

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Filmes Autossuportados de Óxido de Grafeno Reduzido e  
Polianilina decorados com nanopartículas de  
Hexacianoferrato de Níquel**

**Nicolás Moreno Santos de Siqueira**

**Dourados – MS**

**2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Nicolás Moreno Santos de Siqueira**

**Filmes Autossuportados de Óxido de Grafeno Reduzido e Polianilina  
decorados com nanopartículas de Hexacianoferrato de Níquel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvida na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza

**Dourados – MS  
19 de maio de 2022**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / FACET

### Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "FILMES AUTOSSUPORTADOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E POLIANILINA DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO DE NÍQUEL", de autoria de Nicolás Moreno Santos de Siqueira, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

---

Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza (Orientador)  
Presidente da Banca Examinadora (UFGD)

---

Prof. Dr. Tiago André Denck Colman  
Membro Examinador (UFGD)

---

Dra. Samantha Husmann  
Membra Examinadora (Leibniz-INM Alemanha)

Dourados/MS, 31 de maio de 2022

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

S618f	<p>Siqueira, Nicolás Moreno Santos de.</p> <p>Filmes autossuportados de óxido de grafeno e polianilina decorados com nanopartículas de hexacianoferrato de níquel. / Nicolás Moreno Santos de Siqueira. – Dourados, MS : UFGD, 2022.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Filmes autossuportados. 2. Hexacianoferrato de níquel. 3. Óxido de grafeno reduzido. 4. Polianilina. 5. Armazenamento de energia. I. Título.</p>
-------	--

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**

## **Agradecimentos**

Agradeço ao Prof. Dr. Victor, primeiramente por aceitar a missão que imaginávamos que seria (e que foi!) a orientação, pela amizade, apoio dentro e fora do grupo, confiança e ensinamentos durante o mestrado.

Agradeço à Dra. Samantha Husmann e ao Prof. Dr. Tiago Colman, pelo aceite em participar do exame de qualificação e de defesa desta dissertação. Suas contribuições foram de grande ajuda para a melhora deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Magno Trindade pela amizade e pelos ensinamentos compartilhados dentro e fora das aulas.

À minha *quasi*-esposa Catarina, por sempre me apoiar e me dar forças em todos os momentos, mesmo na distância infinita. Ao meu filho, Ragnar, que mesmo tão novo, me fez aprender tanto. Graças a vocês, eu consigo seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis. Amo vocês eternamente.

À minha família de sangue e a adotada, por todo o apoio, amor e confiança no meu trabalho. Em especial, as minhas irmãszinhas (Lavinia e Rebecca), que sempre serão INHAS para mim, e a minha cunhada Stephanie por gastar sua graduação em Letras com este trabalho.

Ao meu melhor amigo, companheiro e compadre, Matheus B. de Souza, por toda a força, cervejas e apoio. Os estudos durante a noite e madrugada até o primeiro dormir no teclado são sempre muito bons. Tamo junto, menó!

Ao GDAM, grupo que me gerou um enorme conhecimento científico e amizades. Agradeço a aqueles com quem tive o prazer de dividir o espaço do laboratório neste período: Thiago Almeida (Thiagão), João Paulo (JP), Letícia Alencar e Larissa Harumi. Em especial, ao Vitor Hugo (Vitão), que têm me auxiliado desde o início deste trabalho, e pelas várias discussões sempre enriquecedoras. As risadas e cafés com certeza tornaram as noites em claro mais fácil.

Agradeço aos meus irmãos de minha terra natal, Alejandro Ravaille, Leandro Piroupo, Leonardo Costenaro e, em especial, ao Bruno Borges e Vinicius Vieira pela excelente habilidade de vocês na escrita que me auxiliou em trechos deste trabalho.

Ao INM (Leibniz INM) e GQM (UFPR) pelas caracterizações.

À FACET e à Universidade Federal da Grande Dourados.

À CAPES pela bolsa concedida.

## RESUMO

A busca por fontes energéticas mais eficientes e sustentáveis faz parte do desenvolvimento tecnológico. Além do aumento na demanda na produção de energia elétrica, surge a necessidade de uma forma mais inteligente e eficiente em sua distribuição, aumentando a importância das baterias, principalmente em sistemas alternativos às baterias de íon-Li. Dentre os diversos materiais estudados, os hexacianometalatos têm se destacado na aplicação como cátodo de baterias devido sua estrutura porosa capaz de intercalar íons e armazenar energia, além do fácil processo de síntese e baixo custo. No presente trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de um compósito envolvendo óxido de grafeno reduzido (rGO), polianilina (PANI) e hexacianoferrato de níquel (NiHCF). O material foi sintetizado na forma de filme autossuportado, utilizando um método de deposição do gel sobre uma lâmina de vidro, em que, após um processo de redução, o filme serve como coletor de corrente para a eletrodeposição do NiHCF em sua superfície. Foram preparados eletrodos com 50 e 150 ciclos de eletrodeposição, e estes materiais tiveram suas propriedades eletroquímicas estudadas através da técnica de voltametria cíclica (CV), em que foi observado o comportamento redox do eletrodo. A formação de nanocubos de NiHCF e sua interação com o filme autossuportado a base de grafeno foi identificada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, espectroscopia Raman e difratometria de raios X. As medidas de carga e descarga (CD) mostraram um melhor desempenho do eletrodo com 150 ciclos de eletrodeposição, com valores de capacidade específica de  $59 \text{ mAh g}^{-1}$  a uma densidade de corrente de  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , alcançando valores próximos ao teórico ( $\text{NiHCF} \cong 60 \text{ mAh g}^{-1}$ ) em um eletrodo autossuportado. Foram preparados eletrodos com metade da espessura original e a resposta CD apresentaram melhores valores de capacidade ( $89 \text{ mAh g}^{-1}$ ) e valores de eficiência coulômbica que se mantiveram em 100% após 500 ciclos de estabilidade. Os valores de capacidade alcançados tornam o material preparado um bom candidato como cátodo em baterias de íons sódio, trazendo uma alternativa as baterias de íon Li.

**Palavras-chave:** Filme autossuportado; grafeno; polianilina; hexacianoferrato de níquel; bateria de íon sódio.

## ABSTRACT

The search for more efficient and sustainable energy sources is part of technological development. In addition to the increase in demand in the production of electricity, there is a need for a more intelligent and efficient distribution, rising the importance of batteries, especially in alternative systems to Li-ion batteries. Among the various materials studied, hexacyanometalates have been highlighted in the application as cathode in batteries due to their porous structure capable of intercalating ions and storing energy and easy and low-cost synthesis. In the present work, the synthesis and characterization of a composite involving reduced graphene oxide (rGO), polyaniline (PANI), and nickel hexacyanoferrate (NiHCF) was performed. The material was synthesized as a freestanding film, using a method of gel deposition on a glass slide. After a reduction process, the film is used as a current collector for electrodeposition of NiHCF on its surface. Electrodes were prepared with 50 and 150 voltammetric electrodeposition cycles, and these materials had their electrochemical properties studied through the cyclic voltammetric (CV) technique, in which the redox behavior of the electrode was observed. The formation of NiHCF nanocubes and their interaction with the graphene-based film was identified by scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, Raman spectroscopy and x-ray diffraction. The charge and discharge (CD) measurements showed a better performance of the electrode with 150 electrodeposition cycles, with specific capacity values from 59 mAh g<sup>-1</sup> at 0.2 A g<sup>-1</sup>, reaching values close to the theoretical (NiHCF  $\cong$  60 mAh g<sup>-1</sup>) in a freestanding electrode. The CD response of the half-thickness electrodes showed better capacity values (89 mAh g<sup>-1</sup>) and Coulombic efficiency that remained at 100% after 500 stability cycles. The capacity values achieved accredit the prepared material as a good candidate as a cathode in sodium-ion batteries, providing an alternative to lithium-ion batteries.

**Key-words:** Freestanding film; graphene; polyaniline; nickel hexacyanoferrate; sodium ion battery.

## Lista de figuras

**Figura 1:** Processos de carga (A) e descarga (B) de uma bateria secundária. Fonte: Autor.

**Figura 2:** Diagrama esquemático dos diferentes nanomateriais que podem ser empregados como eletrodos em LIB's. Fonte: Modificado pelo autor de (CHENG et al., 2021).

**Figura 3:** Mecanismos de degradação de células de íon-Li. Fonte: Adaptado pelo autor de (BIRKL et al., 2017).

**Figura 4:** (a, b) Representações esquemáticas da estrutura do PB: (a) estrutura idealmente sem vacâncias do  $\text{Fe}_I^{3+}[\text{Fe}_{II}^{3+}(\text{CN})_6]$ . (b) estrutura rica em defeitos do  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot \square_{0.25} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . O símbolo  $\square$  está relacionado aos defeitos de estrutura. Fonte: (WU et al., 2016).

**Figura 5:** Modificação do desempenho eletroquímico de HCM através da variação elementar nos sítios de spin alto. Fonte: Adaptado pelo autor de (WANG et al., 2018).

**Figura 6:** Representação esquemática do grafeno como bloco construtor de outras estruturas de carbono. Fonte: Adaptado pelo autor de (THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2010, [s. d.]).

**Figura 7:** Esquema dos métodos mais comuns para produção de grafeno. Cada método foi avaliado em termos de qualidade do grafeno (G), aspecto de custo (C; baixo valor corresponde a alto custo de produção), escalabilidade do processo (S), pureza (P) e rendimento (Y) do processo geral de produção. Fonte: Adaptado pelo autor de (RACCICHINI et al., 2015).

**Figura 8:** Diferentes estados de oxidação da PANI e seus portadores de carga. Fonte: SALVATIERRA, Rodrigo Villegas. FILMES FINOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDOS EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS, 2014.

**Figura 9:** Esquema de síntese da pré-oxidação do grafite. Fonte: Autor.

**Figura 10** Esquema de síntese da oxidação do grafite a óxido de grafeno. Fonte: Autor.

**Figura 11:** Polimerização da anilina e seus diferentes estados de oxidação. Fonte: Adaptado pelo autor de (LI et al., 2009).

**Figura 12:** Fotos da etapa do preparo do gel e deposição em lâmina. Fonte: Autor.

**Figura 13:** Esquema de Síntese do filme autossuportado rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de (MARTINS et al., 2021) pelo autor.

**Figura 14:** Disposição dos eletrodos na célula eletroquímica utilizada. Fonte: Autor.

**Figura 15:** Caracterização eletroquímica por CV – (A) Voltamograma de eletrodeposição e formação do NiHCF, em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 1 mmol L<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>.; (B) perfis cíclico voltamétricos: 5º ciclo obtido em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 10 mV s<sup>-1</sup>, antes (em preto) e após (em vermelho) a modificação eletroquímica; (C) valores de I<sub>p</sub>a por número de ciclo obtidos a partir do voltamograma de eletrodeposição (A); (D) valores de E<sub>p</sub>a por número de ciclo obtidos a partir do voltamograma de eletrodeposição (A).

**Figura 16:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos com (A, B, C) 50 ciclos de eletrodeposição e com (D, E, F) 150 ciclos de eletrodeposição.

**Figura 17:** Fotos do eletrodado após 150 ciclos de eletrodeposição. Fonte: Autor.

**Figura 18:** Espectro EDS rGO/PANI/NiHCF50 – (A) Imagem de MEV mostrando os pontos das medidas de EDS; (B) e (C) Espectro EDS dos pontos representados na figura A.

**Figura 19:** Difratoograma de raios X – (A) Materiais precursores grafite e GO; (B) eletrodos autossuportados com modificação de 50 ciclos de eletrodeposição (rGO/PANI/NiHCF50) e sem a modificação eletroquímica (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>).

**Figura 20:** Espectros Raman obtidos a partir de um eletrodo sem modificação eletroquímica (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>) e após os 50 ciclos de eletrodeposição (rGO/PANI/NiHCF50).

**Figura 21:** Curvas termogravimétricas – (A) GO; (B) rGO/PANI; (C) rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>.

**Figura 22:** Medida de estabilidade redox em eletrólito neutro, realizados em 100 ciclos – (A) CVs em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (B) CVs em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (C) CVs em LiCl mol L<sup>-1</sup>; (D) Valor de I<sub>p</sub> relativo em função do número de ciclo em KCl; (E) Valor de I<sub>p</sub> relativo em função do número de ciclo em NaCl; (F) Valor de I<sub>p</sub> relativo em função do número de ciclo em LiCl. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

**Figura 23:** Curvas de CD dos eletrodos rGO/PANI/NiHCF50 e rGO/PANI/NiHCF150 – (A) comparação dos perfis utilizando densidade de corrente de 0,2 A g<sup>-1</sup>; (B) diferentes densidades de corrente: 0,5, 1, 1,5 e 2 A g<sup>-1</sup>; (C) Curva de estabilidade do eletrodo rGO/PANI/NiHCF150, 500 ciclos de carga e descarga; (D) Capacidade Específica e Eficiência Coulômbica em função do número de ciclo do eletrodo rGO/PANI/NiHCF150. Medidas realizadas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 24:** (A) – Perfis voltamétricos do eletrodo 3F\_rGO/PANI/NiHCF50, antes (preto) e após (vermelho) os 50 ciclos de eletrodeposição; (B) – Comparação dos perfis voltamétricos dos eletrodos preparados, (C) Curvas CD em diferentes densidades de corrente; (D) Capacidade específica e Eficiência coulombica em função do número de ciclo. Medidas realizadas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 25:** Seção transversal dos filmes (A) X/2\_rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> e (b) rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>.

## Lista de siglas

IEA - Agência Internacional de Energia

mA - miliampére

Ah - Ampere-hora

Wh - Watt-hora

LIB's – Baterias de íons lítio

KIB's – Baterias de íons potássio

SIB's – Baterias de íons sódio

HCM - Hexacianometalatos

HCF – Hexacianoferrato

NiHCF – Hexacianoferrato de níquel

PB – Azul da Prússia

PBA – Análogo de Azul da Prússia

CFC - Cúbica de Face Centrada

Kps – Constante do produto de solubilidade

PW – Branco da Prússia

BG – Verde de Berlim

PY – Amarelo da Prússia

GO – Óxido de Grafeno

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

PANI – Polianilina

PANI-EB – Polianilina Base Esmeraldina

rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> – Compósito de Óxido de Grafeno Reduzido, Polianilina e Acetato de Níquel.

rGO/PANI/NiHCF – Compósito de Óxido de Grafeno Reduzido, Polianilina e Hexacianoferrato de Níquel

X/2\_rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> – Compósito de Óxido de Grafeno Reduzido, Polianilina e Acetato de Níquel com metade da espessura original.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

DRX - Difractometria de Raios X

CV - Voltametria Cíclica

V - Volt

TG - Termogravimetria

I<sub>p</sub> – Corrente de Pico

$\Delta G$  – Energia Livre de Gibbs

F – Constante de Faraday

## **Sumário**

<b>1. Introdução</b> .....	<b>13</b>
1.1. Dispositivos de Armazenamento de Energia .....	14
1.2. Hexacianometalatos .....	20
1.3. Hexacianometalatos como armazenadores de energia .....	23
1.4. Grafeno .....	25
1.5. Polianilina .....	28
1.6. Compósitos e Filmes Autossuportados .....	30
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>32</b>
2.1. Objetivo geral .....	32
2.2. Objetivos específicos .....	32
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	<b>33</b>
3.1. Reagentes e equipamentos .....	33
3.2. Síntese do GO .....	34
3.3. Síntese da PANI .....	35
3.4. Síntese dos filmes autossuportados e preparação do eletrodo de trabalho ...	36
3.5. Eletrodeposição de NiHCF .....	38
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	<b>39</b>
4.1. Síntese eletroquímica do NiHCF .....	39
4.2. Caracterização morfológica e estrutural dos filmes Autossuportados .....	42
4.3. Caracterização estrutural – DRX, Raman e TG .....	46
4.4. Estabilidade redox do rGO/PANI/NiHCF50 em eletrólito neutro .....	55
4.5. Medidas de Carga e Descarga .....	58
4.6. Teste de espessura dos filmes .....	60
<b>5. Conclusões</b> .....	<b>63</b>
<b>6. Referências</b> .....	<b>64</b>

## 1. Introdução

O avanço tecnológico exponencial no mundo globalizado trouxe uma busca imprescindível por fontes energéticas renováveis e menos agressivas ao meio ambiente. Os efeitos das mudanças climáticas e a escassez de recursos geraram uma elevada demanda por fontes de energia verde, demanda essa que cresce ano após ano, e certamente aumentará nas próximas décadas devido aos planos de redução na emissão de CO<sub>2</sub> global.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), um aumento na fatia de energias renováveis, dos atuais 26% para 40% até 2050, ocasionaria uma redução na emissão de CO<sub>2</sub> de 50% (ZIAEI, 2022). É esperado pela IEA em todas as regiões, com ênfase na Europa e América do Norte, um aumento na demanda de energias renováveis para os próximos anos, comparado ao período 2015-2020. Um aumento no incentivo, produção e consumo de energias renováveis impacta positivamente no desenvolvimento econômico de um país e, sob condições apropriadas, pode melhorar condições ambientais e beneficiar a macro economia do país (WANG *et al.*, 2022).

Uma característica das fontes energéticas no geral, incluindo aquelas de meios já consolidados (como combustíveis fósseis, por exemplo) é a incapacidade de armazenar energia diretamente na forma de eletricidade, onde é necessária a conversão de alguma forma energética (como química, térmica, cinética) à energia elétrica.

Apesar da nítida vantagem na utilização de fontes de energia renovável (por exemplo, solar e eólica), esta possui algumas desvantagens. Dentre elas destaca-se o fato de que este tipo de fonte energética possui uma produção intermitente e variável, pois é dependente do clima e de fenômenos atmosféricos, como no caso das usinas eólicas, quantidade das chuvas para as hidrelétricas e quantidade de sol disponível para as usinas solares (YANG *et al.*, 2011).

Para contornar este problema, sistemas de armazenamento de energia apresentam grandes vantagens, atuando de forma auxiliar na cadeia energética, aumentando sua confiabilidade desde a produção, a transmissão até sua distribuição (YANG *et al.*, 2011).

Fontes de armazenamento de energia, como as baterias, são fundamentais nos dias atuais, desempenhando um papel importante no mundo tecnológico industrial e no mundo globalizado de diversas maneiras. A aplicabilidade e

desempenho deste sistema eletroquímico desenvolvido pelo físico e químico Alessandro Volta no final do século XVIII, avança a cada década.

Seja para carregar um computador portátil ou celular, seja com o avanço e automação de meios de transporte elétrico, como carros e ônibus, para levar energia elétrica a lugares de difícil acesso e regiões rurais, ou ainda, como forma de reserva de energia elétrica. O constante desenvolvimento tecnológico traz como demanda uma alta eficiência energética por parte dos diversos tipos de sistemas eletrônicos, como baterias e capacitores, por exemplo.

O grande mérito da nanociência e nanotecnologia é a capacidade de guardar mais informação com melhor aproveitamento de espaço. Como bem explorado pelo físico Richard Feynman, em sua famosa palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech) em 1959, intitulado '*There's a Plenty of Room at the Bottom*' (tradução livre: 'Há muito espaço na parte inferior'), este aproveitamento pode ser aplicado a diferentes tipos de tecnologia. Os nanomateriais, além de possibilitarem a miniaturização de diferentes tecnologias, apresentam propriedades físico-químicas diferentes daqueles em escala micro ou milimétrica (KHAN *et al.*, 2019).

Os nanomateriais são estudados pela nanociência, que é uma área multidisciplinar de destaque devido as diferentes possibilidades de aplicações. Nas últimas décadas tomou conta da indústria de tecnologia (como por exemplo, processadores e Q-Led TV's), se tornou o foco de muitas pesquisas, contemplando química, física, biologia, medicina (BAYDA *et al.*, 2020).

Para a produção de materiais em escala nanométrica, é necessário um alto controle de síntese, além de um bom entendimento do sistema de estudo. Em relação à aplicação em baterias, diferentes nanoestruturas podem ser empregadas a fim de se obter um melhor resultado de interesse. Outro ponto de destaque é a utilização de diferentes nanomateriais, formando-se assim, um material compósito que apresenta diferentes interações, características e efeitos em relação aos seus respectivos singulares.

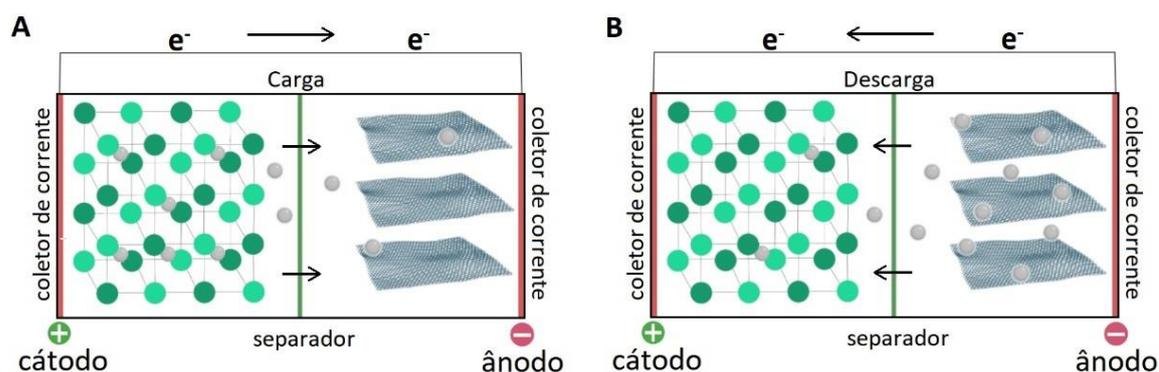
### **1.1. Dispositivos de Armazenamento de Energia**

O funcionamento das baterias parte do princípio de conversão de energia química em energia elétrica. São constituídas de diferentes componentes, entre os principais estão o cátodo (polo positivo), o ânodo (polo negativo), um eletrólito (podendo ser aquoso ou não-aquoso), um separador (membrana seletiva de íons)

entre os polos e os coletores de corrente, e são divididas em baterias primárias (não carregáveis) e baterias secundárias (recarregáveis).

