com eletrólitos de zinco. De acordo com os dados obtidos pelas técnicas de ICP-OES e análise termogravimétrica (Sessões 4.1.5 e 4.1.6), a fórmula química do VHCF sintetizado é $K_{0.31}V_{1.31}Fe(CN)_6 \cdot 5.45H_2O$, com uma massa molecular de aproximadamente 428,79 g mol⁻¹. Utilizando a Equação 4, a massa molecular encontrada e considerando um processo de 3 elétrons observado no VHCF com a intercalação de Zn^{2+} , a capacidade específica teórica (C_s) estimada para o catodo é de 187,5 mAh g⁻¹. Uma análise dos resultados de ciclagem da célula em diferentes densidades de corrente mostra que o valor observado no eletrodo consiste é 23% superior ao da capacidade específica teórica. Apesar do material sintetizado seguir um método adaptado, sua pureza, estrutura e cristalinidade são consistentes com os demais VHCF sintetizados em trabalhos prévios. Sendo assim, os resultados eletroquímicos de VC e carga e descarga sugerem que a capacidade específica extra observada pode ser atribuída a processos eletroquímicos adicionais na célula.

Equação 4. Capacidade específica teórica do VHCF sintetizado.

$$C_s \text{ (mAh g}^{-1}\text{)} = \frac{1 \text{ mol VHCF}}{428,79 \text{ g}} \cdot \frac{3 \text{ e}^{-}\text{equivalentes}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{96.485 \text{ C}}{1 \text{ e}^{-}\text{equivalentes}} \cdot \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}} \cdot \frac{10^3 \text{ mA}}{1 \text{ A}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}$$

Dessa forma, a etapa seguinte do trabalho buscou avaliar quais espécies envolvidas na célula poderiam passar por processos eletroquímicos que forneceriam elétrons e intercalações adicionais. O primeiro grupo de espécies a ser considerado foram as que envolvem cloro, uma vez que essa espécie apresenta uma concentração próxima de 75 *m* considerando todos os componentes do eletrólito. Visando eliminar a influência de ânions cloreto na ciclagem, foram realizados testes de carga e descarga utilizando um eletrólito de sulfato de zinco em uma densidade de corrente de 0,1 A g⁻¹. A concentração escolhida de 2 *m* (próxima do limite de solubilidade da solução de ZnSO₄) buscou diminuir a disponibilidade de moléculas livres de H₂O na esfera de solvatação do eletrólito, reduzindo os efeitos de degradação no anodo de Zn metálico na janela de potencial estudada e simulando as propriedades do ECZ da melhor maneira possível em um sal inorgânico de preço acessível com ânion eletroquimicamente inerte nessa janela de potencial. Os resultados exibidos na Figura 47 mostram que apesar de existir um platô de carga entre 1,6 e 1,9 V, seu perfil é muito mais longo e conferindo praticamente 50% da capacidade, além da sua irreversibilidade quando comparado com a carga. Esse platô pode ser facilmente atribuído a reação de evolução de oxigênio no caso do eletrólito de ZnSO₄, uma vez que o eletrodo sofre degradação rápida dentro de 100 ciclos, condição completamente reversa a observada nos resultados do eletrólito concentrado de zinco contendo cloreto.

Figura 47. Perfis de **a)** carga e descarga e **b)** ciclagem do catodo de VHCF em 2 *m* ZnSO₄ a 0,1 A g⁻¹.



Os dados de XPS da Figura 46 e Figura 48 revelaram que as amostras mergulhadas, descarregadas e carregadas possuem comportamentos diferentes referentes ao sinal de Cl 2p. Enquanto a amostra mergulhada e a descarregada não apresentam sinais na região de energia de ligação correspondente, apenas a amostra carregada apresenta sinal acima da linha de base, representada pelo experimento controle sem aplicação de densidade de corrente. A partir desses resultados é possível notar que apenas com o processo de carga as espécies de cloro permanecem no eletrodo após o processo de lavagem e subsequente análise de XPS, conforme a análise de concentração do aparelho exibida na Tabela 7. De posse desses dados, é possível afirmar que o cloro observado não corresponde a um processo de absorção do eletrólito no catodo devido ao longo tempo exposto, uma vez que a amostra mergulhada apresenta sinais negligíveis. A segunda conclusão é que apenas durante o processo de carga existe um armazenamento das espécies de cloro na superfície do eletrodo. Devido ao potencial da superfície do eletrodo, a corrente aplicada e os estados de oxidação decrescentes observados nos metais da estrutura, é possível inferir que durante a carga ocorre um processo de oxidação das espécies de cloro em conjunto com o eletrodo, gerando Cl com carga neutra e conferindo elétrons adicionais ao material. Outro fator a ser levado em conta é a neutralidade de carga da estrutura cristalina, que com a presença de V^{3+} sugere que a entrada apenas de espécies neutras ou negativamente carregadas pode ocorrer na carga, enquanto as espécies positivamente carregadas (Zn^{2+}) deixam a estrutura. Apesar de baterias de próton utilizando VHCF já terem sido demonstradas em trabalhos prévios,²¹ e existir a possibilidade de intercalação dessa espécie conferindo capacidade específica extra, o eletrólito concentrado de zinco confere ao sistema uma estrutura de solvatação que isola as moléculas de água, reduzindo sua atividade e formação de cátions hidrônio, dificultando severamente a difusão de prótons e sua subsequente intercalação no catodo. A estabilidade do anodo de zinco nessa janela de potencial evidencia que essas espécies de H^+ não estão presentes no sistema, uma vez que não é observada a reação paralela de evolução de hidrogênio no anodo, o que tornaria o sistema extremamente irreversível e causando curto-circuito. Por fim, conforme discutido anteriormente, a capacidade específica extra observada durante a carga deve envolver espécies neutras ou carregadas negativamente, a fim de conferir eletroneutralidade à estrutura do catodo. Uma intercalação de próton nessas condições não levaria ao resultado de estabilidade observado para o catodo de VHCF.

Figura 48. Espectros de XPS de Cl 2p para os a) eletrodos mergulhados e carregados com b) deconvolução dos picos para o eletrodo carregado.

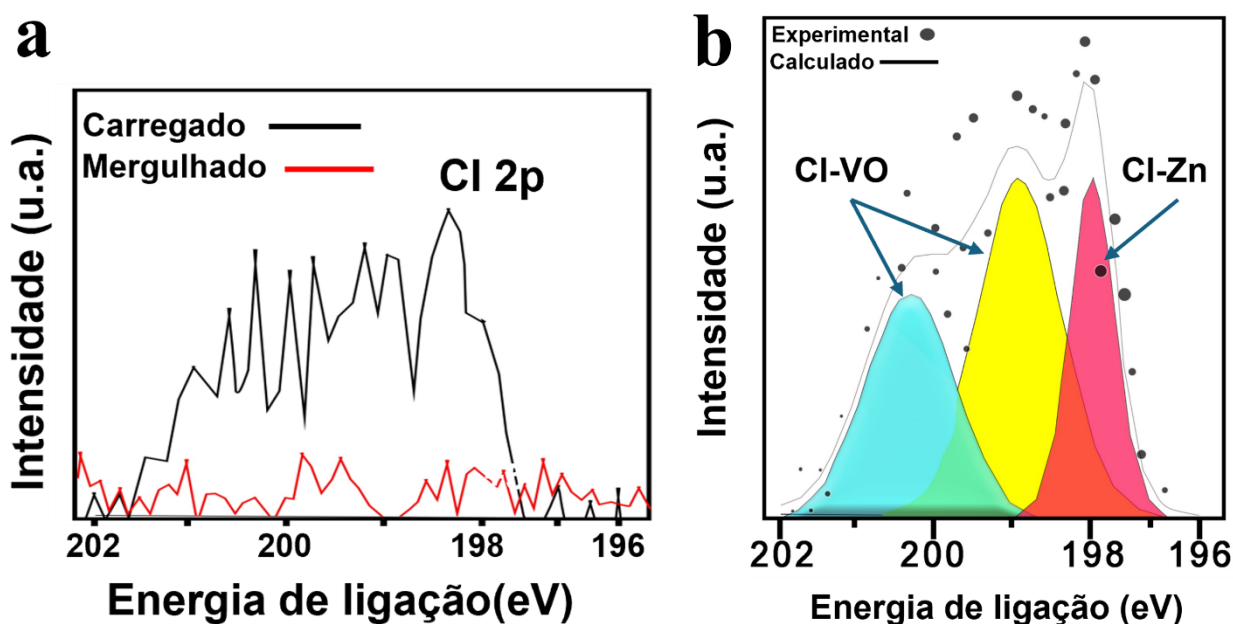


Tabela 7. Análise da intensidade de sinal de XPS na região de Cl 2p para os diferentes estágios do catodo de VHCF.

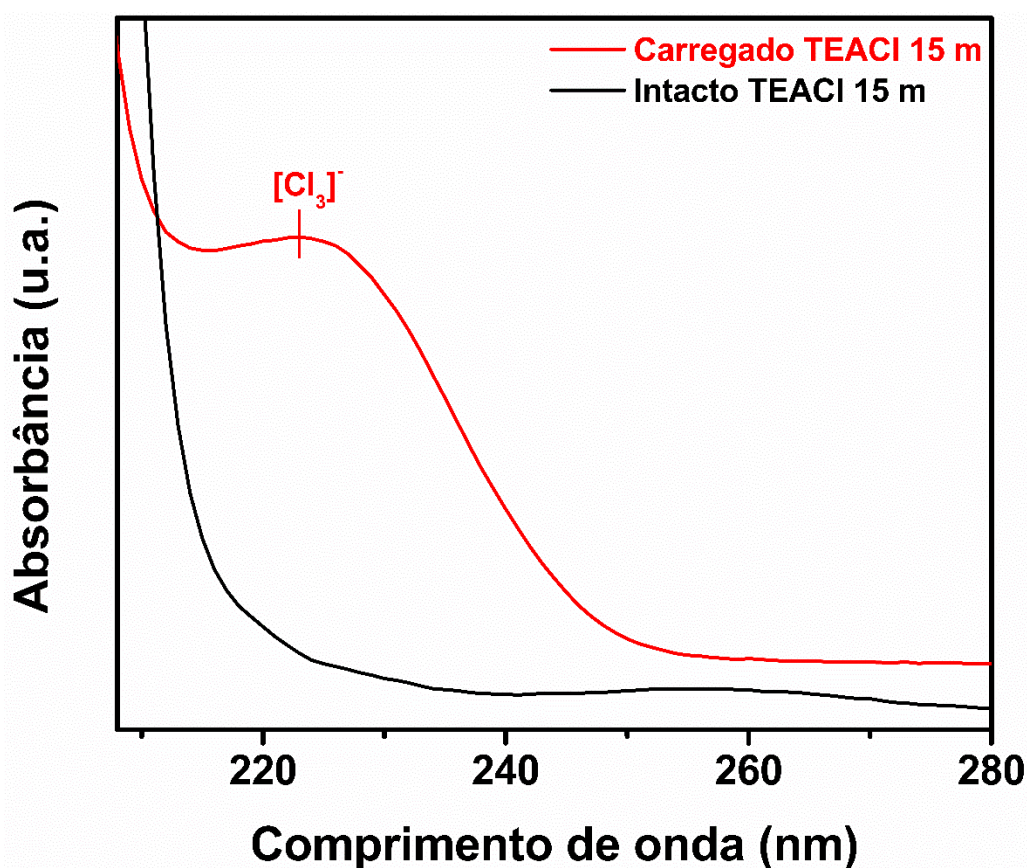
VHCF	Cl (u.a.)
Carregado	0,7
Descarregado	0,2
Mergulhado	0,2

Apesar dos sinais observados na região de 198 a 201,5 eV apresentarem pouca intensidade, devido à dificuldade de caracterizar espécies de cloro nessas condições de análise *ex-situ*, foi possível atribuir as energias de ligação a grupos Cl-VO e Cl-Zn na deconvolução da Figura 48-b e observar um perfil semelhante ao trabalho de Gao e colaboradores que utiliza um catodo de VOCl para baterias de cloro.¹⁸² Em um trabalho anterior realizado pelo grupo do professor Ji foi observado que o cloreto foi inserido e parcialmente oxidado na estrutura de catodos de Mn₃O₄ ciclados em eletrólitos de ZnCl₂ concentrados com a presença de policloreto negativamente carregados na solução.¹⁵⁰ Apesar da inserção de espécies negativamente carregadas em hexacianoferratos metálicos se apresentar como um debate recente pelos

pesquisadores, o trabalho de Yuan e colaboradores³⁰ já menciona a participação do cloro no processo de carga de um eletrodo de HCF utilizando eletrólitos de cloreto de alumínio.

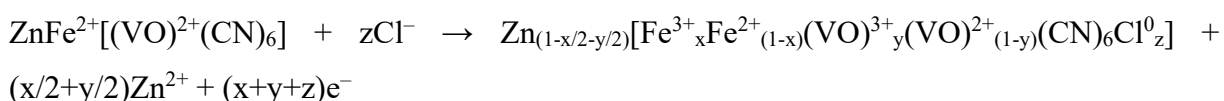
Para evidenciar a formação de espécies de policloreto no eletrólito após o processo de carga, um experimento controle utilizando espectroscopia UV-VIS foi realizado com uma solução de TEACl 15 *m*. O eletrólito foi escolhido baseado na sua capacidade de se solubilizar em uma concentração próxima de um ECZ, que não permitiu realização de medidas devido a sua alta concentração e coeficiente de absortividade após ciclagem. Além disso, suas concentrações elevadas suprimem a disponibilidade de moléculas de água livre na esfera de solvatação, reduzindo o efeito da reação de evolução de oxigênio que ocorre em potencial próximo ao observado para inserção de espécies de cloro no catodo de VHCF. O efeito controle também é evidenciado pela ausência de Zn^{2+} e espécies positivamente carregadas a serem intercaladas, isolando o processo do cloreto na solução. Os dados exibidos na Figura 49 revelam que após um processo de carga, o eletrólito de TEACl apresenta espécies como $[\text{Cl}_3]^-$ em sua composição, atribuído a banda de absorção em 223 nm.^{150, 183} Essa banda apresenta diferentes comprimentos de onda de acordo com a solução empregada nos experimentos de UV-VIS.¹⁸⁴

Figura 49. Espectros de UV-VIS para o eletrólito de TEACl 15 *m*.



O conjunto de dados apresentado através de diferentes técnicas de caracterização em conjunto com o design de diferentes experimentos eletroquímicos para isolamento de variáveis permite atestar o processo de intercalação de espécies de cloro no catodo durante a carga, representado na Equação 5 em conjunto com a saída de cátions Zn^{2+} da estrutura e entrada do cloro oxidado no potencial entre 1,75 e 1,9 V na forma neutra. Esse processo é favorecido devido a eletroneutralidade da estrutura ser preservada, com a necessidade de estudos computacionais para atestar essa condição. De qualquer maneira, esse resultado apresenta um excelente avanço na pesquisa de catodos para eletrólitos aquosos que possam ser ciclados de maneira estável, devido a reversibilidade desse processo, comprovada pelos testes de carga e descarga. Além disso, o uso de ambos os íons disponíveis nos processos de carga e descarga de baterias aumenta sua estabilidade, desempenho, eficiência e custo benefício, através de novos modelos de estrutura de solvatação e múltiplos elétrons cedidos as reações envolvidas, alavancando a perspectiva de aplicação de baterias aquosas em cenários próximos do ideal.^{185,}
¹⁸⁶ A nova perspectiva de inserir hexacianoferratos metálicos como alternativa para as tecnologias do futuro envolvendo baterias aquosas torna esse fenômeno uma descoberta importante nessa já conhecida e promissora classe de estruturas de baixo custo e excelente desempenho no armazenamento de energia.

Equação 5. Processo eletroquímico de carga do catodo de VHCF em eletrólitos concentrados de ZnCl_2 .