No caso das baterias primárias, ao final da reação nos eletrodos, toda a energia química foi convertida em energia elétrica e a bateria é descarregada. A elevada estabilidade dos produtos formados bem como a engenharia destes materiais, impede que estas baterias sejam recarregadas (WINTER; BRODD, 2004).

O princípio que se aplica às baterias secundárias é que a reação pode ser revertida aos produtos iniciais com a aplicação de um potencial elétrico. Devido ao movimento dos íons entre os polos durante a carga e descarga, estas baterias são conhecidas em inglês como *rocking-chair batteries*, traduzido como “baterias cadeira de balanço” em português, como demonstrado na Figura 1 (KAZDA; VANÝSEK, 2016). Apesar de sua vantagem, as baterias secundárias possuem um limitado valor de ciclos de carga e descarga, pois reações indesejadas podem ocorrer, alterando sua composição química e estrutural.



**Figura 1:** Processos de carga (A) e descarga (B) de uma bateria secundária. Fonte: Autor.

As baterias recarregáveis de íon-Li foram um grande salto tecnológico e científico na área de materiais, o qual resultou em um Nobel de química em 2019 aos pesquisadores John Goodenough, Stanley Whittingham, e Akira Yoshino (*The Nobel Prize in Chemistry 2019*) e foram primeiramente comercializadas em 1991 pela Sony. Nos dias atuais, as baterias de íon-Li dominam o mercado devido seu alto desempenho. Uma das maneiras de avaliar o desempenho de uma bateria é partir da quantidade de energia elétrica armazenada e liberada durante sua carga e descarga (ARMAND; TARASCON, 2008).

A quantidade de energia elétrica armazenada é dependente do: *i*) potencial de trabalho da célula (diferença de potencial elétrico entre os eletrodos) – quanto maior a diferença de potencial entre os pólos, maior será a força eletromotriz responsável

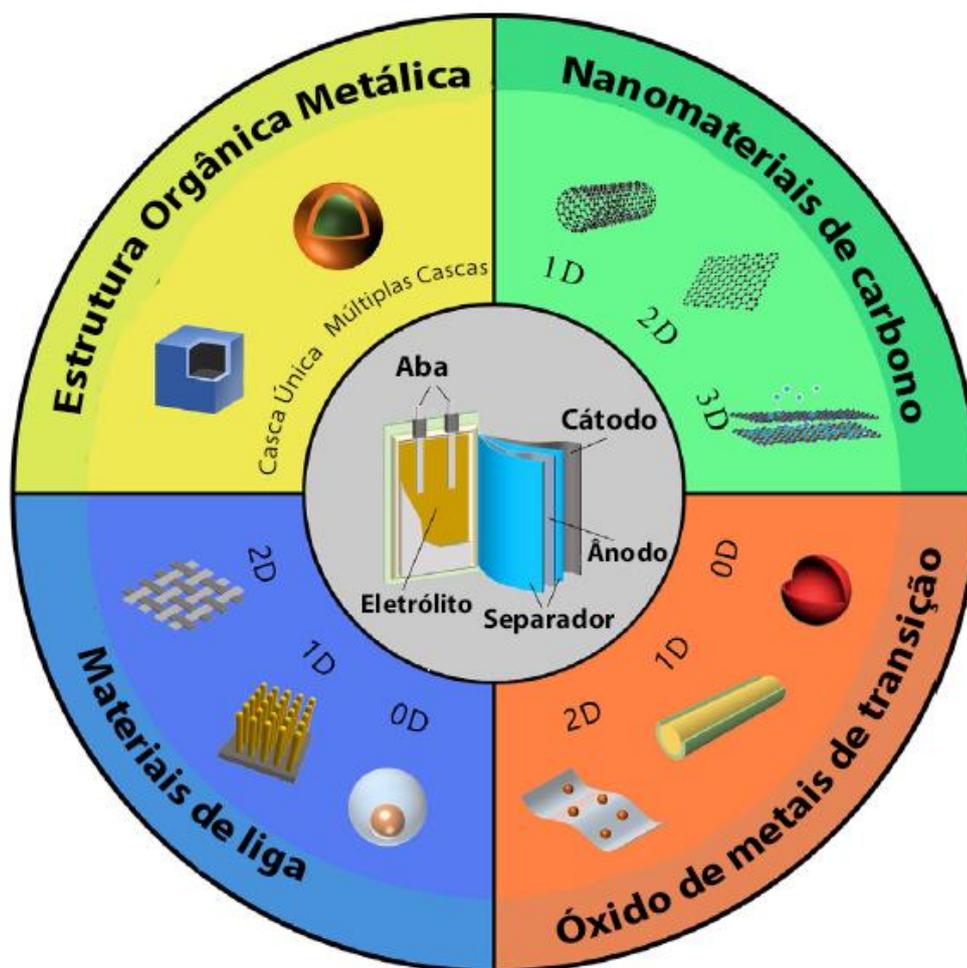
pela migração dos elétrons entre os eletrodos durante os processos de oxirredução que ocorrem devido à carga e descarga da bateria; *ii*) capacidade da bateria, dada como o produto da corrente (dado em miliampère, mA) produzida no processo de descarga pelo tempo (dado em hora), sendo comum sua apresentação em função da massa do eletrodo (capacidade gravimétrica) ou do volume (capacidade volumétrica) – quanto maior esse produto (ou razão), maior será sua capacidade (ARMAND; TARASCON, 2008).

A eficiência de uma bateria pode ser medida em termos de sua capacidade, dada em Ah (Ampere-hora) que é o produto da carga pelo tempo, ou dada em Wh (Watt-hora) que é o produto da potência entregue pelo tempo. Como em ambas as unidades o valor é dividido pela massa, logo, quanto maior a energia armazenada em relação à massa da bateria, maior será sua capacidade.

Outros fatores em relação ao desempenho e ciclo de vida da bateria são influenciados não apenas pela química dos materiais utilizados, mas também pela sua engenharia, além de cuidados com o eletrólito e outros componentes da bateria (ARMAND; TARASCON, 2008).

Diversos parâmetros são importantes no desempenho de baterias, entre eles, a estrutura química do cátodo e do ânodo, que influenciam diretamente na densidade de energia e custo das baterias. As baterias de íon-Li hoje comercializadas (LIB's, do inglês *Lithium Ion Batteries*) possuem um cátodo de óxido de metal de transição, geralmente de Mn, Co ou Ni, em que os íons Li intercalam-se em meio à estrutura destes óxidos durante o processo de descarga. No ânodo, estas baterias são formadas geralmente de um material baseado em C, como grafite, por exemplo, e os íons Li intercalam-se em meio às lamelas de C durante os processos de carga. (CHENG *et al.*, 2021).

O controle de síntese dos nanomateriais tem demonstrado grande valor no aperfeiçoamento das baterias, aumentando suas capacidades, ciclo de vida e aprimorado os processos de recarga (ARMAND; TARASCON, 2008). Mais além, as diferentes nanoestruturas aplicadas tanto no cátodo quanto no ânodo, alteram os caminhos de reações e a físico-química destes dispositivos. Entre as diferentes nanoestruturas de diferentes materiais já aplicadas, alguns materiais têm se destacado para aplicação em ânodo e outras em cátodo (CHENG *et al.*, 2021). A Figura 2 serve como um bom exemplo de nanoestruturas para aplicações nos eletrodos e componentes das baterias.

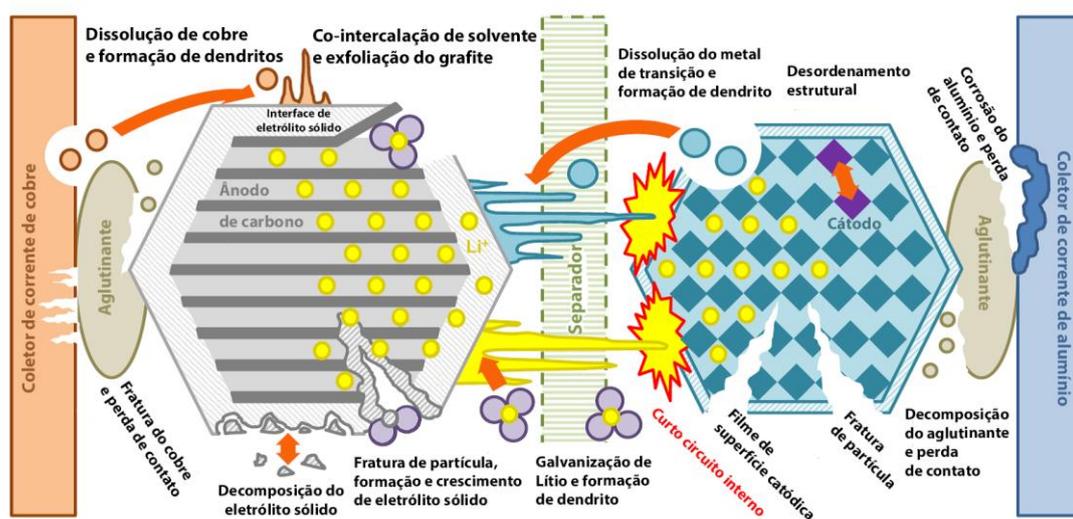


**Figura 2:** Diagrama esquemático dos diferentes nanomateriais que podem ser empregados como componentes em LIB's. Fonte: Modificado pelo autor de (CHENG *et al.*, 2021).

Apesar de haver diferentes materiais com diferentes estruturas, como demonstrado na Figura 2, aqueles utilizados nas baterias comerciais atuais apresentam-se majoritariamente em três classes: óxidos em camadas, óxidos em espinélio e óxidos poliânions. John Goodenough e seus colaboradores foram os pioneiros no estudo sobre estas diferentes estruturas para as baterias de íons Li. Destas, a que mais se destaca por permitir boa estabilidade estrutural, elevada condutividade elétrica e iônica, boa reversibilidade, rápido processo de carga-descarga e elevada diferença de potencial de operação ( $\sim 4$  V), é a estrutura de óxidos em camadas (MANTHIRAM, 2020).

Dentre as propriedades do Li que o fazem interessante para aplicação em baterias, destacam-se seu pequeno raio iônico e baixo valor de potencial padrão de redução, bem como sua baixa densidade/alta densidade de energia (ARMAND; TARASCON, 2008; MANTHIRAM, 2020; RAJI *et al.*, 2017).

Dentre os problemas das baterias de íon-Li, destacam-se um limitado ciclo de vida, superaquecimento (um grande problema para baterias de íon-Li, uma vez que os eletrólitos empregados são orgânicos e inflamáveis), rápida descarga e a formação de reações colaterais durante os processos de carga-descarga, gerando produtos indesejados que comprometem sua eficiência e/ou aumentam as chances de causar um curto-circuito, como o caso de dendritos e formação de ligas metálicas em seus polos, como demonstrado na Figura 3 (BIRKL *et al.*, 2017; DU; PANG, 2021; KAZDA; VANÝSEK, 2016; MANTHIRAM, 2020).



**Figura 3:** Mecanismos de degradação de células de íon-Li. Fonte: Adaptado pelo autor de (BIRKL *et al.*, 2017).

Ainda que existam problemas associados às baterias de íons Li, suas vantagens são inegáveis. Sua utilização têm aumentado significativamente, principalmente na última década, devido a seus diferentes usos que variam desde pequenos eletrônicos até veículos automotivos. Além disso, na Europa, a expectativa é que a demanda de lítio aumente até 18 vezes em 2030 e 60 vezes em 2050 (ALESSIA *et al.*, 2021).

Esta estimativa pode ser ampliada para outros continentes, uma vez que novas tecnologias tendem a tornarem-se mais acessíveis e mais baratas ano após ano, e, após o lítio ser confirmado como material essencial na transição de economias de baixo carbono, gerando um aumento na demanda global (ALESSIA *et al.*, 2021).

Devido à alta demanda deste material causada pela importância militar, industrial e civil, em adição ao desenvolvimento e aumento no uso de veículos

elétricos, o lítio se tornou um material crítico para muitos países (ALESSIA *et al.*, 2021). Com a previsão de aumento na demanda, esforços têm sido colocados na recuperação do lítio pós uso, que atualmente é feita de maneira insignificante (ALESSIA *et al.*, 2021).

Em um artigo publicado em 2016 (CIEZ; WHITACRE, 2016), os autores concluem que, a longo prazo, uma flutuação no preço do lítio não afetará o preço dos dispositivos de armazenamento de energia baseados em Li, e que apoiar-se na ideia de escassez do mineral versus preço final do produto não é uma ideia coerente na busca por novos materiais.

Entretanto, deve-se levar em conta que a distribuição das fontes de Lítio está concentrada na América do Sul (e Oceania) e que disputas geopolíticas e instabilidades nos governos podem gerar escassez do produto. Além disso, podem ocorrer interferências diretas e indiretas de companhias multinacionais nos países possuidores deste material, assim como os arranjos governamentais que ocorreram em anos passados na Bolívia, entre empresas estatais e corporações privadas (ALESSIA *et al.*, 2021).

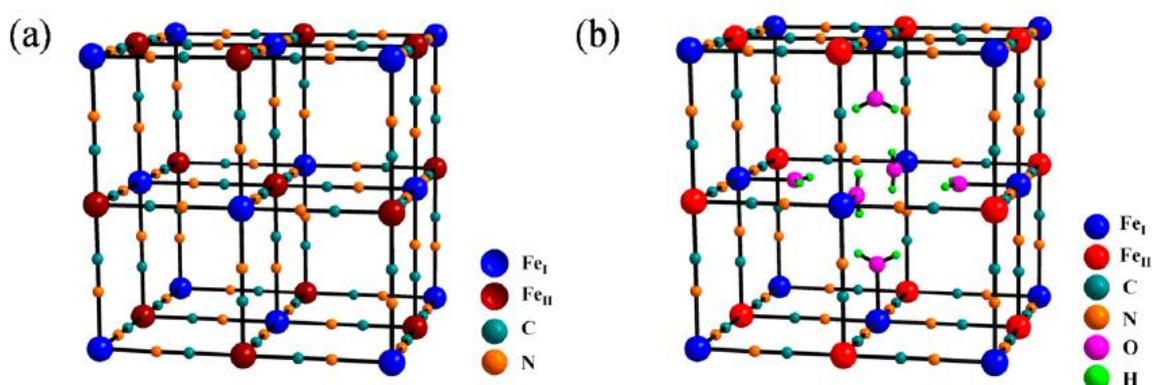
Estes fatores tornam de grande importância à busca por alternativas a sistemas baseados em Lítio, assim como novas formas viáveis de sistemas de armazenamentos de energia com menor custo, menos agressivas ao meio ambiente e mais confiável. Porém, se o foco é a busca por alternativas às baterias de íons Li, além da troca do íon de intercalação, devemos nos atentar aos outros componentes da bateria, como por exemplo, o cátodo, que é um dos componentes onde ocorrerá o processo de intercalação deste íon.

Baterias de íon  $K^+$  e  $Na^+$  (KIB's, do inglês *Potassium Ion Batteries*, e SIB's, *Sodium Ion Batteries*) têm demonstrado resultados promissores como alternativa às LIB's. As características físicas como maior raio iônico do K e Na (1,38 e 1,02 Å, respectivamente), em comparação com o Li ( $Li^+ = 0,78$  Å) limitam seus valores de densidade de energia. KIB's e SIB's apresentam vantagens em aplicações de armazenamento de energia em alta escala devido a maior abundância destes íons na crosta terrestre (CHEN *et al.*, 2016).

Exemplos de materiais capazes de intercalar íons são os hexacianometalatos, que têm sido estudados em diferentes aplicações, em especial para este trabalho, como cátodo em baterias.

## 1.2. Hexacianometalatos

Os Hexacianometalatos (HCM), como o Azul da Prússia (PB – do inglês, *Prussian Blue*) e análogos (PBA – do inglês, *Prussian Blue Analogs*) são compostos de coordenação com uma forma de empacotamento cúbica de face centrada (cfc), com fórmula geral  $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ , representados na Figura 4. Em sua estrutura, M e M' representam os íons de metais de transição que se coordenam ao nitrogênio e ao carbono, respectivamente, e A, um cátion alcalino que se intercala em meio à estrutura dos HCM (SCHMIDT; HUSMANN; ZARBIN, 2018). Os HCM são sólidos cristalinos, na forma de precipitados insolúveis com baixos valores de constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) (QIU et al., 2021).



**Figura 4:** (a, b) Representações esquemáticas da estrutura do PB: (a) estrutura idealmente sem vacâncias do  $Fe_I^{3+}[Fe_{II}^{3+}(CN)_6]$ . (b) estrutura rica em defeitos do  $Fe_I^{3+}[Fe_{II}^{2+}(CN)_6]_{0.75} \square_{0.25} \cdot 3.5H_2O$ . O símbolo  $\square$  está relacionado aos defeitos de estrutura. Fonte: (WU et al., 2016).

O PB foi primeiramente sintetizado por acidente como um pigmento em 1704 (LI et al., 2019; WARE, 2008) e marca sua história como o primeiro composto de coordenação sintetizado, uma vez que este não ocorre naturalmente. Sua coloração característica está relacionada às transições eletrônicas que ocorrem em torno de 700 nm entre os centros metálicos  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  devido à fraca deslocalização dos elétrons através dos ligantes ciano em ponte (AGUILÀ et al., 2016). Estes centros metálicos podem ser oxidados ou reduzidos, mudando a coloração do composto, conferindo a estes materiais características electrocromáticas e este mesmo comportamento se aplica a alguns materiais análogos.

As características eletroquímicas do PB foram primeiramente estudadas por Neff, em 1978, e por ser o primeiro material de sua classe a ser estudado, é geralmente utilizado como modelo didático quando o assunto é hexacianometalatos. Outra característica também observada por Neff é que este material pode ser

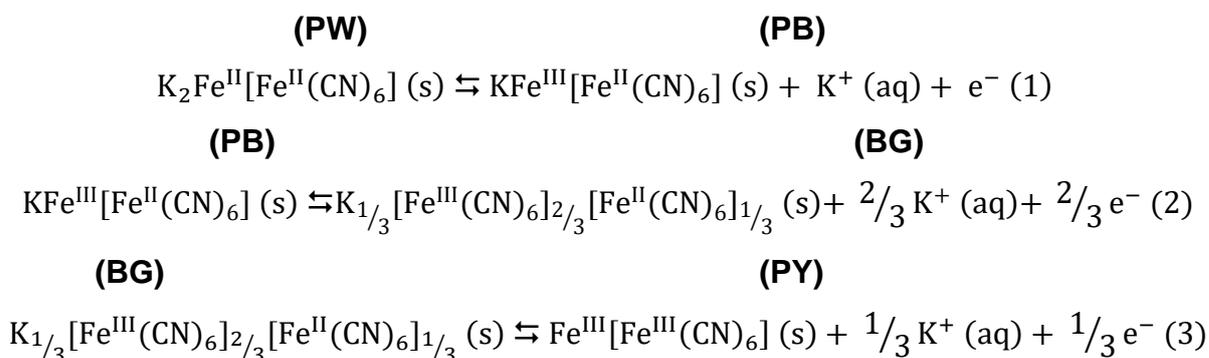
eletroquimicamente aderido na superfície de um substrato na forma de filmes finos (NEFF, 1978).

Processos de oxidação ou redução do material (mais especificamente, dos centros metálicos) são acompanhados pela saída e entrada de íons em meio aos sítios tetraédricos, como forma de balanceamento de carga geral da estrutura. Em outras palavras, para cada redução de um centro metálico, um cátion presente na solução intercala-se nos canais do material (LEE *et al.*, 2014; QIU *et al.*, 2021).

Os íons localizados nos sítios tetraédricos da estrutura intercalam-se para efeitos de eletro neutralidade e podem conter também moléculas de água de coordenação. Em casos onde há a coordenação incompleta pelos ligantes cianos ao centro metálico M (metal de spin alto), moléculas de água coordenam-se diretamente aos centros metálicos (DE TACCONI *et al.*, 2003).

O retículo cristalino dos HCM possui um determinado parâmetro de rede e este fator limita os processos de intercalação iônica. Cátions com valores de raio iônico ou raio hidratado (dependendo do meio, orgânico ou aquoso, respectivamente) muito elevado podem ficar presos nos primeiros canais da estrutura, impedindo que canais mais internos sejam acessados e fazendo com que os centros metálicos não possam ser novamente reduzidos ou oxidados. Outro fator é o rompimento das ligações dos HCM devido ao grande valor de raio do íon de intercalação durante o processo redox, diminuindo sua atividade eletroquímica. Deve-se ressaltar que, em solução aquosa, cátions se apresentam na forma hidratada. Já foi demonstrado experimentalmente que há uma preferência maior por cátions que possuem um menor raio de hidratação (WESSELLS *et al.*, 2011b).