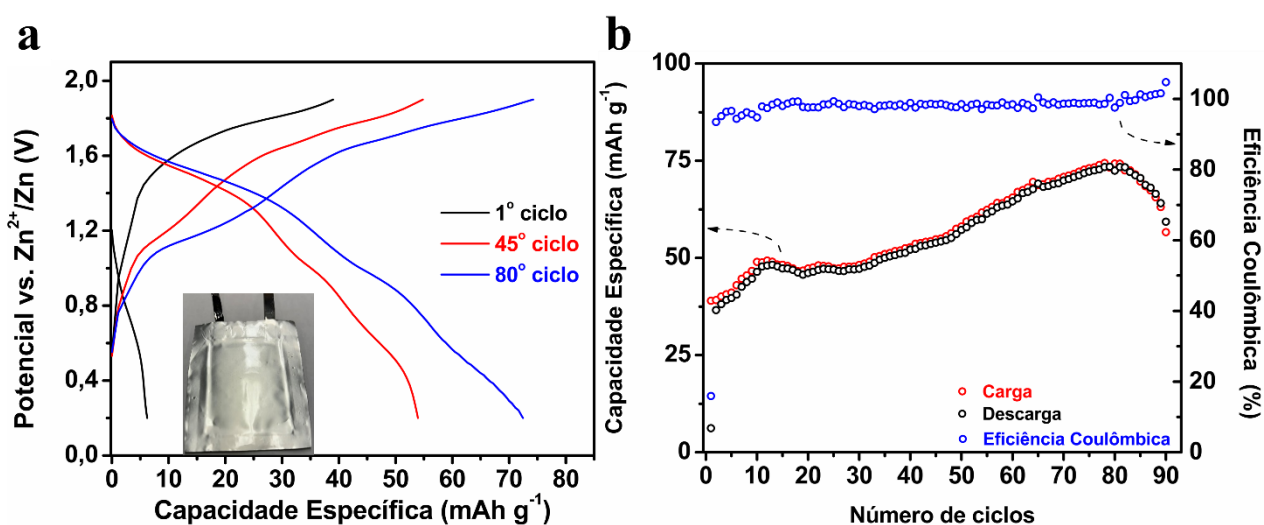


4.3.4 *Aplicações práticas e perspectivas para o catodo de VHCF*

O teste de novos sistemas de armazenamento de energia possui uma etapa crucial visando sua segurança, escalabilidade e desempenho em ambientes não-controlados fora de laboratórios de pesquisa. As chamadas *pouch cells* (do inglês, “células em pacotes”) utilizam condições seladas, empregando eletrodos de tamanho consideravelmente maiores que os preparados em laboratório comumente, com quantidades controladas de eletrólito e otimizando o peso de todo o conjunto visando aumentar sua densidade energética. A negligência do teste em células *pouch* pode levar a desafios não-previstos na transição de protótipos de escala laboratorial para aplicações realistas com resultados reprodutíveis.^{187, 188}

O desempenho das células *pouch* preparadas nesse trabalho é demonstrada na Figura 50, com os perfis de carga e descarga apresentando o mesmo processo de condicionamento observado nas células Swagelok®. A capacidade específica atingiu 75 mAh g⁻¹ em 90 ciclos antes de sua falha, com nenhuma formação de gás, inchaço ou vazamentos sendo detectados no protótipo. Considerando a baixa proporção de aditivo de carbono utilizada (2%, próxima da tecnologia comercial atualmente empregada), sua deposição em folhas de titânio e os desafios já discutidos envolvendo a falha do anodo durante o condicionamento, esses resultados se mostram promissores com a necessidade de um pré-tratamento do eletrodo, uma vez que a substituição do anodo e eletrólito não são viáveis em célula selada a vácuo com eletrodos soldados aos contatos. Parâmetros como condutividade eficiente em uma folha de zinco maior, distribuição da corrente por toda área dos eletrodos, dispersão de *slurry* eficiente em uma grande área de titânio e automatização da produção do pacote para elevar reprodutibilidade são as próximas etapas no desenvolvimento do protótipo, que não são o escopo dessa pesquisa.

Figura 50. Perfis de a) carga e descarga e b) ciclagem do catodo de VHCF em células *pouch*, com fotografia digital da célula montada.



Com os resultados viáveis demonstrados pelo teste em células *pouch*, o conjunto de dados envolvendo o VHCF apresenta novas perspectivas interessantes para a aplicação do VHCF como catodo em sistemas de armazenamento de energia aquosos. Com uma capacidade específica de 204 mAh g⁻¹ a 0,5 C, em um potencial médio de operação de 0,96 V e retendo 88% da capacidade em 440 ciclos, esse catodo apresenta um resultado excelente em condições lentas de análise, que normalmente são negligenciadas por alguns pesquisadores, visando mascarar reações secundárias que prejudicam o desempenho dos eletrodos.^{55, 149} Os testes em 2 C revelaram uma capacidade específica de 177 mAh g⁻¹ com 86% de retenção da capacidade

em 930 ciclos, demonstrando o potencial de operação em rápidos processos de carga diante de longas ciclagens. A formação de uma interface catodo-eletrólito garante estabilidade ao HCF em um ambiente químico que normalmente é extremamente desfavorável a maioria dos compostos dessa classe, mantendo sua excelente performance. O fenômeno inédito de intercalação de espécies neutras/negativas em estruturas de HCF amplia o campo de operação dessas estruturas em baterias de eletrólito aquoso de alto desempenho, especialmente através de um estudo consistente pareando catodo, anodo e eletrólito de ponta, reforçando a necessidade de estudos aprofundados para proposição de novos sistemas de armazenamento de energia. Apesar de o vanádio ser um metal de alto interesse recente em diversas aplicações energéticas, se mostrando inclusive único no caso dos HCF, seu custo crescente¹⁸⁹ e potencial toxicidade¹⁹⁰, a aplicação de materiais que fazem um uso mais eficiente de menores quantidades de vanádio também são extremamente desejáveis do ponto de vista econômico e ambiental. O sistema apresentado exibiu a maior capacidade específica por unidade de massa de vanádio quando comparado com diversos catodos de baterias de zinco da literatura (Tabela 8), além de empregar eletrólito com espécies de zinco significativamente mais baratas e menos propensas a curto-circuito nas células.

Tabela 8. Comparação de parâmetros chave de baterias aquosas de zinco com catodos contendo vanádio.

Catodo	Concentração / Eletrólito	Capacidade específica (mAh g ⁻¹) / Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	V (%m/m) / C _s por V (mAh g ⁻¹) ^{a)}	Número de ciclos / Retenção da capacidade (%)	Voltagem média (V)	Densidade Energética (Wh kg ⁻¹)	Referência
VHCF	ECZ	204 / 100	15,56 /	440 / 88,0	0,96	196	Esse trabalho
		177 / 400	1311,1	930 / 86,0			
VHCF	1 M (21 m) Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ (LiTFSI)	209,6 / 100	16,26 /	-- / --	0,90	189	89
		150 / 1000	922,5	2000 / 99,5			
VHCF	4 M / Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	187 / 500	15,85 /	-- / --	0,90	168	18
		155 / 2000	977,9	1000 / 87,5			
VHCF	3 M / Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	165 / 33	9,86 /	200 / 72,7	1,10	182	88
		100 / 825	1014,2	450 / 80,0			
VHCF/NTC	2 M / ZnSO ₄	150 / 50	--	-- / --	1,00	150	90
		97,8 / 3200		1000 / 53,9			
VHCF/NTC-SP	2 M / ZnSO ₄	180 / 400	--	100 / 66,7	0,80	144	142
		116 / 8000		-- / --			

V_2O_5	2 M / $Zn(CF_3SO_3)_2$	714 / 100	48,35 /	110 / 73,0	0,65	464	191
		270 / 1000	558,42	1000 / 83,0			
AlV_6O_{13}	3 M / $Zn(CF_3SO_3)_2$	572 / 1000	33,84 /	100 / 84,2	0,55	315	192
		206 / 5000	608,75	2000 / 89,2			
$Cs V_2O_5$	1 M / $Zn(CF_3SO_3)_2$	400 / 200	46,91 /	200 / 80,5	0,65	260	49
		269,7 / 10000	574,9	5000 / 99,5			
$Ni V_2O_5$	2 M / $ZnSO_4$	300 / 200	42,65 /	40 / 93,6	0,65	195	193
		175 / 5000	410,3	1000 / 94,0			
V_2O_5/PPY	1 m (5 m) / $Zn(CF_3SO_3)_2$ (NaClO)	450,6 / 500	54,53 /	115 / 88,7	0,60	270	194
		230 / 10000	421,8	8500 / 90,0			

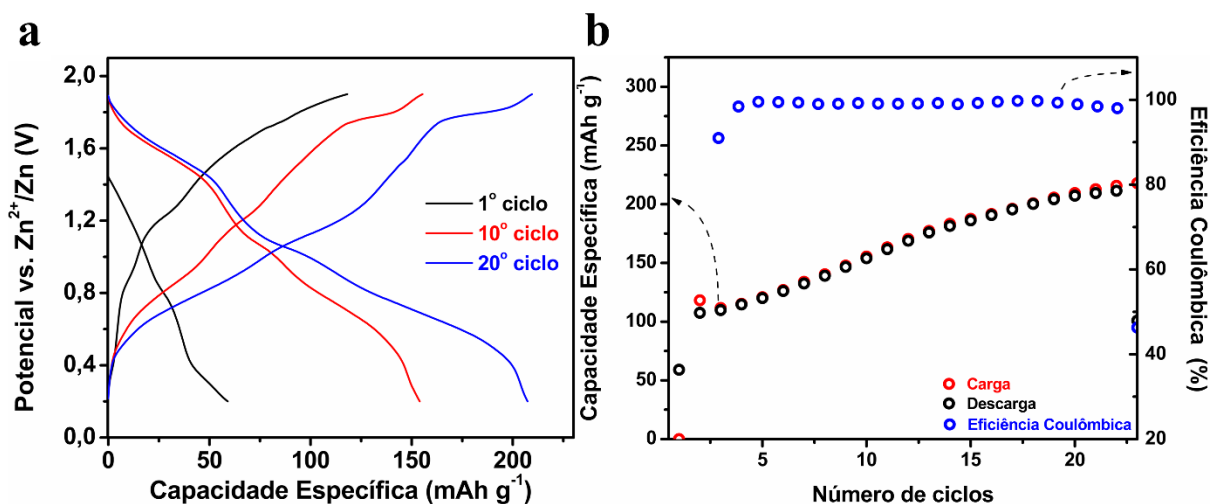
a) Valores (capacidade específica do teste de longa ciclagem) normalizados pela concentração de vanádio no catodo, exibindo a utilização do elemento de interesse.

4.4 Desempenho eletroquímico do OG/VHCF em eletrólito concentrado de $ZnCl_2$

As vantagens da utilização de um compósito entre nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos metálicos reside no aumento da estabilidade química do HCF, além da expansão da área superficial do material e produção de novos sítios reativos e consequente aumento da performance do catodo, conceitos discutidos na Seção 1.4.4.¹³⁸ A Figura 51 apresenta os resultados obtidos para a ciclagem em $0,1 A g^{-1}$ do catodo OG/VHCF preparado e executado de acordo com os mesmos procedimentos empregados nas células Swagelok® de VHCF. Os perfis de carga e descarga apresentam o mesmo comportamento do VHCF, com capacidade específica dessa célula atingindo $200 mAh g^{-1}$ em aproximadamente 20 ciclos, indicando duas possibilidades. A primeira é um completo processo de condicionamento em tempo significativamente menor que o VHCF, devido a presença do OG. A segunda é uma maior capacidade específica que o material puro, fato que infelizmente não pode ser estudado devido a fatores externos, que causaram a interrupção dessa célula antes do devido tempo. Os resultados evidenciam a exploração da combinação de nanomateriais de carbono com VHCF nas condições do eletrólito concentrado de zinco, uma vez que esse sistema pode atingir valores de capacidade específica e retenção ainda melhores que o material puro, levando em conta todas

as propriedades de nanoestruturas de carbono e os possíveis novos processos químicos/eletroquímicos devido a superfície modificada do catodo.

Figura 51. Perfis de **a)** carga e descarga e **b)** ciclagem do catodo de OG/VHCF em células Swagelok® utilizando o ECZ.



5 CONCLUSÕES

As rotas sintéticas para preparação dos sólidos de ZrHCF, OG/ZrHCF, NTC/ZrHCF, VHCF, OG/VHCF e NTC/VHCF foram atingidas com sucesso. Os materiais apresentaram alto grau de pureza de acordo com os dados conjuntos de DRX, espectroscopias no IV e Raman e EDX. As imagens de MEV e MET demonstraram a presença de todas as nanoestruturas de carbono com os sólidos HCF sintetizados em contato com suas superfícies. Através dos dados de análise termogravimétrica e ICP-OES, foi possível estimar a fórmula molecular do VHCF com precisão, se apresentando como $\text{K}_{0.31}\text{V}_{1.31}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5.45\text{H}_2\text{O}$. Dados de XPS mostraram os estados de oxidação dos metais em V^{4+} e uma mistura de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na estrutura.

O sólido de ZrHCF foi utilizado na produção de um catodo pelo método de *slurry* em eletrodos de grafeno sintetizado via indução a laser. Os estudos eletroquímicos revelaram que o melhor desempenho eletroquímico em soluções de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os dados de carga e descarga mostraram uma capacidade específica de 100 mAh g^{-1} e potencial médio de $0,3 \text{ V}$, sendo necessários estudos futuros envolvendo diferentes métodos de preparo do *slurry*,

diferentes coletores de corrente e eletrólitos para ciclagens longas e estáveis do ZrHCF e seus compósitos em baterias aquosas de próton.

O sólido de VHCF foi utilizado em conjunto com um eletrólito concentrado de ZnCl_2 e anodo de Zn metálico em testes para uma bateria aquosa de zinco. Os dados apresentaram capacidades específicas de até 230 mAh g^{-1} , com retenção 86% em até 1000 ciclos e potencial médio de 1,0 V. O processo de intercalação e condicionamento do eletrodo foi estudado através de DRX, XPS e ICP-OES, demonstrando a formação de uma fase mista amorfa composta por ZrHCF e VO_x na interface catodo-eletrólito, conferindo estabilidade elevada ao VHCF quando comparado com outros HCF dessa classe. Os valores de capacidade específica extra desse material foram estudados através de XPS, UV-VIS e diferentes testes eletroquímicos, sendo esse um dos primeiros trabalhos a demonstrar a intercalação reversível e estável em uma bateria de duplo íon para HCF utilizando espécies negativamente carregadas, através de espécies de cloreto. Testes em célula pacote demonstraram a escalabilidade desde a produção do VHCF até o preparo dos eletrodos em células próximas das comerciais (*pouch cells*). O compósito de OG/VHCF demonstrou capacidade específica de 200 mAh g^{-1} em menos de 20 ciclos de condicionamento, revelando que a combinação de nanoestruturas de carbono e HCF pode gerar dispositivos de armazenamento de energia aquosa de alto desempenho.

O conjunto de dados desse trabalho demonstra que os recentes esforços de diferentes grupos de pesquisa têm colocado a tecnologia de baterias de eletrólitos aquosos em um novo patamar, com densidade energética e tempo de vida competitivos em relação as presentes alternativas no mercado. Através da utilização de diferentes catodos e eletrólitos, esse trabalho contribui para os próximos trabalhos no campo utilizando menos metais de alto custo, com novos fenômenos de intercalação de ânions elevando o desempenho de baterias aquosas. A utilização de catodos com elementos e métodos de produção escaláveis, em combinação com novos eletrólitos em solvente aquoso, com baixo custo e impacto socioambiental, pavimentam o futuro para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia com dimensões compatíveis para grandes redes elétricas e alimentadas por sistemas de geração de energia ambientalmente amigável, um dos principais desafios para a transição energética que a sociedade inevitavelmente deve atravessar para um futuro sustentável.