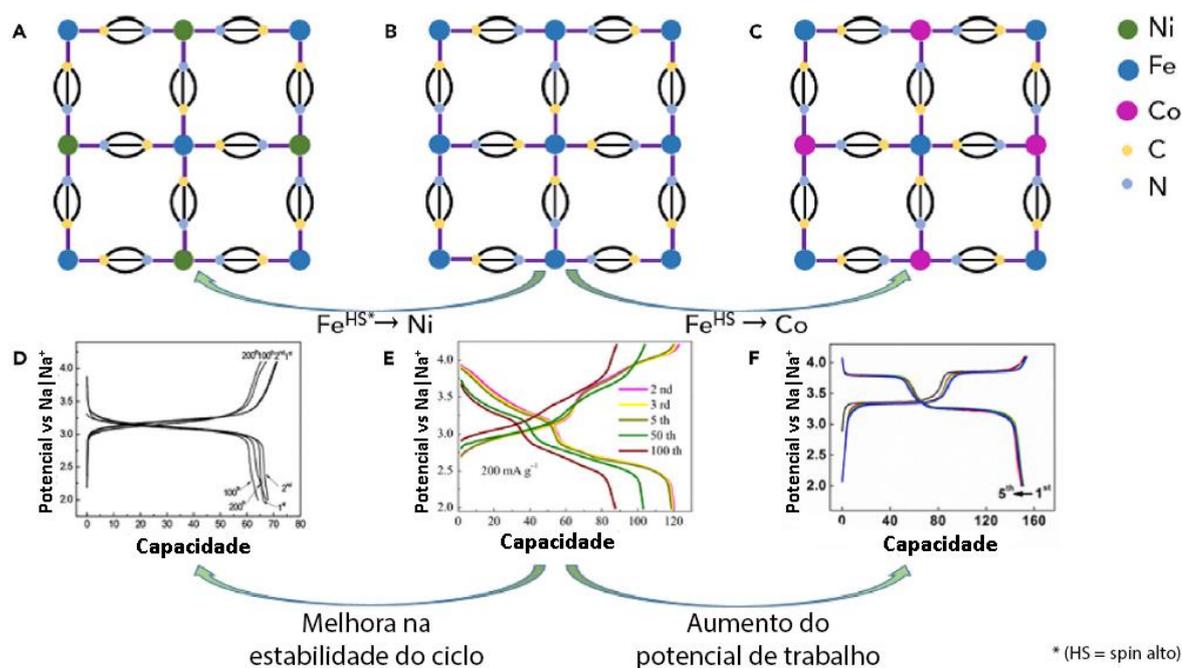
Apesar de possuir um sistema de valência mista e possuir diferentes estados de oxidação, o PB encontra-se em um estado intermediário, sendo oxidado a partir do Branco da Prússia (PW – do inglês, *Prussian White*), demonstrado na Equação 1. Cada célula unitária possui um contra-íon positivo, um centro de  $\text{Fe}^{2+}$  (com spin alto) coordenado ao nitrogênio e um centro de  $\text{Fe}^{3+}$  (com spin baixo) coordenado ao carbono (AGUILÀ *et al.*, 2016). Esta forma pode ainda ser parcialmente oxidada, passando a verde de Berlim (BG – do inglês, *Berlin Green*), como descrita na Equação 2, totalmente oxidada, tornando-se o Amarelo da Prússia (PY – do inglês, *Prussian Yellow*), descrita na Equação 3 (WANG, L. *et al.*, 2015). As equações químicas para cada estado de oxidação encontram-se a seguir, em ordem do estado mais reduzido para o mais oxidado:



A quantidade de íons alcalinos intercalados no retículo durante o processo de síntese ou aplicação do material leva a diferentes proporções estequiométricas M/M', como por exemplo, 3/2 ou 4/3 (AGUILÀ *et al.*, 2016; DE TACCONI *et al.*, 2003). Apesar do PB apresentar uma forma insolúvel ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) e uma forma solúvel ( $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), estas terminologias são utilizadas somente como forma de distinção entre as espécies, pois ambas são insolúveis em água (GODA *et al.*, 2020). Embora as diferentes coordenações e/ou intercalações levem a diferentes proporções estequiométricas, a proporção 1:1 das espécies metálicas (M e M') é aquela mais apresentada para fins práticos e didáticos, como apresentado pela Figura 4 (a).

Existem diversas maneiras de sintetizar diferentes hexacianometalatos, sendo o método mais comum o de coprecipitação (KJELDGAARD *et al.*, [s. d.]). Apesar da versatilidade dos HCM, cada material possui características eletroquímicas distintas. A alteração de um centro metálico gera, por exemplo, mudanças nas características eletroquímicas e mudanças no parâmetro de rede do material. Estes são fatores limitantes para determinadas aplicações, como dispositivos de armazenamento de energia, uma vez que a intercalação de determinados íons é dependente destas características.

Outro destaque deve ser feito aos diferentes comportamentos eletroquímicos de cada análogo. Enquanto a substituição de um dos centros metálicos por Ni, por exemplo, tende a melhorar a estabilidade de consecutivos ciclos de carga e descarga, a substituição por Co tende a aumentar o potencial de trabalho (frente ao mesmo referencial), como demonstrado na Figura 5.



**Figura 5:** Modificação do desempenho eletroquímico de HCM através da variação elementar nos sítios de spin alto. Fonte: Adaptado pelo autor de (WANG *et al.*, 2018).

Essas diferentes combinações possíveis tornam os HCM bastante versáteis, e abrem um leque de aplicações para estes compostos de coordenação, que vão desde atividades catalíticas (WANG *et al.*, 2014), dispositivos electrocrômicos (DELONGCHAMP; HAMMOND, 2004), sensores eletroquímicos (HUSMANN *et al.*, 2014b; MATOS-PERALTA; ANTUCH, 2020; MATTOS; GORTON, 2001), tendo um grande destaque aplicados à baterias (WANG *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2020).

Uma forma simples de sintetizar um hexacianoferrato é a partir da eletrodeposição de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Neste método, é normalmente utilizado métodos voltamétricos para que ocorra a redução das espécies férricas. Esta reação pode ser expandida para formação de outros hexacianometalatos, representada pela reação  $\text{M} + [\text{M}'(\text{CN})_6] \rightarrow \text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]$  (DING *et al.*, 2008; NOSSOL; ZARBIN, 2009; YANG *et al.*, 2006).

Se o precursor metálico estiver presente no eletrodo, a formação e crescimento do HCM ocorre de forma heterogênea e o material formado apresenta maior interação com o eletrodo. Esta maior interação se reflete em uma maior estabilidade do material durante sua aplicação (NOSSOL; ZARBIN, 2009).

### 1.3. Hexacianometalatos como armazenadores de energia

Comparado a outras estruturas utilizadas como cátodos em baterias, os hexacianometalatos apresentam algumas vantagens. Em contraste a materiais como

óxidos em camadas ou poliânions, os HCMs são sintetizados em condições mais brandas, além do baixo custo dos materiais precursores, tornando aplicações em larga escala mais econômicas e sustentáveis (WANG *et al.*, 2018).

Dentre as vantagens de se utilizar HCFs ( $M[M'(CN)_6]$ ,  $M' = Fe$ ), destacam-se seu elevado potencial de platô em baterias de íon K vs  $K/K^+$  e Na vs  $Na/Na^+$  (em eletrólito orgânico).

A capacidade destes materiais de (des)intercalar íons em seu retículo cristalino, os tornam bons candidatos para aplicações como cátodo em baterias de íons Li, Na e K, de multivalência (WANG *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2020) e supercapacitores com eletrólito aquoso ou orgânico (GODA *et al.*, 2020), entre outros.

No caso de baterias não-aquosas, comparando LIBs e SIBs, destacam-se o baixo custo e abundância do Na em relação ao Li e a característica do Na não formar ligas com alumínio, e permitindo o uso destas folhas metálicas como coletores de carga no cátodo destas baterias (DU; PANG, 2021). Neste sentido, diversas baterias recarregáveis aquosas e não-aquosas baseadas em HCM vêm sendo continuamente estudadas e desenvolvidas. As propriedades físico-químicas desse material o tornam promissores para dispositivos de armazenamento de energia.

Apesar de eletrólitos orgânicos apresentarem maior intervalo no potencial de trabalho, resultando em maiores valores de capacidades, estes eletrólitos são inflamáveis, tóxicos e agressivos ao meio ambiental. Em contraponto, ainda que baterias aquosas possuam uma faixa de potencial de trabalho limitado devido aos processos de oxidação e redução do solvente (água), estas são uma promissora tecnologia de armazenamento de energia para uso em redes elétricas inteligentes, combinando baixo custo, sustentabilidade e benefícios ambientais, além de não utilizarem eletrólitos orgânicos, trazendo diversos benefícios quando comparados às baterias convencionais.

Diferentes processos de síntese de PB e análogos são desenvolvidos com o intuito de atingir melhores resultados em termos de densidade de energia, estabilidade e ciclo de vida em baterias, seja variando a morfologia e estequiometria do material (XUE *et al.*, 2020), o controle e processos de síntese (HUSMANN; ZARBIN; DRYFE, 2020; WANG *et al.*, 2015a; ZHU *et al.*, 2018), os centros metálicos (WANG *et al.*, 2018). De fato, as pesquisas realizadas demonstram ótimos

resultados e importantes fatores a serem levados em consideração para o aperfeiçoamento destas baterias.

Dentre os diversos HCM, o NiHCF tem sido estudado para aplicações em baterias. No caso de baterias não-aquosas de íons  $\text{Na}^+$ , o NiHCF possui a capacidade de não se deformar frente a vários ciclos de carga e descarga, mantendo o parâmetro de seu retículo cristalino (propriedade chamada no inglês de *zero-strain*). Esta propriedade é a capacidade de alguns materiais em resistir à alteração do parâmetro de rede ( $<1\%$ ) durante os processos de inserção e saída de íons de seu retículo cristalino, e essa estabilidade estrutural concede ao material um transporte efetivo e estável de íons  $\text{Na}^+$  e elétrons entre os eletrodos (WANG et al., 2018; YOU et al., 2013).

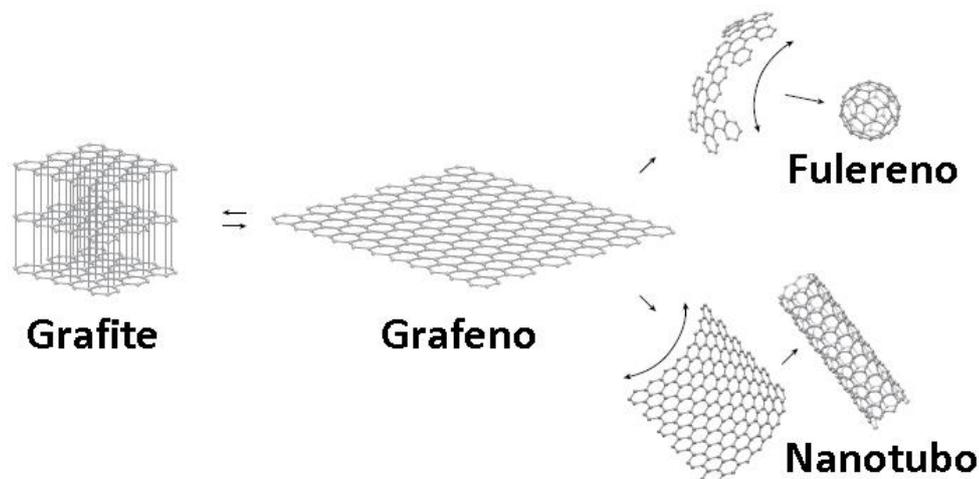
Pelo fato dos HCM serem semicondutores com características de óxidos, estes são geralmente associados a materiais condutores, tais como nanoestruturas de carbono. Esta limitação é superada a partir de efeitos sinérgicos, visto que as estruturas de carbono (grafeno, nanotubos de carbono, entre outras) possuem alta área superficial e condutividade elétrica, podendo servir como uma rota rápida de elétrons para as oxirreduções dos HCM (CHENG et al., 2021; GODA et al., 2020).

#### 1.4. Grafeno

O grafeno é um dos alótropos do carbono, material bidimensional (2D) composto exclusivamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , formando uma longa e única camada de anéis benzenóides. Este material foi primeiramente obtido através da esfoliação mecânica (*peeling*) do grafite pirolítico (NOVOSELOV et al., 2004), e o que foi muito tempo considerado e estudado como um material apenas teórico revolucionou a área de ciência dos materiais. As propriedades do grafeno são diretamente dependentes da qualidade e do número de camadas de carbono (ALLEN et al., 2010).

Dentre as propriedades do grafeno, destacam-se o transporte eletrônico balístico (e por consequência, elevada condutividade elétrica, de  $\sim 2.000 \text{ S cm}^{-1}$ ) devido a presença de elétrons  $\pi$  deslocalizados, rigidez mecânica (1.060 GPa) e flexibilidade, e condutividade térmica ( $4.850\text{-}5.300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (ALLEN et al., 2010; GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004; RACCICHINI et al., 2015). O grafeno pode ser considerado um bloco construtor para a formação de outras estruturas de carbono com diferentes propriedades físico-químicas, como nanotubos de carbono e fulerenos, como mostrado na Figura 6, ou como no caso do Crumpled

Graphene (grafeno amassado) (NONAKA *et al.*, 2020) ou da esponja de grafeno (CHABOT *et al.*, 2014).



**Figura 6:** Representação esquemática do grafeno como bloco construtor de outras estruturas de carbono. Fonte: Adaptado pelo autor de (THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2010, [s. d.]).

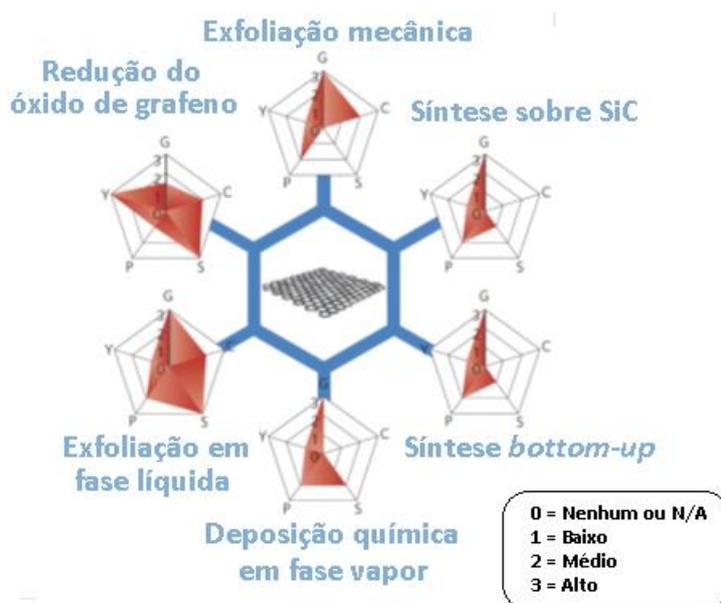
Apesar da possibilidade de obtenção de monocamadas/poucas camadas de grafeno pelo método utilizado por Novoselov e Geim, este é um método com baixíssimo rendimento. Surgem então, novas linhas de pesquisa, tanto com foco na obtenção do grafeno de alta qualidade e de forma escalável, quanto de materiais derivados do grafeno, como no caso do óxido de grafeno (GO, do inglês, *graphene oxide*) e óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês, *reduced graphene oxide*), que apesar de não possuírem as mesmas propriedades excepcionais do grafeno em si, têm demonstrado excelentes características para diversos tipos de aplicações (SMITH *et al.*, 2019; YUSUF *et al.*, 2019).

Um bom exemplo de obtenção do grafeno pelo método *bottom-up* foi dado por Salvatierra e colaboradores a partir da síntese química do grafeno utilizando o benzeno como principal precursor. Neste caso, a ideia foi partir de um processo de polimerização bastante utilizado para a formação do polímero poliparafenileno (PPP) e então gerar uma segunda polimerização para formação de cadeias laterais, utilizando um método interfacial líquido-líquido, o qual possibilitou a produção de folhas de grafeno cristalinas e grandes (maior ocorrência, entre 600 e 900 nm<sup>2</sup>) (SALVATIERRA *et al.*, 2015).

Existem diversas abordagens para a síntese do óxido de grafeno reduzido, cada qual com sua respectiva vantagem e desvantagem. No geral, métodos *bottom-*

*up* como no caso de métodos como Deposição Química a Vapor e Crescimento Epitaxial, rendem produtos com um menor número de defeitos nas cadeias, maiores tamanhos de grãos (extensão das folhas de grafeno) e capacidade de atingir menores números de camadas. Entretanto, estes métodos apresentam menores rendimentos quando comparado com os métodos *top-down*, que geralmente partem do grafite, como no caso dos processos de esfoliação química e esfoliação eletroquímica (LEE *et al.*, 2017; MOHAN *et al.*, 2018).

Dentre os diferentes métodos de obtenção do rGO, deve ser utilizado aquele que mais convém a aplicação desejada, já que cada método envolve custo, praticidade e qualidade do produto final, como demonstrado na Figura 7 (LEE *et al.*, 2017; RACCICHINI *et al.*, 2015). O método de esfoliação química (conhecido também como método de Hummer's) destaca-se devido ao seu baixo custo e elevada escalabilidade. Este método consiste em diferentes etapas de oxidação do grafite utilizando oxidantes fortes como, ácido sulfúrico e permanganato de potássio para a adição de grupos funcionais e conseqüentemente uma diminuição nas atrações entre as folhas de grafeno - resultante das forças de van der Waals - além de aquecimento para expansão das folhas e agitação/ultrassom para que ocorra a esfoliação das folhas. O processo de redução pode ser adotado a partir da imersão do GO em uma solução ou no vapor de um agente redutor, geralmente aliado à temperatura (MOHAN *et al.*, 2018; RACCICHINI *et al.*, 2015; YUSUF *et al.*, 2019).



**Figura 7:** Esquema dos métodos mais comuns para produção de grafeno. Cada método foi avaliado em termos de qualidade do grafeno (G), aspecto de custo (C; baixo valor corresponde a alto custo de

produção), escalabilidade do processo (S), pureza (P) e rendimento (Y) do processo geral de produção. Fonte: Adaptado pelo autor de (RACCICHINI *et al.*, 2015).

### 1.5. Polianilina

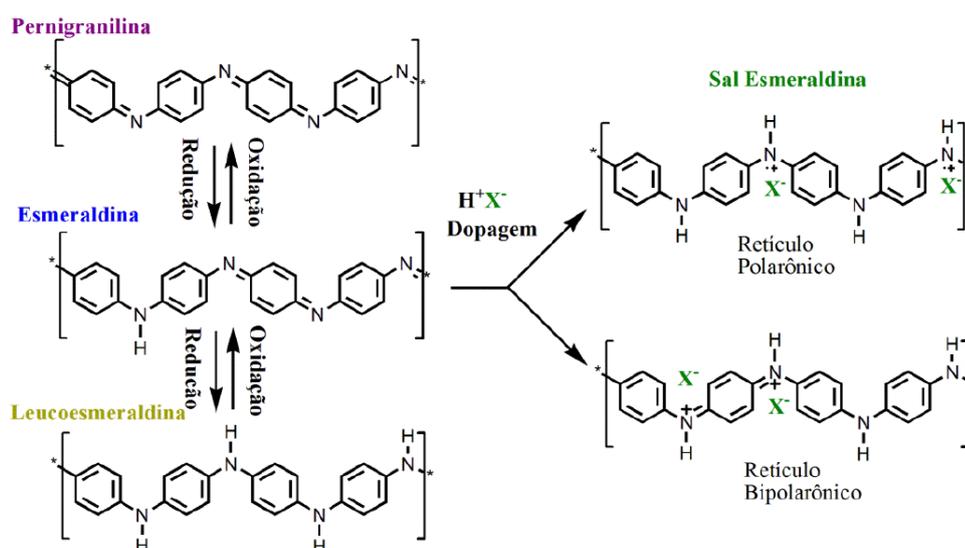
A polianilina é um polímero intrinsecamente condutor, formada a partir da anilina, seu monômero, e, segundo MacDiarmid, o polímero orgânico sintético mais antigo já conhecido. Este polímero teve suas primeiras características químicas e eletroquímicas reportadas de maneira breve em meados do século XIX (LETHEBY, 1862) e recebeu bastante atenção após as publicações de Chiang e MacDiarmid, onde foi discutido primeiramente o processo de dopagem do polímero (CHIANG *et al.*, 1978; MACDIARMID; EPSTEIN, 1989). Este e outros polímeros condutores foram, de fato, um grande avanço científico, onde o descobrimento e desenvolvimento desta classe de materiais premiaram Heeger, MacDiarmid e Shirakawa com o Nobel de química no ano 2000, e tem chamado atenção dos pesquisadores pelas suas diversas aplicações que vão desde supercapacitores (WANG, X. *et al.*, 2015), síntese de compósitos (MARTINS *et al.*, 2021), adsorção e catálise (ESKANDARI *et al.*, 2020) e diversos tipos de sensores, como sensores de gás, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH e humidade (AL-HAIDARY *et al.*, 2021).

O que diferencia materiais condutores, semicondutores e isolantes são os valores de *band gap*. Quanto menor o valor do *band gap*, menor a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, e conseqüentemente, maior a condutividade do material. Para diminuir os valores de *band gap* e torná-los mais condutores, estes polímeros passam por um processo de dopagem.

Existem, entretanto, diferentes tipos de dopagens, cada qual com sua especificidade. Estes processos se dão de diferentes maneiras, podendo ser através de reações redox na cadeia polimérica, por processos de oxidação parcial (dopagem do tipo *p*) ou redução parcial (dopagem do tipo *n*), em que a adição (redução) ou remoção (oxidação) de elétrons no sistema  $\pi$  aumenta a condutividade destes materiais em muitas ordens de magnitude. Outras maneiras de *doping* podem ser alcançadas com o uso de fótons, em que o polímero é exposto a radiação de comprimento de onda maior que seu *band gap*, ou através de *doping* chamado não-redox, onde não há a alteração do número de elétrons do sistema durante o processo de dopagem (MACDIARMID, 2001).

A polianilina, composta por anéis quinóides (presença de grupos diimina adjacentes ao anel) e por anéis benzenóides (presença de grupos amina adjacentes

ao anel), apresenta três estados de oxidação, que são a leucoesmeraldina, de coloração amarelada; esmeraldina, de coloração azulada e a pernigranilina, de coloração púrpura, variando do estado mais reduzido ao mais oxidado, respectivamente. Dentre os diferentes estados, destaca-se a forma esmeraldina (semi-oxidada), que possui maior estabilidade e somente esta forma em seu estado dopado, denominada sal esmeraldina (de coloração esverdeada), apresenta elevada condutividade eletrônica (ALBUQUERQUE *et al.*, 2000; MACDIARMID, 2001). Os diferentes estados de oxidação do polímero estão dispostos na Figura 8.



**Figura 8:** Diferentes estados de oxidação da PANI e seus portadores de carga. Fonte: SALVATIERRA, Rodrigo Villegas. FILMES FINOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDOS EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS, 2014.