6 REFERÊNCIAS

- [1] LAM, D. The Next 2 Billion: Can the World Support 10 Billion People? **Population and Development Review**, p. 1-40, nov. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1111/padr.12685>
- [2] ZHANG, D., et al. Review and outlook of global energy use under the impact of COVID-19. **Eng Rep**, p. e12584, nov. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/eng2.12584>
- [3] EDIGER, V.Ş. Global Energy Use. In: BRINKMANN, R. (Ed.). **The Palgrave Handbook of Global Sustainability**. Cham: Springer International Publishing, 2023.cap. 12, p.25-45.
- [4] HAEGEL, N.M.; KURTZ, S.R. Global Progress Toward Renewable Electricity: Tracking the Role of Solar (Version 3). **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 13, n. 6, p. 768-776, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1109/jphotov.2023.3309922>
- [5] CRABTREE, G. Perspective: The energy-storage revolution. **Nature**, v. 526, n. 7575, p. S92-S92, out. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/526S92a>
- [6] YANG, Z., et al. Electrochemical energy storage for green grid. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3577-613, mai. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/cr100290v>
- [7] JI, X. A paradigm of storage batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 11, p. 3203-3224, set. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/c9ee02356a>
- [8] CROMPTON, T.R. *Battery reference book*; Newnes, 3 edição, 2000. ISBN:075064625X
- [9] PAULING, L. *General Chemistry*; Dover Publications, 3 edição, 1988. ISBN:9780486134659
- [10] PISTOIA, G. Chapter 1 - Basic Battery Concepts. In: PISTOIA, G. (Ed.). **Batteries for Portable Devices**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2005. p.1-15.
- [11] XIAO, W., et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)-based separator with pore-forming additive for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 23, p. 17516-17525, ago. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-7687-7>
- [12] REDDY, M.V., et al. Brief History of Early Lithium-Battery Development. **Materials (Basel)**, v. 13, n. 8, abr. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.3390/ma13081884>

- [13] DENG, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. **Energy Science & Engineering**, v. 3, n. 5, p. 385-418, set. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/ese3.95>
- [14] DENG, D., et al. Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 8, abr. 2009. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/b823474d>
- [15] QIU, S., et al. Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, n. 2, p. 242-262, mar. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s41918-020-00088-x>
- [16] LEE, H., et al. Multiscale modeling of dendrite formation in lithium-ion batteries. **Computers & Chemical Engineering**, v. 153, p. 107415, out. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107415>
- [17] DESAULTY, A.M., et al. Tracing the origin of lithium in Li-ion batteries using lithium isotopes. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 4172, jul. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-022-31850-y>
- [18] ZHANG, Y., et al. Vanadium hexacyanoferrate with two redox active sites as cathode material for aqueous Zn-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 484, p. 229263, fev. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229263>
- [19] YANG, Z. Electrochemical Energy Storage for Green Grid: Status and Challenges. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2011-02, n. 4, p. 155-155, out. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1149/ma2011-02/4/155>
- [20] LI, W.; DAHN, J.R.; WAINWRIGHT, D.S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. **Science**, v. 264, n. 5162, p. 1115-8, mai. 1994. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.264.5162.1115>
- [21] PENG, X., et al. Vanadium hexacyanoferrate as high-capacity cathode for fast proton storage. **Chemical Communications**, v. 56, n. 79, p. 11803-11806, out. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/d0cc03974h>
- [22] YOU, Y., et al. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 117-128, out. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s12274-014-0588-7>
- [23] WESSELLS, C.D., et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5421-5, dez. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/nl203193q>

- [24] YU, H., et al. Enabling nickel ferrocyanide nanoparticles for high-performance ammonium ion storage. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 17, n. 2, p. 226-235, out. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s11705-022-2198-3>
- [25] CHEN, L., et al. Aqueous Mg-Ion Battery Based on Polyimide Anode and Prussian Blue Cathode. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 5, p. 1115-1121, abr. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00040>
- [26] GHEYTANI, S., et al. An Aqueous Ca-Ion Battery. **Advanced Science**, v. 4, n. 12, p. 1700465, dez. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/advs.201700465>
- [27] WANG, M., et al. Aqueous all-manganese batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 16, n. 11, p. 5284-5293, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/d3ee01679j>
- [28] SILVA, S.C., et al. Hosting of Chlorine Species Promotes Performance of Vanadium Hexacyanoferrate as a Cathode for Aqueous Zinc Metal Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 8, n. 2, p. 830-837, jan. 2025. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.4c02280>
- [29] XU, Y., et al. Fe-Ion Bolted VOPO(4) ·2H(2) O as an Aqueous Fe-Ion Battery Electrode. **Adv Mater**, v. 33, n. 49, p. e2105234, dez. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.202105234>
- [30] YUAN, X., et al. An Aqueous Rechargeable Al-Ion Battery Based on Cobalt Hexacyanoferrate and Al Metal. **Advanced Energy Materials**, v. 14, n. 3, p. 2302712, nov. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.202302712>
- [31] WU, X., et al. Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries. **Nature Energy**, v. 4, n. 2, p. 123-130, jul. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0309-7>
- [32] QIAO, J., et al. A rechargeable aqueous proton battery based on a dipyridophenazine anode and an indium hexacyanoferrate cathode. **Chem Commun (Camb)**, v. 57, n. 35, p. 4307-4310, abr. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/d1cc01486b>
- [33] GUO, H.; ZHAO, C. An Emerging Chemistry Revives Proton Batteries. **Small Methods**, v. 8, n. 6, p. e2300699, jun. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/smtd.202300699>
- [34] WANG, L., et al. Ultrahigh-rate and ultralong-life aqueous batteries enabled by special pair-dancing proton transfer. **Science Advances**, v. 9, n. 18, p. eadf4589, mai. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/doi:10.1126/sciadv.adf4589>
- [35] WANG, F., et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries. **Nature Materials**, v. 17, n. 6, p. 543-549, jun. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41563-018-0063-z>

- [36] NI, Q., et al. A $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_{1.6}\text{F}_{1.4}$ Cathode of Zn-Ion Battery Enabled by a Water-in-Bisalt Electrolyte. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 36, p. 2003511, jul. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202003511>
- [37] WU, X., et al. A Rechargeable Battery with an Iron Metal Anode. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 20, p. 1900911, mar. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201900911>
- [38] LI, M., et al. A Structural Perspective on Prussian Blue Analogues for Aqueous Zinc-Ion Batteries. **Batteries & Supercaps**, v. 6, n. 11, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/batt.202300340>
- [39] ZHENG, J., et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes. **Science**, v. 366, n. 6465, p. 645-648, nov. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.aax6873>
- [40] WU, D., et al. Simultaneous Elucidation of Solid and Solution Manganese Environments via Multiphase Operando Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy in Aqueous Zn/MnO₂ Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 51, p. 23405-23420, dez. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c09477>
- [41] CHEN, W., et al. A manganese–hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage. **Nature Energy**, v. 3, n. 5, p. 428-435, mai. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0147-7>
- [42] WANG, M., et al. Opportunities of Aqueous Manganese-Based Batteries with Deposition and Stripping Chemistry. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 5, p. 2002904, fev. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.202002904>
- [43] HA, S.; LEE, K.T. Batteries: Converting to long stability. **Nature Energy**, v. 1, n. 5, p. 16057, mai. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2016.57>
- [44] MOON, H., et al. Direct Proof of the Reversible Dissolution/Deposition of $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ for Mild-Acid Zn-MnO₂ Batteries with Porous Carbon Interlayers. **Advanced Science**, v. 8, n. 6, p. 2003714, mar. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/advs.202003714>
- [45] XIONG, T., et al. Defect Engineering of Oxygen-Deficient Manganese Oxide to Achieve High-Performing Aqueous Zinc Ion Battery. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 14, p. 1803815, abr. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201803815>
- [46] LI, G., et al. Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 5, p. 2301291, abr. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202301291>