O processo de doping da polianilina pode ser facilmente realizado através de método não-redox, que consiste na protonação dos átomos de nitrogênio diimina utilizando ácidos Brönsted-Lowry (por exemplo, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HI).

A polianilina é um polímero bastante utilizado no estudo de compósitos por oferecer facilidade no processo de síntese, ser estável em atmosfera ambiente e baixo custo de síntese. Devido algumas de suas propriedades, este polímero pode ser aplicado a diversas áreas, tais como sensores químicos e bioquímicos, dispositivos eletrocromáticos e eletrodos modificados (BHATTACHARYA; DE, 1996; FRATODDI *et al.*, 2015).

## 1.6. Compósitos e Filmes Autossuportados

Materiais compósitos são aqueles formados por dois ou mais materiais, em que essa mistura resulta em um novo material com propriedades físicas, químicas ou mecânicas aprimoradas ou ainda modificadas por diferentes interações entre os componentes envolvidos. O foco desta classe de materiais está em superar algumas limitações que determinados nanomateriais podem apresentar quando são sintetizados e aplicados de forma isolada. A superação destas limitações se dá através dos efeitos sinérgicos entre os materiais empregados na formação dos compósitos.

Filmes (ou eletrodos) autossuportados (em inglês, *free-standing*) são aqueles que podem ser aplicados sem a necessidade de um substrato. Podem ser sintetizados por diferentes métodos (como *Doctor's Blade* ou filtração a vácuo, por exemplo) e com diferentes materiais, como por exemplo, grafeno/óxido de grafeno e polianilina (KARTHICK; CHEN, 2019; MARTINS *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016). Apesar de ser possível sintetizar filmes autossuportados com diferentes precursores, aqueles baseados em materiais grafiticos são bastante promissores para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias (DAI *et al.*, 2019), capacitores (LI *et al.*, 2012) e supercapacitores (MARTINS *et al.*, 2021), uma vez que possuem boa condutividade elétrica (RACCICHINI *et al.*, 2015), são flexíveis e não necessitam de um substrato, o que os tornam extremamente leves.

A interação entre materiais na síntese de um filme autossuportado é de fundamental importância para a qualidade estrutural destes filmes. Em filmes autossuportado baseados em óxido de grafeno reduzido e polianilina (rGO/PANI), por exemplo, o polímero age como aglutinante (*binder*) e é essencial na formação de filmes com maior qualidade mecânica, além disso das folhas de GO atuarem como dopantes para o polímero (MARTINS *et al.*, 2021).

A característica destes filmes autossuportados de serem aplicados diretamente como eletrodos, não necessitando de um substrato, possibilita sua utilização como plataforma para outros nanomateriais, como no caso de diferentes hexacianometalatos, aprimorando suas propriedades físico-químicas para determinadas aplicações.

Apesar das promissoras propriedades eletroquímicas do óxido de grafeno, polianilina e dos hexacianometalatos, estes materiais apresentam algumas desvantagens quando isolados devido suas características físico-químicas.

Enquanto o óxido de grafeno reduzido apresenta alta rigidez mecânica, boa condutividade elétrica e alta área superficial, sua capacidade gravimétrica é significativamente baixa. Por outro lado, a polianilina e os hexacianometalatos possuem processos redox altamente reversíveis, porém, baixa estabilidade eletroquímica e relativamente baixa condutividade.

Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização do material compósito, aliando as propriedades intrínsecas do óxido de grafeno reduzido e polianilina na forma de filmes autossuportados. A incorporação de Ni durante o processo de síntese do compósito foi utilizado para a formação do hexacianoferrato de níquel e para que este apresentasse boa interação com o filme. Foi realizado também o estudo de viabilidade de aplicação destes filmes em dispositivos de armazenamento de energia.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar filmes autossuportados de óxido de grafeno reduzido e polianilina decorados com hexacianometalato de níquel, visando aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno via esfoliação química a partir do grafite pelo método de Hummer's modificado e síntese do polímero condutor (polianilina);
- Preparar mistura (GO/PANI) e filmes autossuportados através da técnica doctor blade;
- Modificar os filmes autossuportados através da eletrodeposição e formação do NiHCF;
- Caracterizar a morfologia e composição do compósito (rGO/PANI/NiHCF) por diferentes técnicas complementares, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), difratometria de raios X, espectroscopia Raman e caracterização eletroquímica através da técnicas de voltametria cíclica (CV – do inglês, *cyclic voltammetry*).
- Conduzir estudo a respeito da viabilidade para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados foram: Grafite (Nacional de Grafite LTDA – Grafine 996100), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 96%), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Sigma-Aldrich, 99%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich, 99%), KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99%), Anilina (Sigma-Aldrich, 99%), HCl (Dinâmica, 36,5 – 38%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, ≥35%), (H<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Neon, 99%), KCl (Synth, 99%), NaCl (Synth, 99%), LiCl (Synth, 99%), N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 64 – 65%) TABELA.

As medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática) foram realizadas no potenciostato AutoLab (Metrohm) utilizando o NOVA, em célula eletroquímica de compartimento único em sistema de 3 eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag|AgCl 3 mol L<sup>-1</sup>, um contra-eletrodo de placa de Pt com 0,5 cm<sup>2</sup> de área por face. O eletrodo de trabalho foi cortado com dimensões de 1 x 1,5 cm e 1 cm<sup>2</sup> imerso no eletrólito. Nas voltametrias cíclicas, o degrau de potencial utilizado foi 0,00244 V, e utilizadas velocidades de varredura de 50 e 10 mV s<sup>-1</sup>. A faixa de potencial utilizada nas medidas de CV foi de -0,3 V até 1,4 V e as medidas de CD foi de -0,3 V a 1,2 V. Todas as medidas foram realizadas dentro de gaiola de Faraday.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram registradas usando MEV/FEG (canhão de elétrons *Field Emission Gun*) da marca Tescan, em tensão elétrica de 10 kV em fita de carbono, usando um detector In Beam SE.

Análises de difração de raios X (DRX) dos materiais gráfiticos precursores (grafite e GO) e dos filmes autossuportados antes e após a modificação eletroquímica, foram realizadas através de um D8 Discover XRD, da marca Bruker AXS (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1,5406 Å, 40 kV, 40 mA), com um espelho Göbel, 0,5 mm do ponto focal e detector VANTEC-500, de 8 a 85 ° $\theta$ .

Os espectros Raman foram adquiridos em um Renishaw InVia Raman microscope. Foi utilizado um laser Nd-YAG (633 nm) e potência de incidência de 0,5 mW, na região de 101 a 3202 cm<sup>-1</sup>. O tempo de exposição nas amostras foi de 10 segundos.

Os termogramas foram obtidos em equipamento TG TA instruments SDT Q600, em atmosfera de ar sintético, até 1000 °C e razão de aquecimento de 5° por minuto.

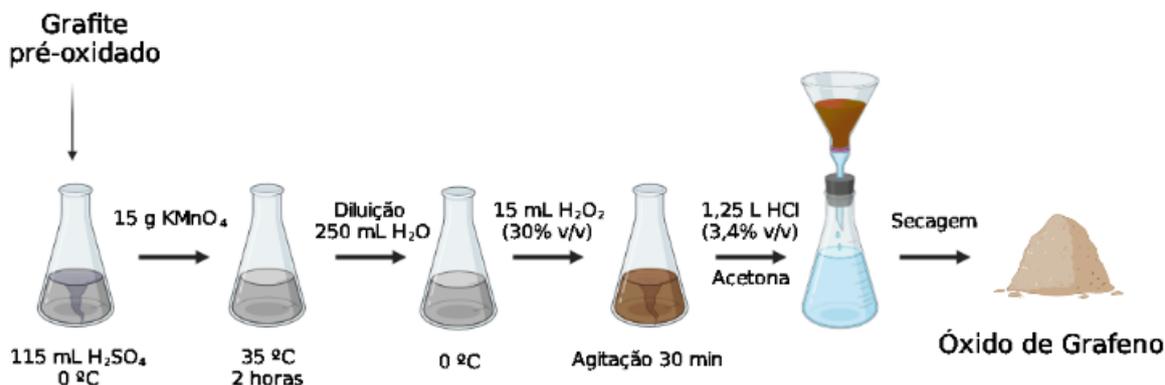
### 3.2. Síntese do GO

A síntese do GO foi realizada através do método de Hummer's modificado, como já descrito em outros trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa (MARTINS *et al.*, 2021; NONAKA *et al.*, 2020). Para o processo de pré-oxidação do grafite, foram adicionados em um balão de fundo redondo 12,5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (96%) aquecido a 80 °C e, posteriormente, adicionados 2,5 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99%) e 2,5 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (99%) até a dissolução completa dos sólidos e, em seguida, foram adicionados 3 g de grafite. A mistura foi mantida sob agitação magnética constante por 210 minutos (3 horas e 30 minutos). A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente e diluída com água deionizada. A fase aquosa foi então descartada e a solução foi lavada com 2,5 L de água deionizada para a remoção dos resíduos e secos a 30 °C. O esquema de síntese está representado na Figura 9.



**Figura 9:** Esquema de síntese da pré-oxidação do grafite. Fonte: Autor.

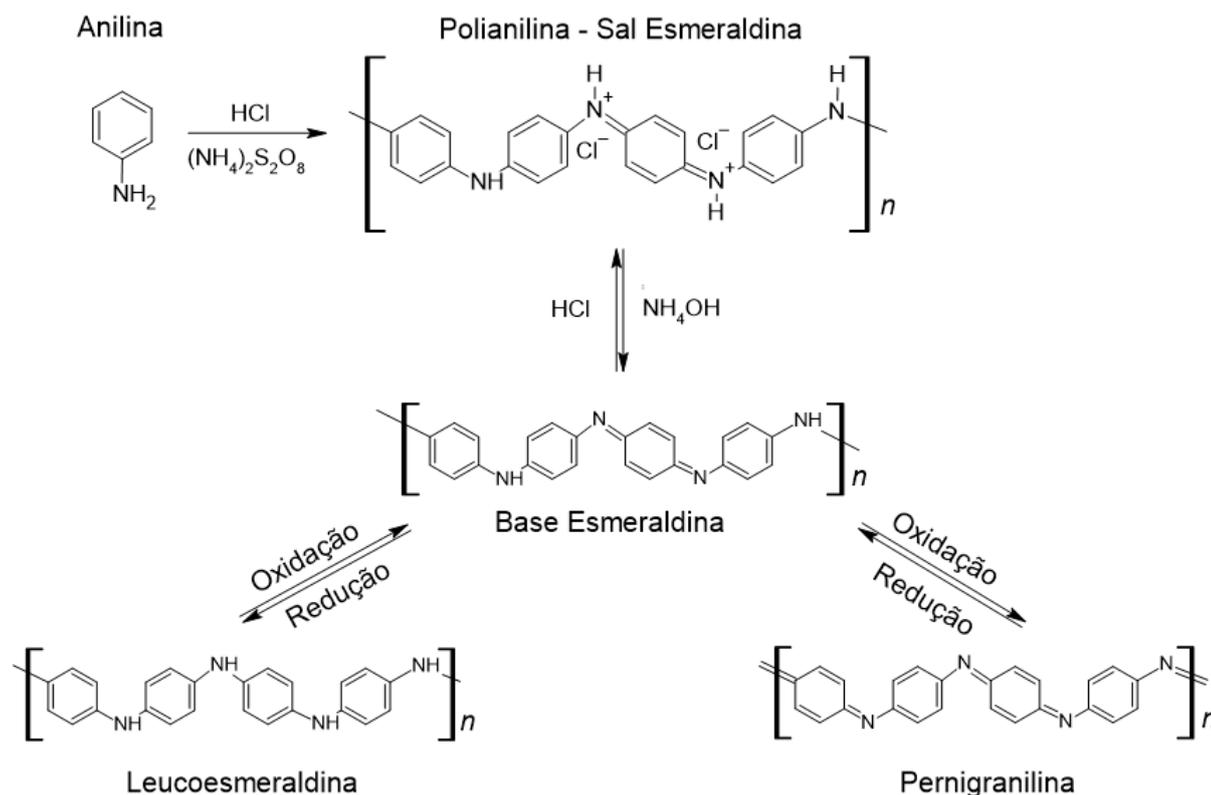
O grafite pré-oxidado foi então transferido para um Erlenmeyer, contendo 115 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (96%), em banho de gelo, até a estabilização da temperatura em 0 °C. Então, sob agitação, foram adicionados 15 g de  $\text{KMnO}_4$ , de modo que a temperatura não ultrapassasse 10 °C. O Erlenmeyer foi então colocado em banho-maria, com temperatura próxima a 35 °C, mantido sob agitação por 120 minutos (2 horas). Em seguida, a mistura foi resfriada e colocada em banho de gelo e diluída com 250 mL de água deionizada, de maneira cautelosa para a solução não ultrapassar 55 °C. Então, 15 mL de uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v) foram adicionados à mistura e mantida sob agitação por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi lavada com 1,25 L de uma solução de HCl 3,4% ( $1,1 \times 10^{-3}$  mol L). Após a secagem a temperatura ambiente, o material foi disperso em acetona, filtrada seca em temperatura ambiente (Figura 10).



**Figura 10:** Esquema de síntese da oxidação do grafite a óxido de grafeno. Fonte: Autor.

### 3.3. Síntese da PANI

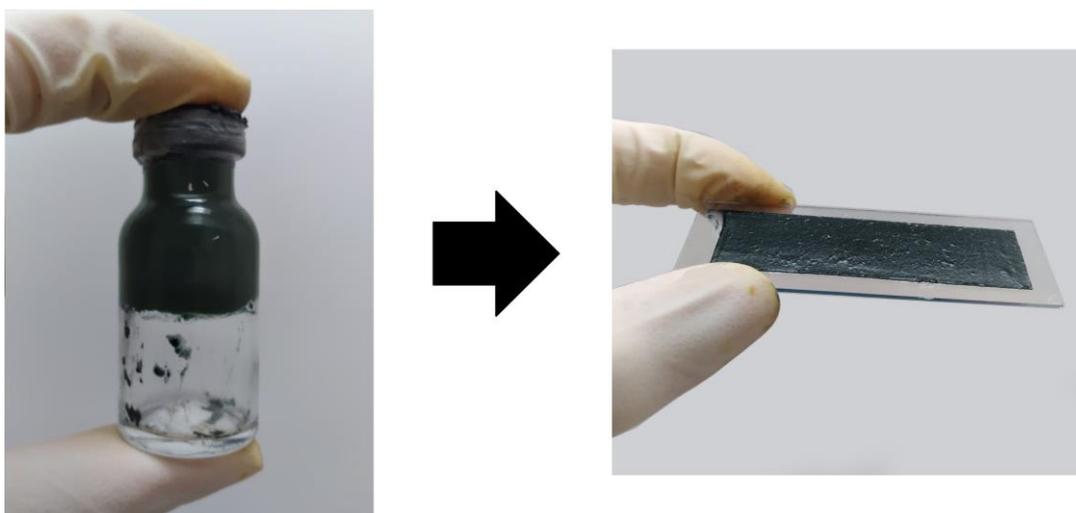
O preparo do polímero foi realizado através do protocolo *rapid mixing*, desenvolvido por Li e colaboradores. (LI *et al.*, 2009). Para o processo de polimerização, 10 mL de uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados a 0,29 mL de anilina, e, em outro frasco, 1,8 g de  $(NH_4)_2S_2O_8$  foram dissolvidos em 10 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. As soluções foram misturadas e agitadas severamente por 60 segundos, e deixados em repouso durante aproximadamente 1 hora para o processo de polimerização. Uma solução de  $NH_4OH$  (10% v/v) foi adicionada ao frasco do polímero para neutralização. O  $NH_4OH$  como agente neutralizante foi empregado, pois uma vez que reage com HCl presente na dispersão é gerado  $NH_3$ , que tende a evoluir na forma de gás, gerando menos coprodutos e resíduos na amostra. O polímero foi centrifugado a 6000 rpm por 8 minutos, o sobrenadante descartado e então, iniciou-se o processo de lavagem do material com água deionizada até que a dispersão atingisse pH 7. O esquema de síntese do polímero bem como seus diferentes estados de oxidação está representados na Figura 11.



**Figura 11:** Polimerização da anilina e seus diferentes estados de oxidação. Fonte: Adaptado pelo autor de (LI *et al.*, 2009).

### 3.4. Síntese dos filmes autossuportados e preparação do eletrodo de trabalho

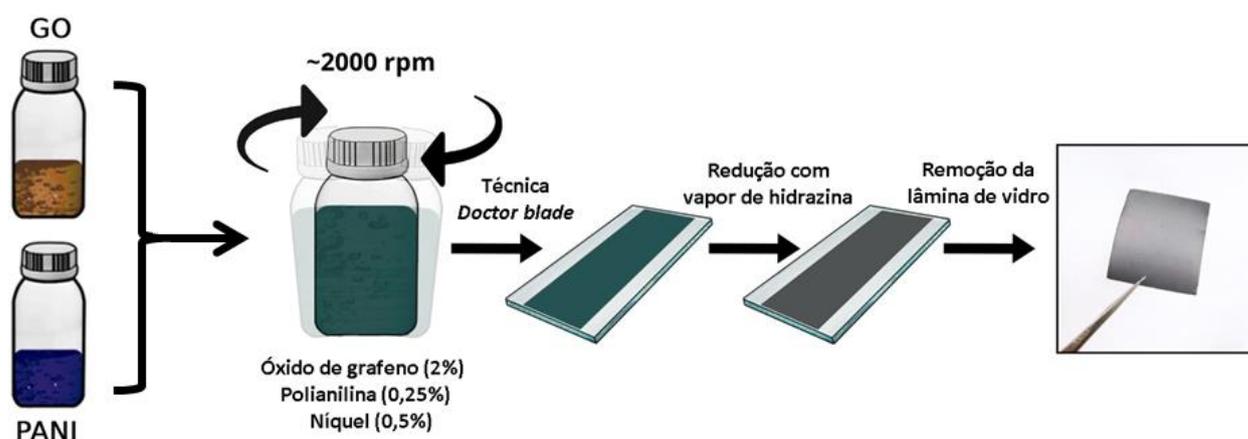
A composição escolhida para os eletrodos foi de 2% GO, 0.25% PANI e 0.5% Ni, onde suas massas foram baseadas na massa de água (5 g) utilizada na dispersão dos precursores. Primeiramente, 0,1 g de GO foram dispersos em 2,5 mL de água deionizada e agitado em vortex por 20 minutos. Enquanto isso, uma alíquota de 0,69 mL de PANI + 0,0352 g de acetato de níquel tetra hidratado foram solubilizados em 2,5 mL de água deionizada. A mistura PANI/Ni foi submetida ao banho de ultrassom por 20 minutos. Após, a dispersão PANI/Ni foi adicionada a dispersão de GO, e agitada em vortex até a formação de um gel viscoso e homogêneo (Figura 12). O gel é aplicado em uma lâmina de vidro por meio da técnica *doctor blade*.



**Figura 12:** Fotos da etapa do preparo do gel e deposição em lâmina. Fonte: Autor.

As lâminas foram secas a 75 °C em estufa durante 1 hora. Para a redução química do material, as lâminas foram colocadas em um frasco fechado com a adição de 60 µL de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (hidrazina) por filme, em banho-maria a 85 °C, durante 8 horas.

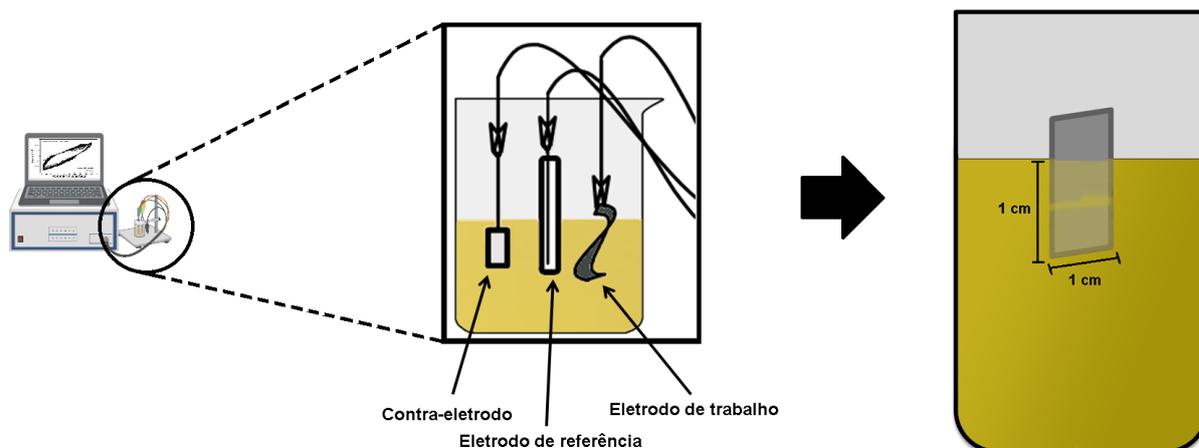
O esquema de síntese está demonstrado a seguir Figura 13, modificado a partir de trabalhos previamente realizados pelo grupo (MARTINS *et al.*, 2021).



**Figura 13:** Esquema de Síntese do filme autossuportado rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de (MARTINS *et al.*, 2021) pelo autor.

Após a redução, o filme é cortado em diferentes eletrodos para serem utilizados como eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, que ficam dispostos na posição perpendicular no eletrólito. Os eletrodos são conectados ao sistema através de uma garra do tipo jacaré. A célula eletroquímica fica disposta como no esquema

a seguir, com a área do eletrodo em contato direto com o eletrólito é de  $1 \text{ cm}^2$  (Figura 14).



**Figura 14:** Disposição dos eletrodos na célula eletroquímica utilizada. Fonte: Autor.

### 3.5. Eletrodeposição de NiHCF

Para o processo de eletrodeposição, é necessário que o eletrodo possua um precursor metálico capaz de formar o hexacianometalato, no caso deste trabalho, o sal acetato de níquel (II) tetra hidratado. Em solução de ferricianeto de potássio ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e KCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), o eletrodo foi submetido a sequência de ciclos voltamétricos em faixa de potencial suficientemente larga capaz de oxidar e reduzir as espécies de Fe e favorecer a reação heterogênea das espécies de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  com as espécies de Ni presente no eletrodo. No caso deste trabalho, de  $-0,3$  a  $1,4 \text{ V}$  (vs Ag|AgCl,  $3 \text{ mol L}^{-1}$ ).

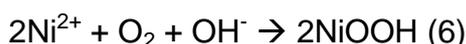
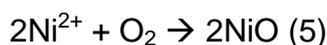
#### 4. Resultados e Discussão

Na formação do filme, o polímero age como componente central, atuando como um aglutinante nas folhas de GO. Uma possível explicação para este fenômeno é atribuído as interações entre os orbitais e ligações de hidrogênio da polianilina com as folhas do GO, assim como relatado de forma análoga, interações entre folhas de GO e poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) (TUNG *et al.*, 2011). Como efeito sinérgico, as folhas de rGO atuam como dopante ao polímero, evidenciado através da mudança de coloração azulada (base esmeraldina) para uma coloração esverdeada, característica da forma condutora do polímero (sal esmeraldina). Esse processo de dopagem ocorre a partir dos prótons presentes nos grupos carboxílicos do GO antes da redução (MARTINS *et al.*, 2021). Após a deposição do gel nas lâminas, os filmes autossuportados são colocados em contato com vapor de  $N_2H_4$  com o intuito de reduzir o GO, removendo os grupos funcionais de sua cadeia, aumentando a condutividade elétrica dos filmes.

A  $N_2H_4$  é utilizada como um forte agente redutor em diversos sistemas, em que o valor de seu potencial padrão de redução tende a aumentar com o aumento do pH do meio. A  $N_2H_4$  pode sofrer hidrólise, formando o íon  $N_2H_5^+$  (íon hidrazínio) (Equação 4), o qual possui um potencial padrão de redução mais baixo (-0,23 V) e que pode reagir com íons  $Ni^{2+}$  formando óxidos, de maneira análoga ao Fe, como descrito por Martins e colaboradores (MARTINS *et al.*, 2021).



Apesar de não ter sido comprovada a presença de outras formas oxidadas de níquel, é possível que ocorra a formação de espécies de óxido de níquel (NiO) e/ou óxido hidróxido de níquel, como demonstrado nas Equações 5 e 6, respectivamente.



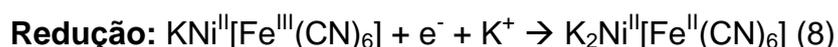
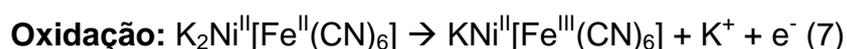
##### 4.1. Síntese eletroquímica do NiHCF

Para que haja a eletrodeposição e formação do hexacianometalato, é necessário que o eletrodo possua um metal de transição capaz de formar a nanopartícula. No caso deste trabalho, uma vez que o eletrodo está na presença de ferricianeto de potássio aliado a um eletrólito de suporte (KCl) após uma perturbação

eletroquímica no sistema capaz de reduzir as espécies de ferricianeto a ferrocianeto, há a formação do hexacianoferrato de níquel (NiHCF). Esta reação de formação será discutida mais adiante.

Com o objetivo de estudar o material rGO/PANI/NiHCF, primeiramente foi realizado um breve estudo de otimização da eletrodeposição na superfície do material por voltametria cíclica. Todos os eletrodos apresentados possuem a composição 2% rGO, 0.25% PANI e 0.5% Ni, denominados rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> antes e rGO/PANI/NiHCF após o processo de eletrodeposição. Além disso, todas as voltametrias cíclicas apresentadas tiveram como intervalo de potencial de -0,3 V a 1,4 V e todas as caracterizações eletroquímicas foram feitas em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Para dar início aos estudos, o eletrodo rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> foi submetido a uma sequência de 150 ciclos voltamétricos em solução de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> e KCl. Com o decorrer das varreduras, é possível notar o surgimento de um par redox com potencial próximo a 0,8 V no sentido anódico e próximo a 0,4 V no sentido catódico, que aumenta de intensidade durante os processos cíclicos (Figura 15 A). Este aumento evidencia a formação do NiHCF, sendo estes picos referentes às conversões das espécies Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>, acompanhados da entrada (no caso da redução, Equação 7) e saída (no caso da oxidação, Equação 8) de íons K<sup>+</sup> no retículo do NiHCF.



De maneira similar foi observado em outro trabalho a formação e crescimento das partículas de NiHCF a partir da reação heterogênea durante a eletrodeposição (NEIVA; ZARBIN, 2022).

A corrente capacitiva relativamente elevada, proveniente do rGO aliado a processos redox da PANI que ocorrem em potenciais próximos às conversões de interesse, torna difícil definir com precisão o início e final dos picos

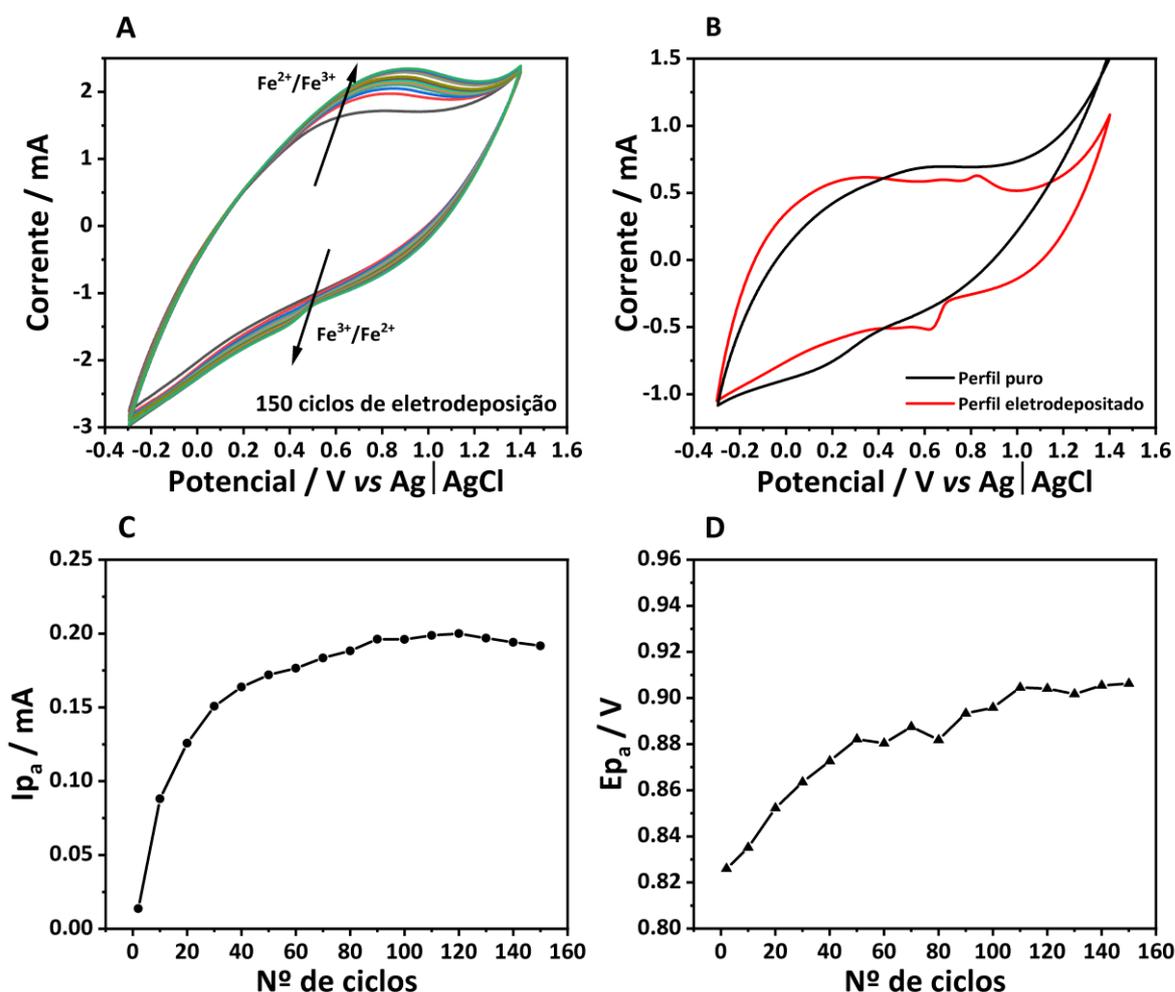
Para comparar o perfil voltamétrico do eletrodo, foram realizadas voltametrias cíclicas em KCl, antes e após a eletrodeposição. Neste caso, apenas as conversões do próprio eletrodo são observadas e a formação da estrutura é evidenciada pelos perfis voltamétricos (Figura 15 B) obtidos em 10 mV s<sup>-1</sup>.

Na estrutura do NiHCF, apenas as conversões de Fe são possíveis de serem observadas, uma vez que o Ni possui a característica de ser eletroquimicamente inerte neste material, na faixa de potencial utilizada (REHMAN *et al.*, 2020; WAN *et al.*, 2016; YOU *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2015). Esta característica do Ni é o que garante uma maior estabilidade estrutural ao NiHCF comparados a outros análogos (WANG *et al.*, 2018).

A nucleação da nanopartícula inicia-se durante a varredura catódica. Durante a redução das espécies férricas para ferrosas ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) presentes na solução, as espécies de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  reagem instantaneamente com os íons  $\text{Ni}^{2+}$ , formando o  $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ . A formação e crescimento das estruturas tridimensionais acontecem porque é termodinamicamente favorável que íons  $\text{M}^{n+}$  se coordenem aos ligantes N na estrutura dos hexacianometalatos, em proporção 1:1 (com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  competindo com íons  $\text{M}^{n+}$ ). Devido a baixa solubilidade do NiHCF e às espécies de Ni estarem dispersas no eletrodo, o crescimento da nanopartícula tende a acontecer sobre a superfície do eletrodo. (BÁCSKAI *et al.*, 1995; QIU *et al.*, 2021; ROSSI *et al.*, 2020).

Devido as características semicondutoras do NiHCF, é possível deduzir que a quantidade de material eletrodepositado influenciará a condutividade do filme autossuportado.

Através de um gráfico relacionando  $I_p$  (corrente de pico) em função do número de ciclos (Figura 15 C), é possível notar que há um aumento expressivo na  $I_p$  anódica até cerca de 50 ciclos de eletrodeposição. Comportamento semelhante pode ser observado na relação do  $E_p$  (potencial de pico) em função do número de ciclo (Figura 15 D), porém, após 50 ciclos este aumento torna-se pouco expressivo. O aumento nos valores de  $E_{p_a}$  que a energia necessária para oxidar os centros metálicos aumenta de acordo com a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo.



**Figura 15:** Caracterização eletroquímica por CV – (A) Voltamograma de eletrodeposição e formação do NiHCF, em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (B) perfis cíclico voltamétricos: 5º ciclo obtido em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , antes (em preto) e após (em vermelho) a modificação eletroquímica; (C) valores de  $I_{p_a}$  por número de ciclo obtidos a partir do voltamograma de eletrodeposição (A); (D) valores de  $E_{p_a}$  por número de ciclo obtidos a partir do voltamograma de eletrodeposição (A).

Por meio desta análise, foi levantada a hipótese de que a diminuição no ganho de  $I_{p_a}$  aliado a um aumento no  $E_{p_a}$  durante a eletrodeposição ocorre devido a uma saturação da superfície do eletrodo. Para avaliar esta hipótese foram preparados eletrodos com 50 e 150 ciclos de eletrodeposição para estudos posteriores.

#### 4.2. Caracterização morfológica e estrutural dos filmes Autossuportados

A partir das imagens de MEV dos eletrodos com 50 e 150 ciclos de eletrodeposição apresentadas na Figura 16, é possível observar as diferentes morfologias dos eletrodos sintetizados e notar a clara formação de cubos de NiHCF.

Em regiões onde há uma menor concentração dos cubos, é possível observar as folhas de rGO, que se apresentam com um aspecto de lençol enrugado.

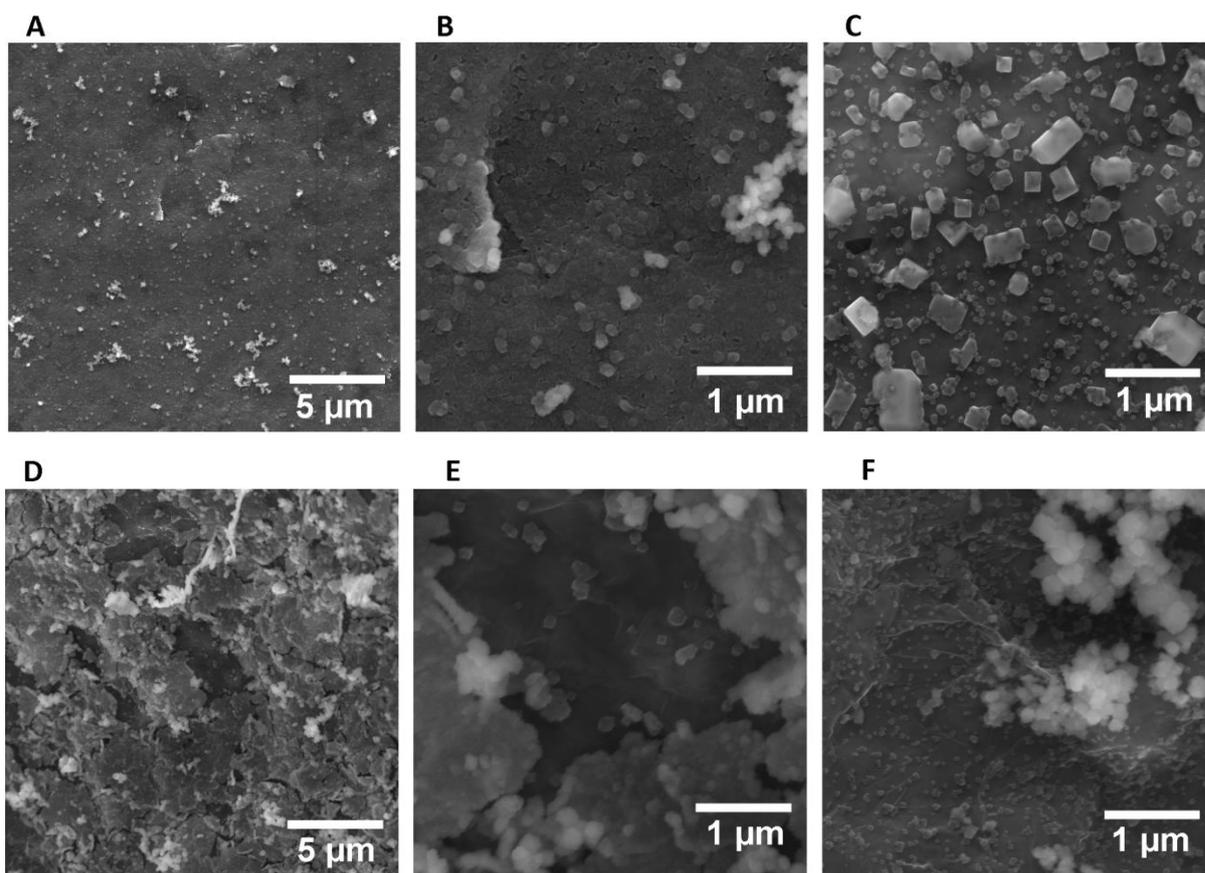
Na Figura 16 é possível observar a distribuição dos cubos nos eletrodos rGO/PANI/NiHCF50 e rGO/PANI/NiHCF150. Para o eletrodo rGO/PANI/NiHCF50 (A) observa-se que os 50 ciclos de eletrodeposição utilizados foram suficientes para recobrir a superfície do eletrodo. Em imagens com maiores ampliações (B) nota-se de forma mais clara a dispersão e a formação de aglomerados de nanocubos.

Durante a varredura de elétrons, foi observado uma diferença na distribuição e tamanho dos nanocubos da parte superior (B) e inferior (C) do eletrodo, parte do eletrodo mais próximo e mais afastado do contato elétrico, respectivamente.

No eletrodo rGO/PANI/NiHCF150 (Figura 15 D), nota-se a formação de estruturas maiores, no formato de placas, devido a uma maior quantidade de NiHCF formado. Em maiores ampliações (E), é possível observar regiões mais internas do material que não foram modificadas, servindo de evidência para que a formação do NiHCF ocorre preferencialmente na superfície do eletrodo. Portanto, após a saturação da superfície do eletrodo, o NiHCF ainda pode ser formado, porém sua formação se dará sobre outras estruturas já eletrodepositadas. A região inferior (F) deste eletrodo apresentou uma menor distribuição dos cubos, comportando-se de forma semelhante ao rGO/PANI/NiHCF50.

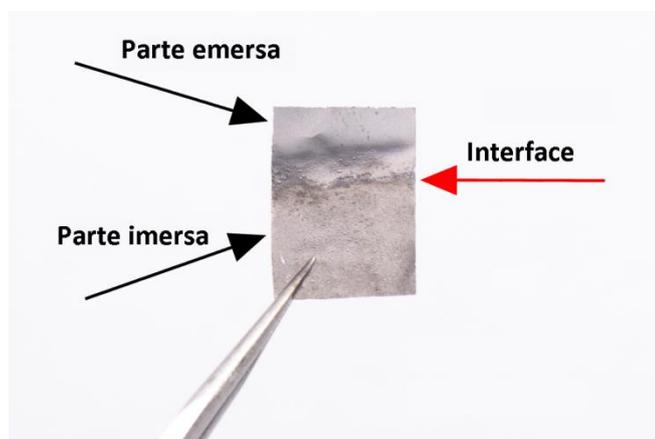
Levando em consideração que os eletrodos ficam imersos no eletrólito na posição vertical dentro da célula eletroquímica, e que o eletrodo possui certa resistividade elétrica, a parte superior do eletrodo - próximo ao conector - recebe uma maior passagem de elétrons, e portanto, é gerado um maior número de núcleos para o crescimento dos cubos em relação a parte inferior do eletrodo. A hipótese levantada é que com o menor fluxo de corrente elétrica na parte inferior do eletrodo, há menos pontos de nucleação para o crescimento dos nanocubos na superfície do rGO. Na Figura 16 C, nota-se a presença de cubos maiores, além de uma maior heterogeneidade na forma e tamanho dos cubos.

Uma hipótese para este fenômeno observado, principalmente em relação ao tamanho das estruturas, é a ocorrência do processo Ostwald ripening. Este é um efeito termodinâmico no qual ocorre a dissolução de partículas ou cristais de tamanho reduzido para a formação de estruturas maiores, diminuindo a energia de superfície de sólidos.



**Figura 16:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos com (A, B, C) 50 ciclos de eletrodeposição e com (D, E, F) 150 ciclos de eletrodeposição.

Após a eletrodeposição, há uma alteração na coloração do eletrodo devido a formação do análogo, demonstrado na Figura 17. A seta vermelha indica a região de interface da solução eletroquímica, enquanto as setas pretas indicam as áreas do eletrodo que ficaram fora (seta superior) e dentro (seta inferior) da solução.

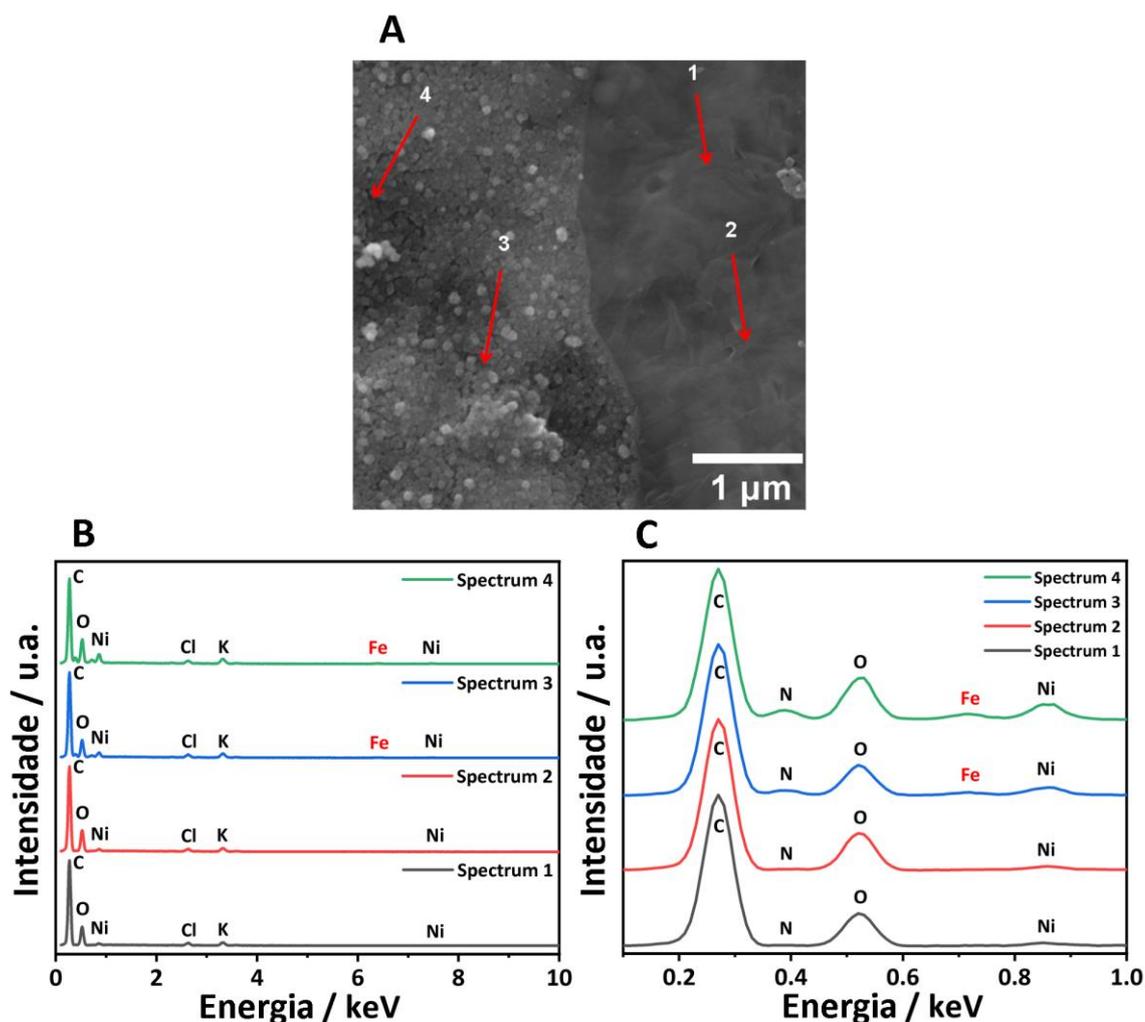


**Figura 17:** Fotos do eletrodedo após 150 ciclos de eletrodeposição. Fonte: Autor.

A técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDS ou EDX) foi utilizada para caracterização elementar da amostra. Foram obtidos quatro espectros pontuais do eletrodo rGO/PANI/NiHCF50 representados na Figura 18 A em diferentes regiões. Os espectros 1 e 2 são referentes a parte não modificada do eletrodo, região fora da solução na célula eletroquímica. Já os espectros 3 e 4 são de regiões em contato direto com a solução. Pela Figura 18 A, fica evidente a modificação que ocorre na superfície do eletrodo em contato com a solução.