- [47] HAN, M., et al. Reaction mechanisms and optimization strategies of manganese-based materials for aqueous zinc batteries. **Materials Today Energy**, v. 20, p. 100626, jun. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100626>
- [48] KUNDU, D., et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode. **Nature Energy**, v. 1, n. 10, p. 16119, ago. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2016.119>
- [49] LIU, H., et al. Boosting zinc-ion storage in hydrated vanadium oxides via migration regulation. **Energy Storage Materials**, v. 55, p. 279-288, jan. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2022.11.035>
- [50] ZHANG, L., et al. ZnCl₂ “Water-in-Salt” Electrolyte Transforms the Performance of Vanadium Oxide as a Zn Battery Cathode. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 30, p. 1902653, jul. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201902653>
- [51] ZHANG, C., et al. The electrolyte comprising more robust water and superhalides transforms Zn-metal anode reversibly and dendrite-free. **Carbon Energy**, v. 3, n. 2, p. 339-348, ago. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/cey2.70>
- [52] LING, W., et al. Nanostructure Design Strategies for Aqueous Zinc-Ion Batteries. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 14, p. 2957-2978, mai. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/celec.202000372>
- [53] DONG, D., et al. Hydrotropic solubilization of zinc acetates for sustainable aqueous battery electrolytes. **Nature Sustainability**, v. 6, n. 11, p. 1474-1484, 2023/11/01. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41893-023-01172-y>
- [54] YANG, C., et al. All-temperature zinc batteries with high-entropy aqueous electrolyte. **Nature Sustainability**, v. 6, n. 3, p. 325-335, 2023/03/01. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41893-022-01028-x>
- [55] JIANG, H., et al. Chloride electrolyte enabled practical zinc metal battery with a near-unity Coulombic efficiency. **Nature Sustainability**, v. 6, n. 7, p. 806-815, mar. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41893-023-01092-x>
- [56] ROBIN, M.B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337-342, mai. 2002. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/ic50002a028>
- [57] WANG, Q., et al. Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries. **InfoMat**, v. 4, n. 6, jun. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/inf2.12311>

- [58] LIU, Z., et al. Prussian blue immunochromatography with portable smartphone-based detection device for zearalenone in cereals. **Food Chem**, v. 369, p. 131008, fev. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131008>
- [59] WARD, M.D. Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed valency; molecular wires and switches. **Chemical Society Reviews**, v. 24, n. 2, p. 121-134, 1995. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/cs9952400121>
- [60] DUNBAR, K.R.; HEINTZ, R.A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In: KARLIN, K.D. (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, v.45, 1996. p.283-391. (Progress in Inorganic Chemistry).
- [61] WEN, C., et al. Reduced graphene oxide supported chromium oxide hybrid as high efficient catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 26, p. 11099-11107, jul. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.051>
- [62] GRANDJEAN, F.; SAMAIN, L.; LONG, G.J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18018-18044, nov. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/c6dt03351b>
- [63] WESSELLS, C.D.; HUGGINS, R.A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nat Commun**, v. 2, p. 550, nov. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1563>
- [64] CHEN, S.-M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 21-22, p. 3359-3369, jul. 1998. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(98\)00074-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(98)00074-7)
- [65] MORITOMO, Y.; URASE, S.; SHIBATA, T. Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 963-969, ago. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.205>
- [66] ZHANG, L., et al. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-11, dez. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/srep18263>
- [67] LIN, M.S.; TSENG, T.F. Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide. **The Analyst**, v. 123, n. 1, p. 159-163, 1998. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/a705207c>
- [68] CHEN, L., et al. Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics. **Nat Commun**, v. 7, p. 11982, jun. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11982>

- [69] LIU, S.-Q.; CHEN, H.-Y. Spectroscopic and voltammetric studies on a lanthanum hexacyanoferrate modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 528, n. 1-2, p. 190-195, jun. 2002. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728\(02\)00850-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728(02)00850-1)
- [70] ZHENG, J., et al. Bismuth hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrodes prepared by electrochemical deposition and its electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 611, n. 1-2, p. 155-161, dez. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.08.013>
- [71] NOROOZIFAR, M.; KHORASANI-MOTLAGH, M.; TAHERI, A. Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1657-64, Mar 15. 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.005>
- [72] CHEN, S.-M.; LU, M.-F.; LIN, K.-C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 1, p. 163-174, mai. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.006>
- [73] PENG, J., et al. Novel Cerium Hexacyanoferrate(II) as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 1, p. 187-191, dez. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.8b01686>
- [74] SARANYA, S.; DEEPA, P.N. Evolution of novel rGO/ZrHCF composite and utility in electrocatalysis towards nanomolar detection of sodium nitrite and ferulic acid. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 21, p. 18923-18936, set. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-020-04430-3>
- [75] KJELDGAARD, S., et al. Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 1, p. 201779, jan. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1098/rsos.201779>
- [76] DE TACCONI, N.R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R.O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046-3062, ago. 2003. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/cm0341540>
- [77] XU, C., et al. Prussian Blue Analogues in Aqueous Batteries and Desalination Batteries. **Nanomicro Letters**, v. 13, n. 1, p. 166, ago. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s40820-021-00700-9>
- [78] WU, X., et al. Hydrous Nickel-Iron Turnbull's Blue as a High-Rate and Low-Temperature Proton Electrode. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 12, n. 8, p. 9201-9208, fev. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsaami.9b20320>

- [79] DENG, W., et al. Zn²⁺ Induced Phase Transformation of K₂MnFe(CN)₆ Boosts Highly Stable Zinc-Ion Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 31, p. 2003639, jun. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.202003639>
- [80] YANG, G., et al. Epitaxial Core–Shell MnFe Prussian Blue Cathode for Highly Stable Aqueous Zinc Batteries. **ACS Energy Letters**, v. 8, n. 10, p. 4085-4095, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c01603>
- [81] LIU, S.-Q.; CHEN, Y.; CHEN, H.-Y. Studies of spectroscopy and cyclic voltammetry on a zirconium hexacyanoferrate modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 502, n. 1-2, p. 197-203, abr. 2001. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728\(00\)00543-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728(00)00543-x)
- [82] GHOLIVAND, M.B.; AZADBAKHT, A. A novel hydrazine electrochemical sensor based on a zirconium hexacyanoferrate film-bimetallic Au–Pt inorganic–organic hybrid nanocomposite onto glassy carbon-modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10044-10054, nov. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.098>
- [83] 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**, v. 5, n. 20, p. 5541-5548, ago. 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/c3ay41055b>
- [84] LIU, S.-Q.; CHEN, Y.; CHEN, H.-Y. Electrochemical Studies on a Zirconium Hexacyanoferrate Modified Electrode and Utility for the Determination of Rubidium. **Electroanalysis**, v. 14, n. 2, p. 116-121, fev. 2002. DOI:[http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109\(200201\)14:2<116::AID-ELAN116>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4109(200201)14:2<116::AID-ELAN116>3.0.CO;2-Q)
- [85] ZHANG, G.Y., et al. Magnetic Zirconium Hexacyanoferrate(II) Nanoparticle as Tracing Tag for Electrochemical DNA Assay. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 17, p. 9093-9100, set 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02395>
- [86] DONG, X., et al. Pre-Protonated Vanadium Hexacyanoferrate for High Energy-Power and Anti-Freezing Proton Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 11, p. 2210473, jan. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202210473>
- [87] JIANG, P., et al. Polyethylene Glycol-Na(+) Interface of Vanadium Hexacyanoferrate Cathode for Highly Stable Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Battery. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 11, n. 32, p. 28762-28768, ago. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b04849>
- [88] KOKITS, O., et al. Origin of electrochemical activation on vanadium hexacyanoferrate cathode for aqueous zinc-ion battery. **Energy Storage Materials**, v. 63, p. 103017, nov. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103017>

- [89] TIAN, Y., et al. Long cycle life aqueous rechargeable battery Zn/Vanadium hexacyanoferrate with H^+/Zn^{2+} coininsertion for high capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132864, fev. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.132864>
- [90] XUE, Y., et al. Vanadium hexacyanoferrate nanoparticles connected by cross-linked carbon nanotubes conductive networks for aqueous zinc-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 448, p. 137657, nov. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.137657>
- [91] ZHANG, S., et al. Vanadium Hexacyanoferrate as a High-Capacity and High-Voltage Cathode for Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries. **Nanomaterials**, v. 12, n. 23, nov. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.3390/nano12234268>
- [92] NOVOSELOV, K.S., et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192-200, out. 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nature11458>
- [93] NOVOSELOV, K.S., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-9, out. 2004. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- [94] ZHANG, Y., et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 201-4, nov. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nature04235>
- [95] NOVOSELOV, K.S., et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1379, mar. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1137201>
- [96] NOVOSELOV, K.S., et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, nov. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
- [97] BALANDIN, A.A., et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Lett**, v. 8, n. 3, p. 902-7, mar. 2008. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>
- [98] LEE, C., et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-8, jul. 2008. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>
- [99] MAGNE, T.M., et al. Graphene and its derivatives: understanding the main chemical and medicinal chemistry roles for biomedical applications. **J Nanostructure Chem**, v. 12, n. 5, p. 693-727, set. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s40097-021-00444-3>
- [100] FERRARI, A.C.; BASKO, D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nat Nanotechnol**, v. 8, n. 4, p. 235-46, abr. 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>