Em ambos espectros (Figura 18 (B e C)), nota-se a presença majoritária de carbono, presente em todos os precursores do material, seguida de oxigênio, proveniente de grupos funcionais do óxido de grafeno reduzido. Nota-se também a presença de nitrogênio, presente na PANI, e que aumenta de intensidade nos espectros onde houve a modificação eletroquímica do eletrodo, devido a deposição de estruturas com ligante  $C\equiv N$ .

Após a modificação eletroquímica, nota-se o surgimento de picos de ferro, evidenciando a formação do NiHCF. No espectro ampliado (Figura 18 C), foi observado um leve aumento na intensidade do Níquel. Uma possível explicação é que, como a formação do NiHCF dá-se preferencialmente na superfície do eletrodo (e o EDS é uma técnica de superfície), o níquel migra do interior para a superfície do material para então reagir com as espécies de ferrocianeto de potássio. Essa explicação é suportada por evidências semelhantes na formação de azul da Prússia em compósitos de nanotubos de carbono preenchidos com espécies metálicas (HUSMANN *et al.*, 2019).



**Figura 18:** Espectro EDS rGO/PANI/NiHCF50 – (A) Imagem de MEV mostrando os pontos das medidas de EDS; (B) e (C) Espectro EDS dos pontos representados na figura A.

#### 4.3. Caracterização estrutural – DRX, Raman e TG

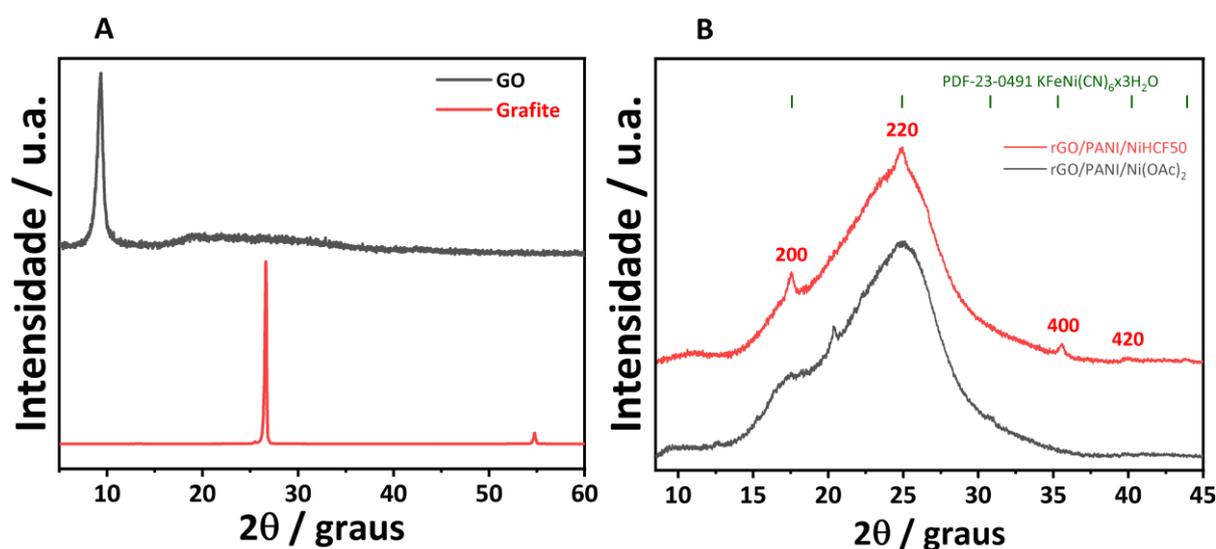
A caracterização estrutural dos materiais precursores (Grafite e GO), apresentado na Figura 19 A, e dos filmes antes (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>) e após a eletrodeposição com 50 ciclos (Figura 19 B), foram realizadas com o intuito de evidenciar a formação do material proposto.

Para o grafite, o pico mais evidente é localizado no ângulo 26,6°, referente ao plano cristalográfico (002), caracterizado pela ordenação no empilhamento das folhas de grafeno. Este pico é característico de uma estrutura do grafite bem organizada. Após o processo de oxidação, aumenta-se o espaço entre as lamelas de carbono, e o pico referente ao plano (002) é deslocado para menores ângulos, em 9,3°. Este deslocamento no pico é um indicativo de um bom processo de exfoliação das lamelas (LEE *et al.*, 2017).

Nos difratogramas apresentados da Figura 18 B, nota-se o halo presente em  $24,9^\circ$ , atribuído ao plano cristalino (002) do rGO e causado por uma desordem e empilhamento nas camadas de grafeno (LOSIC *et al.*, 2021; MARTINS *et al.*, 2021; STOBINSKI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017).

No difratograma rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>, nota-se dois picos de baixa intensidade em  $15,2^\circ$  (plano 010) e  $20,3^\circ$  (plano 100) atribuídos a planos semi-cristalinos da PANI, característicos da forma sal esmeraldina (MARTINS *et al.*, 2021; POUGET *et al.*, 1991). Este tipo de cristalinidade é dependente da forma como o material se encontra na amostra e é derivada do alinhamento ou dobramento das cadeias poliméricas, ou ainda da formação de uma ou múltiplas hélices (ZENG *et al.*, 2015). Contudo, estes picos não estão presentes após a modificação eletroquímica do eletrodo, indicando a perda da cristalinidade do polímero devido a uma provável alteração estrutural deste material.

Após a modificação eletroquímica (rGO/PANI/NiHCF50), nota-se o surgimento de picos característicos dos hexacianometalatos, em  $17,5^\circ$ ,  $24,9^\circ$ ,  $35,6^\circ$  e  $39,9^\circ$ , que podem ser atribuídos aos planos (200), (220), (400) e (420). A presença de impurezas (como moléculas de água de intercalação) e a quantidade de contra-íons presente no retículo leva a mudanças de fases da estrutura cúbica de face centrada (REHMAN *et al.*, 2020; YOU *et al.*, 2013).

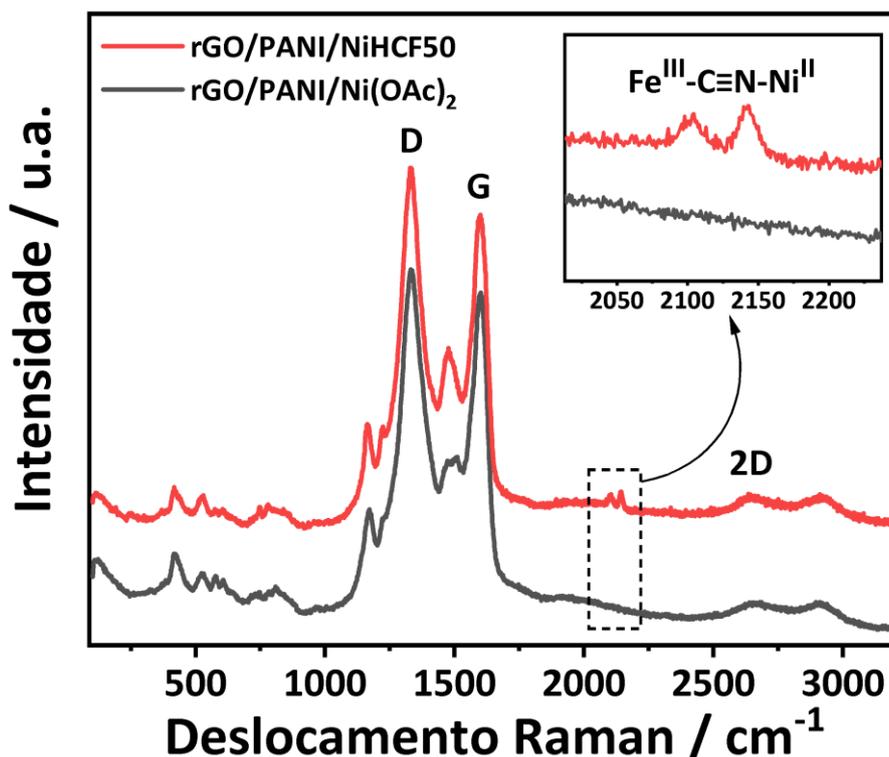


**Figura 19:** Difratograma de raios X – (A) Materiais precusores grafite e GO; (B) eletrodos autossuportados com modificação de 50 ciclos de eletrodeposição (rGO/PANI/NiHCF50) e sem a modificação eletroquímica (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>).

Os espectros Raman dos filmes antes e após a modificação – coletados usando-se um laser com comprimento de onda de 633 nm – são apresentados na Figura 20.

Em ambos os espectros é possível notar características relacionadas ao rGO e a PANI. Entre as principais bandas relacionadas ao rGO, destacam-se a banda D, G e 2D, onde a primeira, próxima a  $1327\text{ cm}^{-1}$ , está diretamente relacionada à presença de defeitos na rede de carbono. Estes defeitos podem estar presentes na forma de carbono  $\text{sp}^3$  e defeitos de borda na estrutura do rGO, diminuindo a simetria de estrutura na região e intensificando esta banda (SALVATIERRA *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2019). A banda G, localizada próximo a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada ao modo vibracional  $\text{E}_{2g}$  de primeira ordem. Esse modo Raman ativo é decorrente do estiramento das ligações dos átomos de carbono no plano do grafeno. Um indicativo do grau de grafitação e qualidade do rGO pode ser obtido pela banda G: o aumento no número de camadas de carbono na estrutura do rGO, gera um deslocamento na frequência desta banda, além de um aumento em sua intensidade (KOSTIĆ *et al.*, 2009). A largura desta banda também está relacionada ao número de camadas presentes no grafeno/grafite (DRESSELHAUS *et al.*, 2010).

O modo vibracional 2D (também conhecido como G'), é uma banda Raman de segunda ordem gerada por um processo ressonante de dois fônons. Quanto maior a frequência no número de onda e maior a largura desta banda, maior é o grau de grafitação do material (FERRARI *et al.*, 2006; NAGAOKA *et al.*, 2021). Quanto maior o número de defeitos nas folhas de grafeno, maior será a quebra de simetria e maior será a intensidade desta banda. Esta banda sofre um leve deslocamento para o azul (*blueshift*) após a formação do NiHCF, de  $2655\text{ cm}^{-1}$  (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>) para  $2634\text{ cm}^{-1}$  (rGO/PANI/NiHCF50). Este fator indica uma diminuição no grau de grafitação do material, podendo estar associado ao crescimento de espécies de NiHCF entre as folhas de grafeno.



**Figura 20:** Espectros Raman obtidos a partir de um eletrodo sem modificação eletroquímica (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>) e após os 50 ciclos de eletrodeposição (rGO/PANI/NiHCF50).

Devido a interações rGO/PANI, bandas relacionadas à estrutura de carbono, como as bandas D e G, por exemplo, são deslocadas para o vermelho (*redshift*), para maiores valores de números de onda, indicando um aumento da densidade eletrônica, provavelmente causado pela mudança de estado da PANI (KOOTI *et al.*, 2021).

O comprimento de onda utilizado (633 nm) causa um efeito de Raman ressonante no polímero e intensifica suas bandas. No espectro da amostra rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>, é possível identificar a presença de duas bandas, uma próxima a 1472 cm<sup>-1</sup> e outra próxima a 1505 cm<sup>-1</sup>, ambas relacionadas ao estiramento da ligação dupla C=N em unidades quinóides, estando à primeira relacionada ao estiramento C=N de anéis quinóides com unidades diiminas e a segunda, característica da forma sal esmeraldina. Este dado mostra um processo de dopagem do polímero pelo GO (SALVATIERRA *et al.*, 2012). Após a eletrodeposição nota-se apenas uma destas bandas, deslocada para 1476 cm<sup>-1</sup>.

Uma banda de baixa intensidade pode ser observada em números de onda próximos a 1350 cm<sup>-1</sup> como um ombro da banda D, relacionado à vibração de estruturas polarônicas deslocalizadas provenientes da ligação C-N<sup>+</sup>, presentes no

polímero. As bandas próximas a 1221 e 1258  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento da ligação C-N de unidades diamina de anéis benzenóides. Após o processo de eletrodeposição, a banda antes próxima a 1170  $\text{cm}^{-1}$  (rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub>) é deslocada para o azul, para 1163  $\text{cm}^{-1}$  (rGO/PANI/NiHCF50), indicando uma possível alteração na estrutura do polímero e uma preferencial estabilização na forma bipolarônica. Esta banda está relacionada ao modo vibracional da deformação angular da ligação C-H de estruturas quinóides e semi-quinóides. Este fenômeno pode estar associado a uma perda na interação rGO/PANI e formação de estruturas menos planares da polianilina, provavelmente causado pelos consecutivos processos de oxirredução durante a formação do NiHCF. (COCHET *et al.*, 2000; SALVATIERRA *et al.*, 2012; TRCHOVÁ *et al.*, 2014). Outras bandas características da polianilina são comumente localizadas próximas a 1332  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento C-N<sup>•+</sup> de unidades polarônicas e em 1625  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a estiramento C-C de anéis benzenóides, possivelmente encobertas pelas bandas D e G do rGO.

Em menores números de onda, notam-se bandas em 808  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações fora do plano C-H de anéis aromáticos; em torno de 713  $\text{cm}^{-1}$ , há banda correspondente à deformação de amina, característica de estruturas bipolarônicas da forma sal esmeraldina; em 576  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída a vibrações de unidades tipo fenoxazina ou a modos de vibração de estruturas reticuladas do polímero, onde há uma diminuição de intensidade após o processo de eletrodeposição; as bandas próximas a 523  $\text{cm}^{-1}$  e 415  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação de anel benzenóide fora do plano, sofrem um leve desvio para o vermelho para 529 e 417  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, após a eletrodeposição do NiHCF (ROZLÍVKOVÁ *et al.*, 2011; SALVATIERRA *et al.*, 2012; TRCHOVÁ *et al.*, 2014).

A diferença fundamental entre os espectros da Figura 15 encontra-se nas bandas atribuídas as vibrações da estrutura do NiHCF.

As bandas próximas a 2104  $\text{cm}^{-1}$  e 2142  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações das ligações ciano ( $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}^{\text{II}}$ ) no complexo octaédrico reduzido e são sensíveis aos estados de oxidação do composto. Em estados de oxidação mais baixos, estas bandas são deslocadas para menores números de onda (STEEN *et al.*, 2002). Este dado segue o procedimento experimental, já que o processo de eletrodeposição do NiHCF foi realizado por voltametria cíclica terminado após a varredura catódica. Portanto, é esperado que o material sintetizado estivesse em sua forma reduzida ( $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ).

Os modos vibracionais desta ligação são sensíveis ao estado de oxidação dos íons que este ligante se coordena, além do número de defeitos na estrutura e número de íons intercalados em meio à estrutura do material, deslocando o número de onda destas bandas. Em complexos oxidados, os modos vibracionais da ligação  $C\equiv N$  tendem a serem deslocados para o vermelho ( $\sim 2175\text{ cm}^{-1}$ ) (STEEN *et al.*, 2002; YOU *et al.*, 2013).

As atribuições das bandas dos espectros Raman de ambos os eletrodos estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Atribuições das bandas do espectro Raman referente à figura 19.

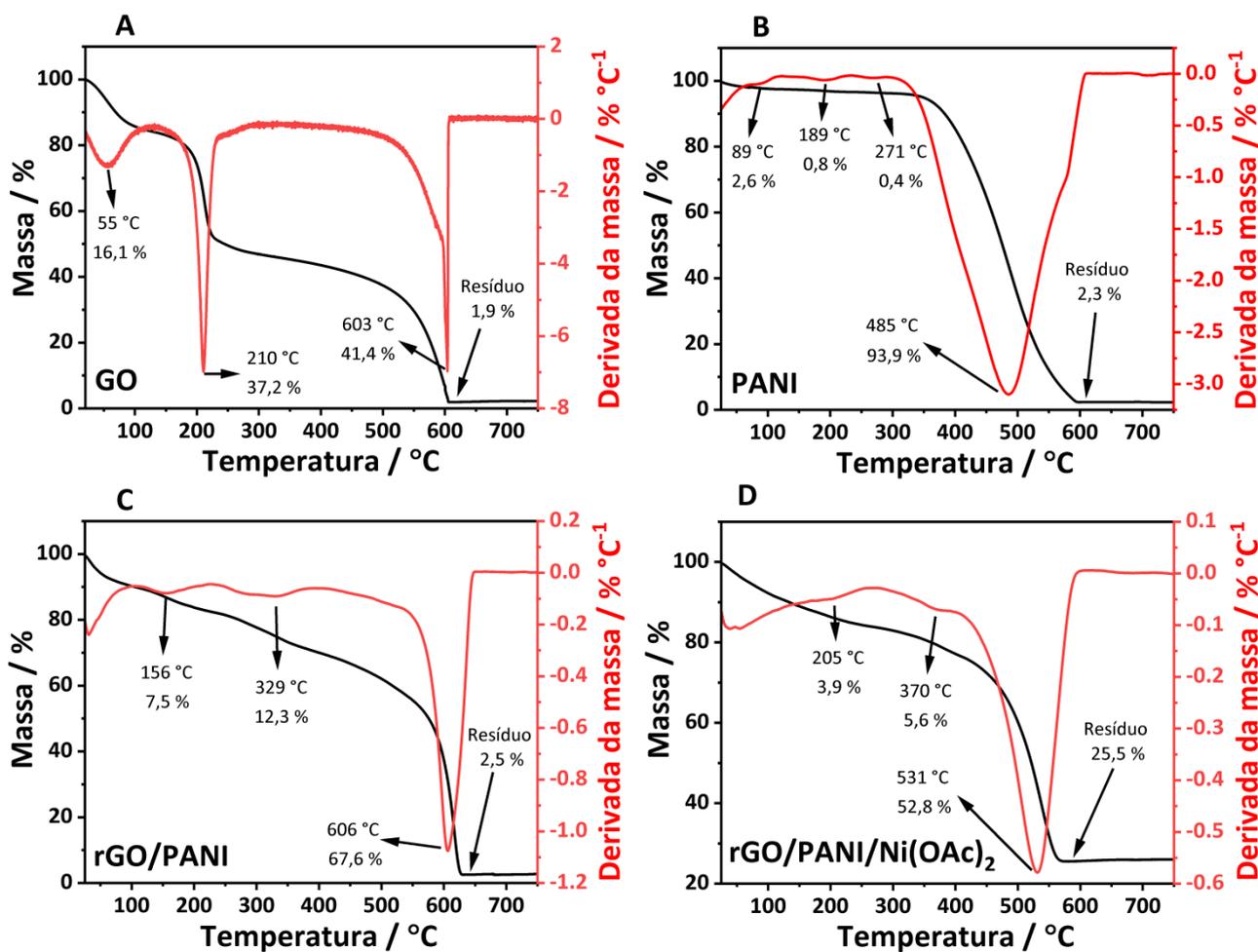
Filme	Material	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
rGO/PANI/Ni(OAc) <sub>2</sub>	rGO	1327	Banda D
		1600	Banda G
		2655	Banda 2D
	PANI	415 e 523	$\nu$ de anéis benzenóides
		576	$\nu$ de estruturas tipo Fenoxazina
		713	Deformação de aminas
		808	$\nu$ C-H
		1625	$\nu$ de unidades benzenóides
		1332	$\nu$ de C-N <sup>+</sup> unidades polarônicas
		1170	$\delta$ de C-H unidades quinóides e semi-quinóides
		1221 e 1258	$\nu$ de C-N unidades diaminas
		1350	$\nu$ de CN <sup>+</sup>
		1472 e 1505	$\nu$ de C=N unidades quinóides
rGO/PANI/NiHCF50	rGO	1327	Banda D
		1600	Banda G
		2634	Banda 2D
	PANI	417 e 529	$\nu$ de anéis benzenóides
		576	$\nu$ de estruturas tipo Fenoxazina
		713	Deformação de aminas
		808	$\nu$ C-H
		1625	$\nu$ de unidades benzenóides
		1332	$\nu$ de C-N <sup>+</sup> unidades polarônicas
		1163	$\delta$ de C-H unidades quinóides e semi-quinóides
		1221 e 1258	$\nu$ de C-N unidades diaminas
		1350	$\nu$ de CN <sup>+</sup>
		1476 e 1505	$\nu$ de C=N unidades quinóides
NiHCF	2104 e 2142	$\nu$ da ligação Fe <sup>II</sup> -C≡N-Ni <sup>II</sup>	

$\nu$  – Estiramento de ligação;  $\delta$  – Deformação angular de ligação.

As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas para a caracterização dos materiais precursores (GO e PANI) e dos filmes, com e sem a presença de níquel. Foi utilizado uma razão de aquecimento de 5 °C por minuto em atmosfera de ar sintético.