- [101] GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183-91, mar. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- [102] CAI, W., et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. **Science**, v. 321, n. 5897, p. 1815-7, set. 2008. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1162369>
- [103] STANKOVICH, S., et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, jun. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [104] BOURLINOS, A.B., et al. Graphite oxide : Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. **Langmuir**, v. 19, p. 6050-6055, jun. 2003. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/la026525h>
- [105] BROWNSON, D.A.C.; KAMPOURIS, D.K.; BANKS, C.E. An overview of graphene in energy production and storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 4873-4885, jun. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>
- [106] ZHU, J., et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. **Small**, v. 10, n. 17, p. 3480-98, Sep 10. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/sml.201303202>
- [107] DREYER, D.R., et al. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. **Organic & Biomolecules Chemistry**, v. 9, n. 21, p. 7292-5, nov. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/c1ob06102j>
- [108] YIN, P.T., et al. Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 7, p. 2483-531, abr. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/cr500537t>
- [109] GOH, M.S.; PUMERA, M. The electrochemical response of graphene sheets is independent of the number of layers from a single graphene sheet to multilayer stacked graphene platelets. **Chemistry: An Asian Journal**, v. 5, n. 11, p. 2355-7, nov. 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201000437>
- [110] RAO, C.N., et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7752-77, set. 2009. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200901678>
- [111] GEORGAKILAS, V., et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744-822, jun. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/cr500304f>

- [112] GOH, M.S.; PUMERA, M. Multilayer graphene nanoribbons exhibit larger capacitance than their few-layer and single-layer graphene counterparts. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 1375-1377, out. 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.024>
- [113] GUELL, A.G., et al. Structural correlations in heterogeneous electron transfer at monolayer and multilayer graphene electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7258-61, mai. 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/ja3014902>
- [114] MARCANO, D.C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 4806-4814, fev. 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b00128>
- [115] BORGES, P.H.S.; BRESLIN, C.B.; NOSSOL, E. Electrochemical determination of fenuron herbicide in environmental water samples by electro-reduced graphene oxide sensor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 54, n. 8, p. 1861-1873, fev. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-024-02073-4>
- [116] GUPTA, R.K.; ALAHMED, Z.A.; YAKUPHANOGLU, F. Graphene oxide based low cost battery. **Materials Letters**, v. 112, p. 75-77, dez. 2013. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.011>
- [117] ZAHED, M., et al. Synthesis and functionalization of graphene oxide (GO) for salty water desalination as adsorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 138, p. 358-365, out. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.022>
- [118] NOSSOL, E., et al. Sensing Materials: Graphene. In: NARAYAN, R.B.T. (Ed.). **Encyclopedia of Sensors and Biosensors**. Oxford: Elsevier, v.2, 2023. p.367-388.
- [119] WU, S.; GUO, H.; ZHAO, C. Challenges and Opportunities for Proton Batteries: From Electrodes, Electrolytes to Full-Cell Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 40, ago. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202405401>
- [120] AIZUDIN, M., et al. Recent Advancements of Graphene-Based Materials for Zinc-Based Batteries: Beyond Lithium-Ion Batteries. **Small**, v. 20, n. 2, p. e2305217, jan. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/smll.202305217>
- [121] YANG, J., et al. Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 2, p. 1-4, jan. 2010. DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3292203>
- [122] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov. 1991. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>

- [123] FUJII, M., et al. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. **Physics Review Letters**, v. 95, n. 6, p. 065502, ago. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.065502>
- [124] CAPEK, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. **Adv Colloid Interface Sci**, v. 150, n. 2, p. 63-89, set. 2009. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.05.006>
- [125] GOODING, J.J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049-3060, mai. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.052>
- [126] AKBARI, E., et al. Analytical calculation of sensing parameters on carbon nanotube based gas sensors. **Sensors (Basel)**, v. 14, n. 3, p. 5502-15, mar. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.3390/s140305502>
- [127] ZANNOTTI, M., et al. Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO(2) nanoparticles surface. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153, p. 22-9, jan. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.111>
- [128] FRANK, S., et al. Carbon nanotube quantum resistors. **Science**, v. 280, n. 5370, p. 1744-6, jun. 1998. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.280.5370.1744>
- [129] DÜRKOP, T.; KIM, B.M.; FUHRER, M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 18, p. R553-R580, abr. 2004. DOI:<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/18/r01>
- [130] DU, C.; PAN, N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition. **Nanotechnology**, v. 17, n. 21, p. 5314-5318, out. 2006. DOI:<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/21/005>
- [131] TERRONES, M. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 419-501, ago. 2003. DOI:<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>
- [132] ČOLIĆ, M., et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8067-8075, jun. 2009. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.016>
- [133] AHN, H., et al. Challenges and possibilities for aqueous battery systems. **Communications Materials**, v. 4, n. 1, mai. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s43246-023-00367-2>

- [134] ZHANG, T., et al. Continuous carbon nanotube composite fibers for flexible aqueous lithium-ion batteries. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 20, jul. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00096>
- [135] WAN, F., et al. Freestanding Potassium Vanadate/Carbon Nanotube Films for Ultralong-Life Aqueous Zinc-Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 14, n. 6, p. 6752-6760, jun. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.9b10214>
- [136] ZARBIN, A.J.G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, dez. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000600016>
- [137] TUO, X., et al. Facile assembly of polypyrrole/Prussian blue aerogels for hydrogen peroxide reduction. **Synthetic Metals**, v. 213, p. 73-77, mar. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.006>
- [138] SILVA, S.C.; SILVA, M.N.T.; NOSSOL, E. The role of carbon in elevating metal hexacyanoferrates as multifunctional cathode materials: Recent breakthroughs. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 46, ago. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101496>
- [139] NOSSOL, E.; SOUZA, V.H.; ZARBIN, A.J. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. **J Colloid Interface Sci**, v. 478, p. 107-16, set. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.056>
- [140] 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**, v. 349, p. 136243, jul. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136243>
- [141] YUAN, Y., et al. Intercalation Pseudocapacitive Nanoscale Nickel Hexacyanoferrate@Carbon Nanotubes as a High-Rate Cathode Material for Aqueous Sodium-Ion Battery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, p. 3655-3663, fev. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06588>
- [142] WANG, F., et al. Zn-Ion Batteries: Boosting the Rate Capability and Low-temperature Performance by Combining Structure and Morphology Engineering. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 13, n. 29, p. 34468-34476, jul. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsaami.1c09798>
- [143] MRHA, J., et al. Oxygen cycle in sealed lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, v. 27, n. 2, p. 91-117, ago. 1989. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80125-9](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(89)80125-9)

- [144] WANG, Y., et al. Recent Progress in "Water-in-Salt" Electrolytes Toward Non-lithium Based Rechargeable Batteries. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 595, ago. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2020.00595>
- [145] SUO, L., et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. **Science**, v. 350, n. 6263, p. 938-943, nov. 2015. DOI:<http://dx.doi.org/10.1126/science.aab1595>
- [146] SHEN, Y., et al. Water-in-salt electrolyte for safe and high-energy aqueous battery. **Energy Storage Materials**, v. 34, p. 461-474, jan. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.011>
- [147] PELED, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 12, p. 2047, dez. 1979. DOI:<http://dx.doi.org/10.1149/1.2128859>
- [148] PELED, E.; MENKIN, S. Review—SEI: Past, Present and Future. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. A1703-A1719, jun. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1149/2.1441707jes>
- [149] JI, X.; NAZAR, L.F. Best practices for zinc metal batteries. **Nature Sustainability**, v. 7, n. 2, p. 98-99, fev. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41893-023-01257-8>
- [150] SANDSTROM, S.K., et al. Reversible Cl/Cl(-) redox in a spinel Mn(3)O(4) electrode. **Chemical Science**, v. 14, n. 44, p. 12645-12652, nov. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/d3sc04545e>
- [151] HOANG, D., et al. Vanillin: An Effective Additive to Improve the Longevity of Zn Metal Anode in a 30 m ZnCl₂ Electrolyte. **Advanced Energy Materials**, v. 13, n. 42, p. 2301712, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.202301712>
- [152] SCIDA, A.; JI, X.; OSBORN-POPP, T. Elucidating the Mechanism of Solid-Electrolyte Interphase Formation in Hybrid Aqueous Zn-Ion Batteries. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2024-01, n. 1, p. 152, ago. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1149/MA2024-011152mtgabs>
- [153] PEDROTTI, J.J.; ANGNES, L.; GUTZ, I.G.R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673-675, jul. 1996. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140080713>
- [154] CARDOSO, R.M., et al. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 1033, p. 49-57, nov. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>

- [155] WANG, M., et al. Aptasensor based on hierarchical core-shell nanocomposites of zirconium hexacyanoferrate nanoparticles and mesoporous mFe₃O₄@mC: Electrochemical quantitation of epithelial tumor marker mucin-1. **ACS Omega**, v. 2, n. 10, p. 6809-6818, out. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b01065>
- [156] CARPENTER, M.K.; CONELL, R.S.; SIMKO, S.J. Electrochemistry and Electrochromism of Vanadium Hexacyanoferrate. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 845-850, 1990. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/ic00329a054>
- [157] SAHAR, S., et al. A Hybrid VO_x Incorporated Hexacyanoferrate Nanostructured Hydrogel as a Multienzyme Mimetic via Cascade Reactions. **ACS Nano**, v. 14, n. 3, p. 3017-3031, mar. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.9b07886>
- [158] XING, J., et al. Novel K-V-Fe Prussian blue analogues nanocubes for high-performance aqueous ammonium ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 543, p. 148843, mar. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148843>
- [159] LEJEUNE, J., et al. Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 6, p. 534-540, jun. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.017>
- [160] PEIXOTO, D.A., et al. Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review. **Journal of Materials Science**, v. 58, p. 2993-3024, jan. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>
- [161] CIALLA-MAY, D.; SCHMITT, M.; POPP, J. Theoretical principles of Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, v. 4, n. 6, fev. 2019. DOI:<http://dx.doi.org/10.1515/psr-2017-0040>
- [162] MORETTI, G.; GERVAIS, C. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n. 7, p. 1198-1204, abr. 2018. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.5366>
- [163] FERRARI, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, jul. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [164] CANÇADO, L.G., et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, jun. 2011. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/nl201432g>
- [165] KRISHNA, D.N.G.; PHILIP, J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. **Applied Surface Science Advances**, v. 12, dez. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>

- [166] LIU, X.H., et al. Advanced Characterization Techniques Paving the Way for Commercialization of Low-Cost Prussian Blue Analog Cathodes. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 7, nov. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202108616>
- [167] SMALL, L.J., et al. Vanadium Flow Battery Electrolyte Synthesis via Chemical Reduction of V₂O₅ in Aqueous HCl and H₂SO₄. **Sandia National Lab**, n. SAND-2017-0875; 650763, p. 1-16, jan. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.2172/1342368>
- [168] LIMBECK, A.; BONTA, M.; NISCHKAUER, W. Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 2, p. 212-232, dez. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/c6ja00335d>
- [169] KJELDGAARD, S., et al. Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. **R Soc Open Sci**, v. 8, n. 1, p. 201779, jan. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1098/rsos.201779>
- [170] AGNIHOTRY, S.A., et al. Electrodeposited Prussian blue films: Annealing effect. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, p. 4291-4301, mai. 2006. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.008>
- [171] SILVA, S.C., et al. Reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/prussian blue nanocomposites for amperometric detection of strong oxidants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 250, p. 123011, ago. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123011>
- [172] NEWBURY, D.E.; RITCHIE, N.W. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141-68, ago. 2012. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/sca.21041>
- [173] ROMEIRO, F.C., et al. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743-751, nov. 2017. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.221>
- [174] CHANG, J., et al. Prussian blue analog-derived nickel iron phosphide-reduced graphene oxide hybrid as an efficient catalyst for overall water electrolysis. **J Colloid Interface Sci**, v. 638, p. 801-812, mai. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.037>
- [175] SILVA, M., et al. Zinc Hexacyanoferrate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Films for Rechargeable Aqueous Batteries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1787-1795, set. 2020. DOI:<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200064>
- [176] 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**, v. 192, p. 782-790, mar. 2014. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.074>

[177] ZHANG, X., et al. Aqueous batteries: from laboratory to market. **Natl Sci Rev**, v. 10, n. 11, p. nwad235, nov. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1093/nsr/nwad235>

[178] ZHANG, Z., et al. The Influence of Cathode Degradation Products on the Anode Interface in Lithium-Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 18, n. 13, p. 9389-9402, abr. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.3c10208>

[179] WANG, J., et al. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14925-14931, out. 2007. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/jp074464w>

[180] LIU, Y., et al. Cathode Design for Aqueous Rechargeable Multivalent Ion Batteries: Challenges and Opportunities. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 13, jan. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202010445>

[181] NI, G., et al. Instability of Zinc Hexacyanoferrate Electrode in an Aqueous Environment: Redox-Induced Phase Transition, Compound Dissolution, and Inhibition. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 5, p. 798-804, fev. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/celec.201500538>

[182] GAO, P., et al. VOCl as a Cathode for Rechargeable Chloride Ion Batteries. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 55, n. 13, p. 4285-90, mar. 2016. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201509564>

[183] WEN, B., et al. Concentrated Chlorine-Based Electrolyte Enabling Reversible Cl³⁻/Cl⁻ Redox for Energy-Dense and Durable Aqueous Batteries. **ACS Energy Letters**, v. 8, n. 10, p. 4204-4209, set. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c01802>

[184] SUN, H., et al. Unusual anodic behaviour of chloride ion in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 7, p. 685-691, jul. 2005. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.020>

[185] HAN, J., et al. A perspective on the role of anions in highly concentrated aqueous electrolytes. **Energy & Environmental Science**, v. 16, n. 4, p. 1480-1501, fev. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1039/d2ee03682g>

[186] ZHANG, H., et al. Challenges and Strategies for High-Energy Aqueous Electrolyte Rechargeable Batteries. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 60, n. 2, p. 598-616, jan. 2021. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/anie.202004433>

- [187] DAI, F.; CAI, M. Best practices in lithium battery cell preparation and evaluation. **Communications Materials**, v. 3, n. 1, set. 2022. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s43246-022-00286-8>
- [188] SON, Y., et al. Analysis of Differences in Electrochemical Performance Between Coin and Pouch Cells for Lithium-Ion Battery Applications. **Energy & Environmental Materials**, v. 7, n. 3, mar. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/eem2.12615>
- [189] PARK, G., et al. Scaled-up aqueous redox flow battery using anthraquinone negalyte and vanadium posilyte with inorganic additive. **Applied Energy**, v. 353, jan. 2024. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122171>
- [190] KAYA, M., et al. DNA fragmentation and multifaceted toxicity induced by high-dose vanadium exposure determined by the bioindicator Allium test. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 8493, mai. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-35783-4>
- [191] ZHAO, D., et al. Unlocking the Capacity of Vanadium Oxide by Atomically Thin Graphene-Analogous $V_2O_5 \cdot nH_2O$ in Aqueous Zinc-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 13, jan. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202211412>
- [192] LV, T., et al. Co-Intercalation of Dual Charge Carriers in Metal-Ion-Confining Layered Vanadium Oxide Nanobelts for Aqueous Zinc-Ion Batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 62, n. 5, p. e202216089, jan. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1002/anie.202216089>
- [193] GUO, J., et al. Cation pre-intercalation and oxygen vacancies in vanadium oxide for synergistically enhanced high-rate and stability for zinc-ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 612, mar. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155876>
- [194] QI, Y., et al. Long-life vanadium oxide cathode for zinc battery enabled by polypyrrole intercalation and concentrated electrolyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 470, ago. 2023. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.143971>