Na Figura 21 A, foram observadas as perdas de massa do GO, material precursor do rGO. A primeira perda de massa observada acontece com um máximo em 55 °C, com final em 130 °C e pode ser associada à saída de água adsorvida pelas camadas de carbono, representando 16,1 % da massa inicial. Em seguida, é observada uma grande perda de massa, com início em 131 °C e término em 300 °C, que está pode ser associada à remoção de grupos funcionais oxigenados do carbono, principalmente hidroxilas, carboxilas e epoxilas, representando 37,2 % da massa total. A última perda de massa desta amostra está associada pirólise oxidativa da estrutura de carbono  $sp^2$  do GO, de 405 °C a 607 °C, que representa 41,4 % da massa. Entre 300 – 450 °C há uma perda contínua e lenta, representando 3,4 % da massa, possivelmente proveniente de grupos funcionais residuais e devido ao início da decomposição térmica de carbono do GO. Ao final, foi observado o resíduo, representando 1,9 % da massa, relacionado à presença de impurezas do grafite (quartzo, sílica) (LOSIC *et al.*, 2021; MEHL *et al.*, 2014; SILVA FILHO *et al.*, 2020). As perdas de massas são próximas a aquelas encontradas na literatura, sendo a temperatura de decomposição do GO (550-616 °C), grafeno (650-713 °C) e grafite (840-950 °C), bastante distintas (FARIVAR *et al.*, 2021; LOSIC *et al.*, 2021).

A partir do termograma da PANI na forma base esmeraldina (PANI-EB) (Figura 21 B), notam-se três perdas de massa minoritárias. A primeira, de 67 a 119 °C está relacionada à perda de água da amostra (2,6 %); e a segunda e terceira, de 122 a 235 °C (0,8 %) e 235 a 290 °C (0,4 %), respectivamente, são possivelmente provenientes da perda de oligômeros de baixo peso molecular (GHENO *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2012). A última perda de massa, de 290 a 608 está relacionada à degradação e oxidação do esqueleto do polímero, apresentando um resíduo de 2,3%.



**Figura 21:** Termogramas dos materiais – (A) GO (5.17700 mg); (B) PANI-EB (4.58500 mg); (C) rGO/PANI (1.10500 mg); (D) rGO/PANI/Ni(OAc)<sub>2</sub> (1.23800 mg).

Em relação ao filme rGO/PANI (Figura 21 C), a curva apresenta um aspecto de perda constante de massa, com eventos de perdas de massa. Nota-se até 106 °C, uma perda de massa relacionada a solventes e água adsorvida no polímero e no rGO, correspondente a 10,1 % da massa total. Entre 106 e 227 °C foi observado uma perda de massa 7,5 %, relacionada aos grupos funcionais do material do GO. A degradação do esqueleto do polímero se dá de 227 a 398 °C, representando 12,3 % da massa. Por último, há a perda de massa de 500 a 631 °C, sendo a perda majoritária, representando 67,6%, relacionada à decomposição térmica do carbono derivado do rGO e foi observado um valor de resíduo de 2,5% (JEEVANANDA *et al.*, 2008; KUMAR *et al.*, 2012).

O termograma apresentado na Figura 21 D, é semelhante ao apresentado na Figura 21 C, porém as perdas de massa dos grupos funcionais e do polímero acontecem em maiores temperaturas, possivelmente devido à presença do Ni. A perda de massa dos grupos funcionais do rGO e água presente na amostra

acontece até 170 °C, representando 12,2 % da massa. Observam-se perdas de massa que acontecem de 170 a 265 (3,9 %) e de 265 a 383 °C (5,6 %) relacionada à decomposição térmica do dopante PANI e de oligômeros. A diferença mais nítida entre as curvas está na decomposição da cadeia carbônica do rGO, que acontece com início em 383 °C, finalizando em 672 °C, representando 52,8 % na perda de massa. Essa decomposição térmica apresenta a maior perda de massa em menor temperatura comparado ao filme rGO/PANI. Este fenômeno pode estar associado à presença de níquel, que age como um catalisador no processo de decomposição do carbono. Outra hipótese é que a presença do precursor metálico reprime de certa forma, a redução do GO durante o processo de redução com a hidrazina, uma vez que o GO tende a se decompor termicamente em temperaturas mais brandas que o rGO (LOSIC *et al.*, 2021). Esta curva apresenta um resíduo de aproximadamente 25,5%, estando relacionado à provável formação de espécies de níquel oxidadas, além das impurezas dos materiais precursores (JEEVANANDA *et al.*, 2008; NONAKA *et al.*, 2020).

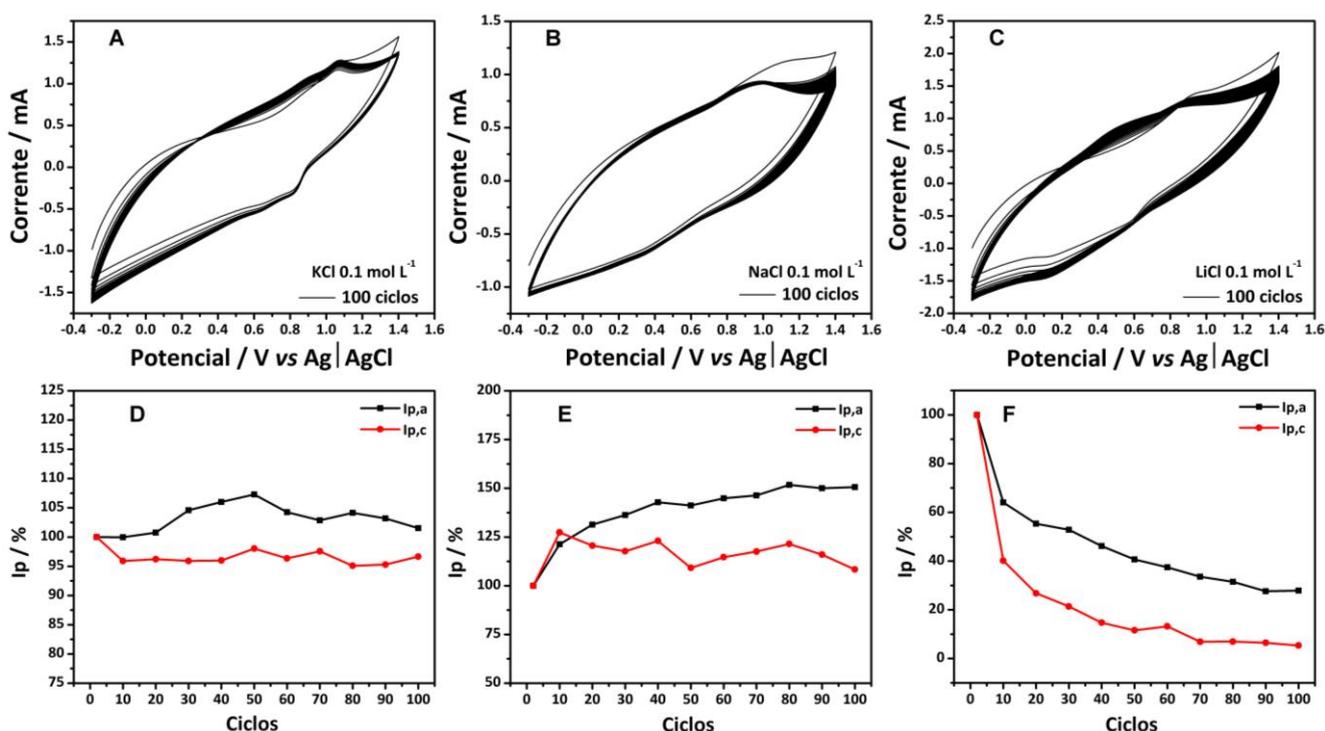
Sabendo que na preparação do filme foram utilizados 2 % GO (100 mg), 0,25 % PANI (12,5 mg) e 0,5 % Ni (25 mg), a porcentagem máxima de Ni no filme, é de 18 %. Este valor corresponde a uma porcentagem máxima de 71 % de Ni presente no resíduo, e, sabendo que seria necessário maior temperatura para a degradação térmica do Ni, foi calculado sua massa no resíduo e encontrado o valor de 24,9 mg. Este dado serve de evidência para a quantidade de Ni adicionada no preparo do material.

#### **4.4. Estabilidade redox do rGO/PANI/NiHCF50 em eletrólito neutro**

A inserção e extração de íons no retículo cristalino aliado a uma reação redox reversível dos centros metálicos dos HCM tornam estes materiais bons candidatos para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, principalmente baterias. Contudo, o espaço físico é um fator limitante. O PB ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{\text{III}}$ ) possui em média, um parâmetro de retículo de 10,5 Å, interstícios de aproximadamente 4,6 Å e tamanho de canal de aproximadamente 3,2 Å, sendo que os cátions de intercalação ocupam este último (LEE *et al.*, 2014). Já o parâmetro de retículo do NiHCF possui em média 10,09 Å, e valores próximos são encontrados para materiais análogos (CHEN *et al.*, 2016). É esperado, portanto, que a entrada e saída de íons grandes comparados ao tamanho de canal dos HCM leve a degradação das estruturas, além de que íons presos dentro dos canais intersticiais impedem que os

centros metálicos sejam novamente oxidados, conseqüentemente, conduzindo a uma menor estabilidade frente a consecutivos processos redox (QIU *et al.*, 2021).

A estabilidade redox do material sintetizado com 50 ciclos de eletrodeposição (rGO/PANI/NiHCF50) em meio aquoso foi avaliado frente a consecutivos ciclos de oxirredução utilizando a voltametria cíclica em três diferentes eletrólitos neutros, KCl, NaCl e LiCl, (Figura 22 A, B, C).



**Figura 22:** Medida de estabilidade redox em eletrólito neutro, realizados em 100 ciclos – (A) CVs em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (B) CVs em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (C) CVs em LiCl mol L<sup>-1</sup>; (D) Valor de Ip relativo em função do número de ciclo em KCl; (E) Valor de Ip relativo em função do número de ciclo em NaCl; (F) Valor de Ip relativo em função do número de ciclo em LiCl. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

Como forma de avaliar os resultados obtidos, foram plotados para cada CV (Figura 21 (A), (B) e (C)), gráficos de Ip em função do número de ciclos. O objetivo foi analisar apenas o pico encontrado próximo a 1 V, correspondente à conversão de espécies ferrosas-férricas (Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>) no material estudado (NiHCF). Analisando as voltametrias cíclicas, nota-se que a alteração do eletrólito causa um deslocamento no Ep referente à oxirredução das espécies de Fe na estrutura do NiHCF.

O Ep (relacionado com potencial de (de)inserção do íon) tende a se deslocar para valores mais positivos conforme a diminuição do raio hidratado (descendo no grupo I da tabela periódica), seguindo a sequência Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, conforme demonstrado nos resultados obtidos na Figura 22.

Um estudo realizado por (SCHOLZ; DOSTAL, 1996) demonstrou que a mudança na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$  padrão de oxidação do HCM) do HCM devido ao íon alcalino de inserção ( $\Delta G_i$ ), é igual à diferença entre a energia livre de solvatação do íon no retículo do HCM ( $\Delta G_l$ ) e a energia livre de solvatação do íon no solvente ( $\Delta G_s$ ) (Equação 9), uma vez que o íon deve se desidratar para entrar no retículo do HCM devido ao limitado espaço físico (aproximadamente 3,2 Å):

$$\Delta G_i = \Delta G_l - \Delta G_s \quad (9)$$

O valor de energia livre de inserção do íon alcalino é dependente da energia de solvatação do íon no retículo, e quanto mais negativo o valor de  $\Delta G_s$  do íon de inserção (neste caso, o íon  $\text{Li}^+$  possui um valor mais negativo de  $\Delta G_s$  que  $\text{K}^+$ ), mais positivo será  $\Delta G_i$ , e por sua vez, menor será o potencial de inserção do íon na estrutura do HCM, demonstrado na Equação 10 e 11 a seguir, comparando  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ :

$$\Delta G_s(\text{Li}^+) < \Delta G_s(\text{K}^+) \quad (10)$$

$$\Delta G_i(\text{Li}^+) > \Delta G_i(\text{K}^+) \quad (11)$$

O valor de energia livre de inserção do íon alcalino em meio à estrutura se relaciona com o potencial de inserção do íon (em outras palavras, potencial de redução da estrutura do HCM) da seguinte maneira (Equação 12):

$$\Delta G_i = -nF\Delta E_i \quad (12)$$

onde  $n$  é a carga do íon envolvido na reação de (de)inserção do íon,  $F$  é a constante de Faraday e  $E_i$ , o potencial de inserção do íon alcalino. Neste caso,  $\Delta G_i$  para o  $\text{Li}^+$  apresenta um valor mais positivo do que para o  $\text{K}^+$ .

Logo, quanto maior o tamanho do íon alcalino (e conseqüentemente, menor seu raio de hidratação), maior o potencial necessário para haver a redução do material, e conseqüentemente, a intercalação do íon (LEE *et al.*, 2015).

Outro fator avaliado foi em relação ao valor da corrente de pico e sua variação durante os ciclos voltamétricos. Para esta análise relativa, foi determinado o valor de  $I_p$  do segundo ciclo de estabilidade como 100% e avaliado a variação deste valor após consecutivos ciclos voltamétricos.

Na presença de íons  $K^+$  e íons  $Na^+$  (Figura 22 (D) e (E), respectivamente), o material apresenta boa estabilidade redox, com valores de  $I_p$  mantendo-se superiores a 100% após 100 ciclos voltamétricos. Este aumento é causado pela ativação de sítios do NiHCF eletrodepositados mais internamente, além de uma possível organização da dupla camada elétrica causada pelo rGO.

A boa estabilidade redox nestes eletrólitos ( $K^+$  e  $Na^+$ ) é esperado devido aos tamanhos de canais do NiHCF poderem comportar os íons hidratados  $K^+$  (raio hidratado 3,31 Å) e  $Na^+$  (raio hidratado 3,58 Å). Altos valores de estabilidade da estrutura do NiHCF frente a íons  $K^+$  e  $Na^+$  em meio aquoso também são relatados na literatura (LEE *et al.*, 2015; QIU *et al.*, 2021; WESSELLS *et al.*, 2011a).

Uma queda na  $I_p$  pode estar relacionada a interstícios que não podem ser novamente oxidados devido a íons alcalinos presos na estrutura, quebra de ligações do material ou a criação de defeitos estruturais e a coordenação de moléculas de água aos centros metálicos. Devido à faixa de potencial relacionado à conversão de espécies de Fe coincidir com a conversão entre os estados esmeraldina - pernigranilina da PANI há uma possível sobreposição de picos nas medidas em íons  $Na^+$  e  $Li^+$ .

Na Figura 21 (F) nota-se uma diminuição em ambas correntes de pico (anódico e catódico) durante o processo de ciclagem, devido ao  $Li^+$  possuir um raio hidratado elevado (3,82 Å).

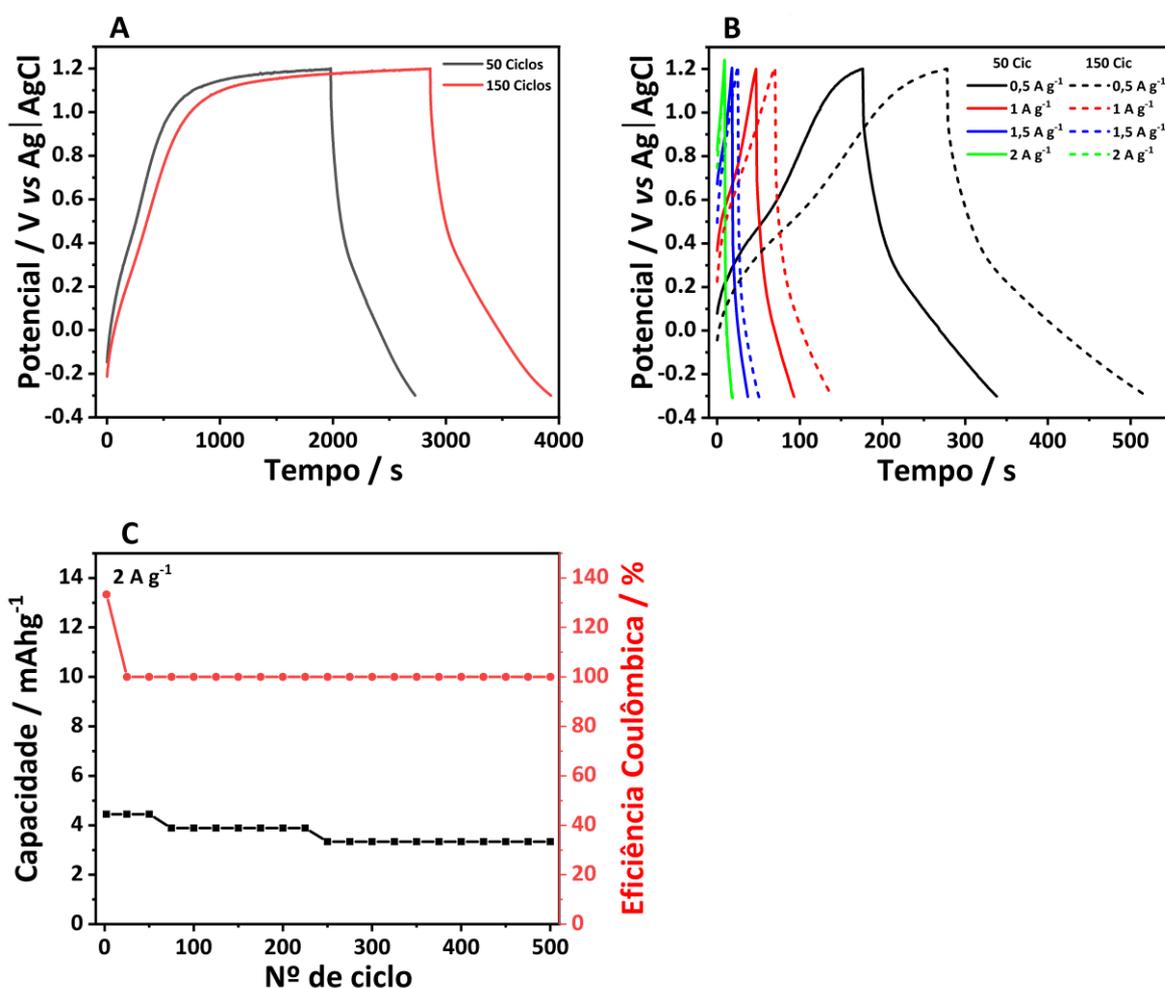
#### 4.5. Medidas de Carga e Descarga

Medidas de carga e descarga (GCD – do inglês, *Galvanostatic Charge/Discharge*) foram realizadas para avaliar o comportamento dos eletrodos com 50 e 150 ciclos de eletrodeposição. Levando em consideração os dados obtidos no tópico anterior, o eletrólito utilizado nas medidas de CD foi NaCl, em um sistema de 3 eletrodos. A massa média dos eletrodos foi de 1 mg (apresentando uma variação de  $\pm 0,1$  mg), sendo este valor utilizado para os cálculos de capacidade específica.

Foram realizadas medidas variando as densidades de corrente (0,2, 1,0, 1,5 e 2 A  $g^{-1}$ ) para avaliar a variação das capacidades entre os eletrodos. A Figura 23 (A) apresenta a curva de CD a 0,2 A  $g^{-1}$  para os eletrodos rGO/PANI/NiHCF50 e rGO/PANI/NiHCF150. Em relação à descarga dos eletrodos, o eletrodo rGO/PANI/NiHCF50 apresentou um menor tempo de descarga em relação ao eletrodo rGO/PANI/NiHCF150, atingindo valores de capacidade específica de 41,4 e

59,4 mAh g<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo Wessells (WESSELLS *et al.*, 2011a), o NiHCF possui uma capacidade específica teórica próxima a 60 mAh g<sup>-1</sup> e este valor pode variar em 10% ou mais, dependendo do número de águas zeolíticas e defeitos da rede cristalina.

Na Figura 23 B foram plotadas as curvas variando as densidades de corrente comparando os dois eletrodos. Neste caso, as curvas com densidade de 0,2 A g<sup>-1</sup> foram omitidas para melhor visualização dos dados. Comparando as curvas, nota-se um melhor desempenho para o eletrodo rGO/PANI/NiHCF150, com 150 ciclos de eletrodeposição, demonstrando valores de capacidade específica de 33,5, 18,9, 10,1 e 5 mAh g<sup>-1</sup>, para as densidades 0,5, 1, 1,5 e 2 A g<sup>-1</sup>, respectivamente, contra 22,4, 12,5, 7,5 e 4,4 mAh g<sup>-1</sup> do eletrodo rGO/PANI/NiHCF50, para as mesmas densidades de corrente.



**Figura 23:** Curvas de CD dos eletrodos rGO/PANI/NiHCF50 e rGO/PANI/NiHCF150 – (A) comparação dos perfis utilizando densidade de corrente de 0,2 A g<sup>-1</sup>; (B) diferentes densidades de corrente: 0,5, 1, 1,5 e 2 A g<sup>-1</sup>; (C) Curva de estabilidade do eletrodo rGO/PANI/NiHCF150, 500 ciclos de carga e descarga; (D) Capacidade Específica e Eficiência Coulômbica em função do número de ciclo do eletrodo rGO/PANI/NiHCF150. Medidas realizadas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Foram realizados 500 ciclos de carga e descarga, em densidade de corrente de  $2 \text{ A g}^{-1}$ , como medidas de estabilidade dos eletrodos. A Figura 23 (C) apresenta a capacidade específica e eficiência coulômbica desta curva para o eletrodo com 150 ciclos de eletrodeposição.

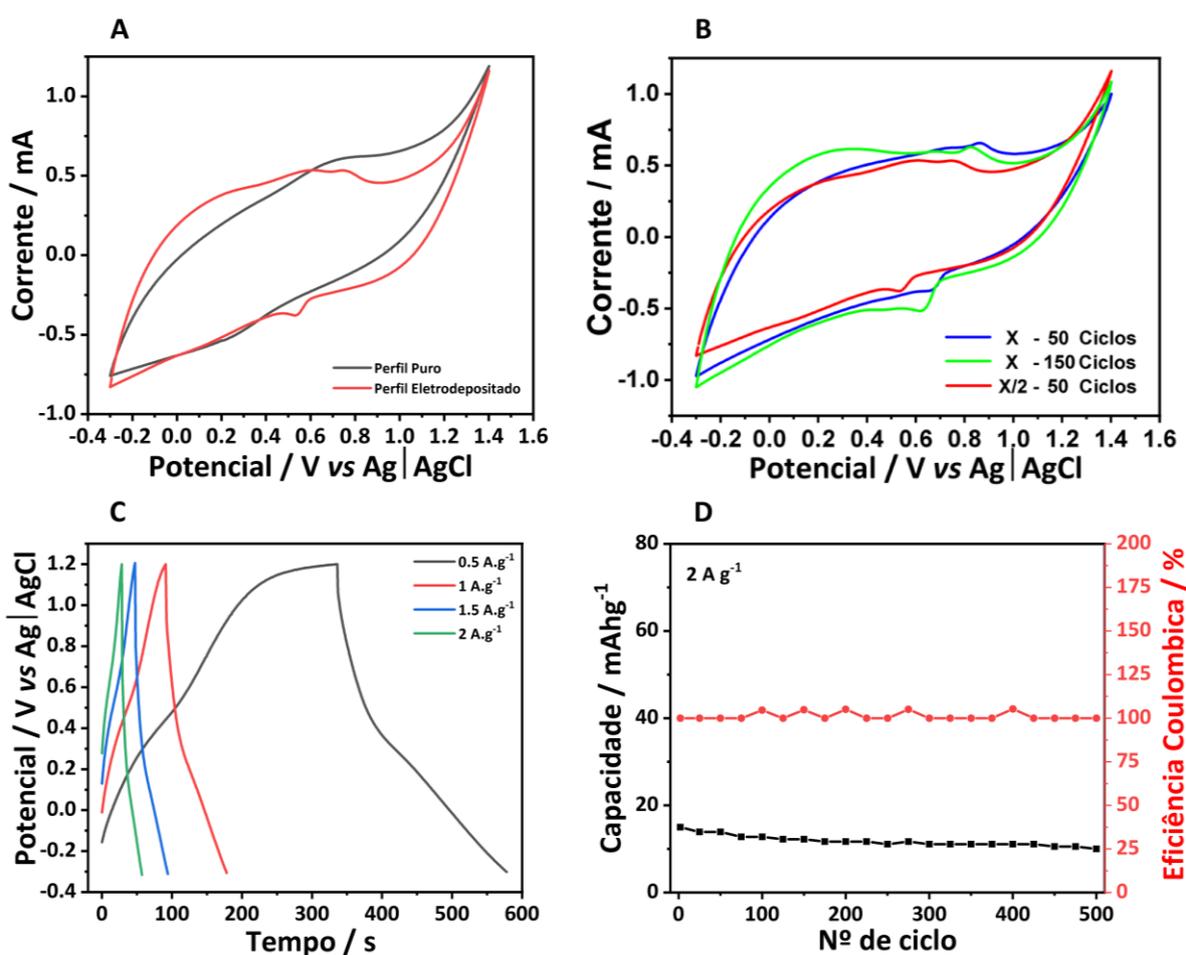
As curvas obtidas demonstraram relativamente baixos valores de capacidade para densidades de correntes mais altas, indicando que o transporte de massa do eletrodo é controlado por difusão. Em densidades de corrente altas, o processo acontece com uma cinética rápida, impedindo que os íons intercalem-se em todos os sítios disponíveis do material.

Valores próximos ao teórico (ainda assim, mais baixos) a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , o perfil das curvas não se apresenta característico de um tipo-bateria, com a ausência de platôs. Esta característica pode estar relacionada à baixa quantidade de NiHCF depositado no material comparado aos outros componentes do eletrodo. Como observado anteriormente, a diferença morfológica entre os eletrodos de 50 e 150 ciclos de eletrodeposição, é distribuição e tamanho de estruturas. Este dado segue na mesma direção dos dados obtidos por You e colaboradores (YOU *et al.*, 2014). Apesar da baixa capacidade, a eficiência coulômbica se mantém em 100% dos valores iniciais após 500 ciclos de carga e descarga.

#### **4.6. Contribuição da espessura dos filmes**

Uma maneira de aumentar a contribuição do NiHCF que decora a superfície dos filmes autossuportados é aumentando sua quantidade relativa à massa total do eletrodo. Para isso, preparados filmes reduzindo pela metade a espessura dos primeiros durante o processo de síntese, com valores de massa próximo a 0,5 mg, nomeado X/2\_rGO/PANI/NiHCF50. Na Figura 24 A, são apresentados os perfis voltamétricos do eletrodo antes e após a eletrodeposição com 50 ciclos. Comparando o perfil do eletrodo puro da Figura 24 A, com o perfil do eletrodo puro da Figura 14 B, nota-se um comportamento bastante similar, apenas com as conversões da PANI, e cargas bastante próximas. Para os perfis eletrodepositados (Figura 24 B) de ambos os eletrodos com 50 ciclos, as cargas dos eletrodos continuam bastante similares após a eletrodeposição, sendo um indício de que há uma maior quantidade de NiHCF eletrodepositado em relação a quantidade de filme no eletrodo mais fino. Foi observado também o deslocamento do  $E_p$  para menores valores no eletrodo mais fino, indicando uma menor energia necessária para acontecer as conversões de espécies do NiHCF.

Em relação às curvas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente (Figura 24 C), observou-se maiores tempos de descarga para o eletrodo mais fino, e conseqüentemente, maiores valores de capacidade, sendo eles 88,9, 55,8, 39,8, 31,9 e 25,9 mAh g<sup>-1</sup>, em densidades de corrente de 0,2, 0,5, 1, 1,5 e 2 A g<sup>-1</sup>, respectivamente. O fato da capacidade obtida em 0,2 A g<sup>-1</sup> apresentar um valor maior que o valor teórico demonstra uma contribuição da PANI (146 mAh g<sup>-1</sup>) (FLEISCHMANN *et al.*, 2020) durante os processos de carga e descarga. A curva de 0,2 A g<sup>-1</sup> foi omitida para melhor visualização dos resultados (seu tempo de descarga foi de 960 segundos).

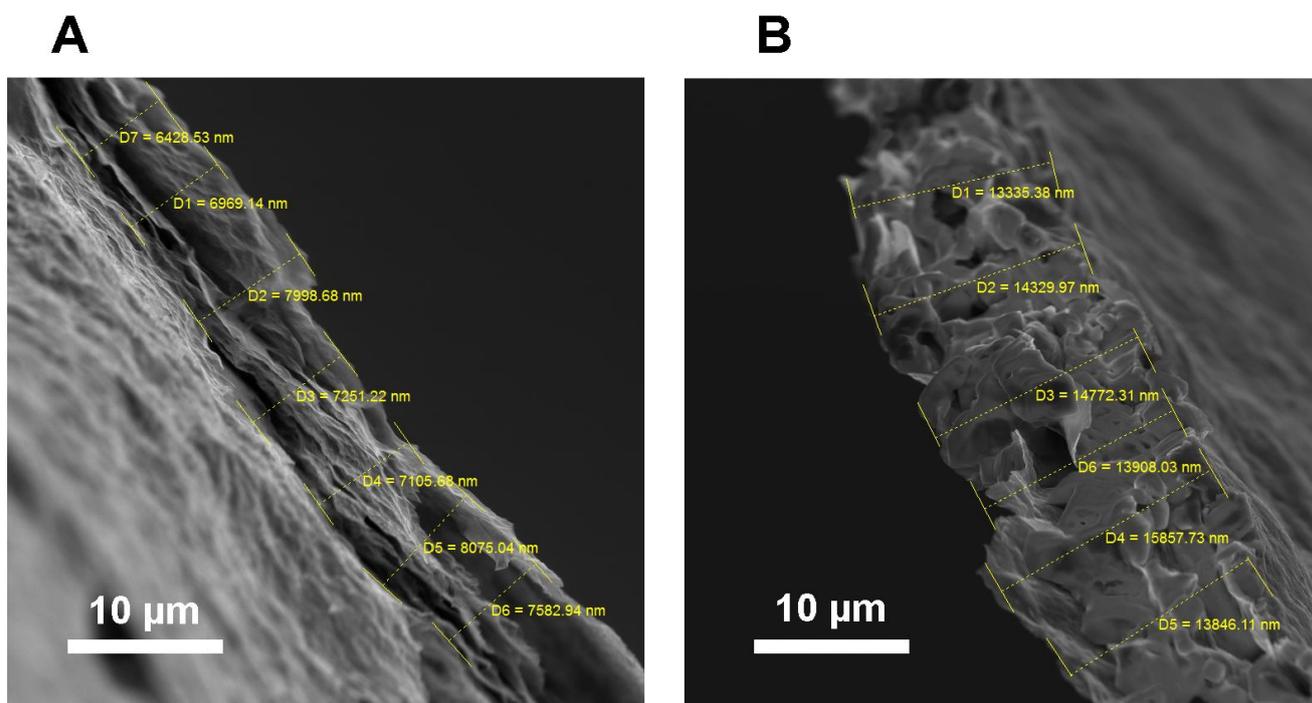


**Figura 24:** (A) – Perfis voltamétricos do eletrodo X/2\_rGO/PANI/NiHCF50, antes (preto) e após (vermelho) os 50 ciclos de eletrodeposição; (B) – Comparação dos perfis voltamétricos dos eletrodos preparados; (C) Curvas CD em diferentes densidades de corrente; (D) Capacidade específica e Eficiência coulômbica em função do número de ciclo. Medidas realizadas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Na densidade de corrente utilizada (2 A g<sup>-1</sup>), foram obtidos maiores valores de capacidade em relação ao eletrodo de maior espessura (15 mAh g<sup>-1</sup>, para o segundo ciclo de descarga), contudo, após 500 ciclos de estabilidade, o valor decaiu para 10

$\text{mAh g}^{-1}$ , com uma retenção na capacidade de 67% e bons valores de eficiência coulômbica (Figura 24 D). Comparando os eletrodos, é observado um maior valor de capacidade para o eletrodo com metade da espessura do eletrodo original ( $10 \text{ mAh g}^{-1}$ ) em relação ao eletrodo com 150 ciclos de eletrodeposição ( $3,3 \text{ mAh g}^{-1}$ ), indicando que a razão NiHCF pela massa do filme, é significativa para aumentar a capacidade no armazenamento de energia.

Para comprovar a diferença na espessura, foram realizadas imagens de MEV da seção transversal dos filmes  $X/2\_r\text{GO}/\text{PANI}/\text{Ni}(\text{OAc})_2$  e  $r\text{GO}/\text{PANI}/\text{Ni}(\text{OAc})_2$ , antes do processo de eletrodeposição (Figura 25). Foi calculado a média e o desvio padrão da espessura de diferentes regiões de cada filme (Tabela 2):



**Figura 25:** Seção transversal dos filmes (A)  $X/2\_r\text{GO}/\text{PANI}/\text{Ni}(\text{OAc})_2$  e (b)  $r\text{GO}/\text{PANI}/\text{Ni}(\text{OAc})_2$ .

**Tabela 2:** Valores de média e desvio padrão de espessuras dos filmes.

<b>Filme</b>	<b>Média ± desvio padrão (µm)</b>
X/2_rGO/PANI/Ni(OAc) <sub>2</sub>	6,28 ± 1,27
rGO/PANI/Ni(OAc) <sub>2</sub>	17,22 ± 6,26

\*Quantidade de pontos para o cálculo da média = 31.

Portanto, foi observado que a diminuição da espessura do filme influencia positivamente na capacidade específica do material, uma vez que além de diminuir a massa total do eletrodo, aumenta a razão NiHCF/filme, e conseqüentemente, sua contribuição no armazenamento de energia.

## 5. Conclusões

Filmes compósitos autossuportados de rGO/PANI/NiHCF foram preparados a partir de uma metodologia simples de três etapas, que inclui o preparo do gel, redução do filme e eletrodeposição do NiHCF. Esta metodologia permitiu o preparo de um eletrodo que compreende o material eletroativo e o coletor de corrente.

A presença do níquel no eletrodo a partir da metodologia empregada resultou em um aumento da interação NiHCF/eletrodo, após a eletrodeposição. Foi observado que um controle na eletrodeposição a partir do número de ciclos influenciou a morfologia e a resposta eletroquímica do material eletrodepositado. Foi constatado que uma maior massa de NiHCF em relação a massa de eletrodo aumenta a capacidade do material. Além disso, a espessura do filme influenciou diretamente na capacidade específica do eletrodo, pois aumenta a razão NiHCF/eletrodo.

A utilização da técnica *Doctor's blade* possibilitou a formação do filme e o controle de sua espessura, que conseqüentemente, influenciou o comportamento eletroquímico do material.

Em termos de aplicações práticas, o eletrodo se demonstra promissor, pois compreende dois materiais em um, o coletor de corrente e o material eletroativo, além de utilizar Na<sup>+</sup> como eletrólito, em meio aquoso. Esta característica é um diferencial dos materiais de baterias convencionais, pois reduz a massa total do produto final, importante para diversas aplicações, e utiliza eletrólito de menor custo, mais seguro e menos agressivo ao meio ambiente.

## 6. Referências

AGUILÀ, D.; PRADO, Y.; KOUMOUSI, E. S.; MATHONIERE, C.; CLÉRAC, R. Switchable Fe/Co Prussian blue networks and molecular analogues. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 203–224, 2016.

ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M.; MASTERS, J. G.; MACDIARMID, A. G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, n. 1, p. 19–22, 2000.

ALESSIA, A.; ALESSANDRO, B.; MARIA, V.-G.; CARLOS, V.-A.; FRANCESCA, B. Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 300, p. 126954, 2021.

AL-HAIDARY, Q. N.; AL-MOKARAM, A. M.; HUSSEIN, F. M.; ISMAIL, A. H. Development of polyaniline for sensor applications: A review. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1853, n. 1, p. 012062, 2021.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010.

ARMAND, M.; TARASCON, J.-M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652–657, 2008.

BÁCSKAI, J.; MARTINUSZ, K.; CZIRÓK, E.; INZELT, G.; KULESZA, P. J.; MALIK, M. A. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 2, p. 241–248, 1995.

BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 112, 2020.

BHATTACHARYA, A.; DE, A. Conducting composites of polypyrrole and polyaniline a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 141–181, 1996.

BIRKL, C. R.; ROBERTS, M. R.; MCTURK, E.; BRUCE, P. G.; HOWEY, D. A. Degradation diagnostics for lithium ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 341, p. 373–386, 2017.

CHABOT, V.; HIGGINS, D.; YU, A.; XIAO, X.; CHEN, Z.; ZHANG, J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1564, 2014.

CHEN, L.; SHAO, H.; ZHOU, X.; LIU, G.; JIANG, J.; LIU, Z. Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 11982, 2016.

CHENG, H.; SHAPTER, J. G.; LI, Y.; GAO, G. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 451–468, 2021.

CHIANG, C. K.; DRUY, M. A.; GAU, S. C.; HEEGER, A. J.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; PARK, Y. W.; SHIRAKAWA, H. Synthesis of highly conducting

- films of derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 3, p. 1013–1015, 1978.
- CIEZ, R. E.; WHITACRE, J. F. The cost of lithium is unlikely to upend the price of Li-ion storage systems. **Journal of Power Sources**, v. 320, p. 310–313, 2016.
- COCHET, M.; LOUARN, G.; QUILLARD, S.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 12, p. 1041–1049, 2000.
- DAI, X.; WAN, F.; ZHANG, L.; CAO, H.; NIU, Z. Freestanding graphene/VO<sub>2</sub> composite films for highly stable aqueous Zn-ion batteries with superior rate performance. **Energy Storage Materials**, v. 17, p. 143–150, 2019.
- 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, 2003.
- DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. Multiple-Color Electrochromism from Layer-by-Layer-Assembled Polyaniline/Prussian Blue Nanocomposite Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4799–4805, 2004.
- DING, Y.; GU, G.; XIA, X.-H. Electrochemical deposition and mechanism investigation of Prussian blue on graphic carbon paste electrode from an acidic ferricyanide solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 553–558, 2008.
- DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751–758, 2010.
- DU, G.; PANG, H. Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries. **Energy Storage Materials**, v. 36, p. 387–408, 2021.
- ESKANDARI, E.; KOSARI, M.; DAVOOD ABADI FARAHANI, M. H.; KHIAMI, N. D.; SAEEDIKHANI, M.; KATAL, R.; ZARINEJAD, M. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes. **Separation and Purification Technology**, v. 231, p. 115901, 2020.
- FARIVAR, F.; LAY YAP, P.; KARUNAGARAN, R. U.; LOSIC, D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. **C**, v. 7, n. 2, p. 41, 2021.
- FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- FLEISCHMANN, S.; MITCHELL, J. B.; WANG, R.; ZHAN, C.; JIANG, D.; PRESSER, V.; AUGUSTYN, V. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 14, p. 6738–6782, 2020.

FRATODDI, I.; VENDITTI, I.; CAMETTI, C.; RUSSO, M. V. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 534–548, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GHENO, G.; DE SOUZA BASSO, N. R.; HÜBLER, R. Polyaniline/Graphite Nanocomposites: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Symposia**, v. 299–300, n. 1, p. 74–80, 2011.

GODA, E. S.; LEE, S.; SOHAIL, M.; YOON, K. R. Prussian blue and its analogues as advanced supercapacitor electrodes. **Journal of Energy Chemistry**, v. 50, p. 206–229, 2020.

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, 2014a.

HUSMANN, S.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. A multi-technique approach towards the mechanistic investigation of the electrodeposition of Prussian blue over carbon nanotubes film. **Electrochimica Acta**, v. 312, p. 380–391, 2019.

JEEVANANDA, T.; SIDDARAMAIAH; LEE, T. S.; LEE, J. H.; SAMIR, O. M.; SOMASHEKAR, R. Polyaniline-multiwalled carbon nanotube composites: Characterization by WAXS and TGA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 1, p. 200–210, 2008.

KARTHICK, R.; CHEN, F. Free-standing graphene paper for energy application: Progress and future scenarios. **Carbon**, v. 150, p. 292–310, 2019.

KAZDA, T.; VANÝSEK, P. The Chalkboard: Lithium Batteries as Electrochemical Sources of Energy. **The Electrochemical Society Interface**, v. 25, n. 3, p. 47, 2016.

KHAN, Ibrahim; SAEED, K.; KHAN, Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019.

KJELDGAARD, S.; DUGULAN, I.; MAMAKHEL, A.; WAGEMAKER, M.; IVERSEN, B. B.; BENTIEN, A. Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 1, p. 201779,

KOOTI, M.; SEDEH, A. N.; GHEISARI, Kh.; FIGUEROLA, A. Synthesis, characterization, and performance of nanocomposites containing reduced graphene oxide, polyaniline, and cobalt ferrite. **Physica B: Condensed Matter**, v. 612, p. 412974, 2021.

KOSTIĆ, R.; MIRIĆ, M.; RADIĆ, T.; RADOVIĆ, M.; GAJIĆ, R.; POPOVIĆ, Z. V. Optical Characterization of Graphene and Highly Oriented Pyrolytic Graphite. **Acta Physica Polonica A**, v. 116, n. 4, p. 718–721, 2009.

KUMAR, N. A.; CHOI, H.-J.; SHIN, Y. R.; CHANG, D. W.; DAI, L.; BAEK, J.-B. Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1715–1723, 2012.

LEE, H. C.; LIU, W.-W.; CHAI, S.-P.; MOHAMED, A. R.; AZIZ, A.; KHE, C.-S.; HIDAYAH, N. M. S.; HASHIM, U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. **RSC Advances**, v. 7, n. 26, p. 15644–15693, 2017.

LEE, H.-W.; PASTA, M.; WANG, R. Y.; RUFFO, R.; CUI, Y. Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrate electrodes. **Faraday Discussions**, v. 176, n. 0, p. 69–81, 2015.

LEE, H.-W.; WANG, R. Y.; PASTA, M.; WOO LEE, S.; LIU, N.; CUI, Y. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 5280, 2014.

LETHEBY, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, n. 0, p. 161–163, 1862.

LI, J.; CHENG, X.; SHASHURIN, A.; KEIDAR, M. Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene. **Graphene**, v. 01, n. 01, p. 1–13, 2012.

LI, W.; HAN, C.; CHENG, G.; CHOU, S.; LIU, H.; DOU, S. Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. **Small**, v. 15, n. 32, p. 1900470, 2019.

LI, D.; HUANG, J.; KANER, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 135–145, 2009.

LOSIC, D.; FARIVAR, F.; YAP, P. L.; KARAMI, A. Accounting Carbonaceous Counterfeits in Graphene Materials Using the Thermogravimetric Analysis (TGA) Approach. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 34, p. 11859–11867, 2021.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, Celebrating the year 2000 Nobel prize in Chemistry for the discovery and development of conducting polymers, p. 11–22, 2001.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, n. 0, p. 317–332, 1989.

MANTHIRAM, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1550, 2020.

MARTINS, V. H. N.; SIQUEIRA, N. M. S.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; SOUZA, V. H. R. Ternary Nanocomposites of Reduced Graphene Oxide, Polyaniline, and Iron Oxide Applied for Energy Storage. **ACS Applied Nano Materials**, p. acsanm.1c01036, 2021.

MATOS-PERALTA, Y.; ANTUCH, M. Review—Prussian Blue and Its Analogs as Appealing Materials for Electrochemical Sensing and Biosensing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037510, 2020.

MATTOS, I. L. de; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 200–205, 2001.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 37, p. 1639–1645, 2014.

MOHAN, V. B.; LAU, K.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 2018.

NAGAOKA, D. A.; GRASSESCHI, D.; DOMINGUES, S. H. Can reduced graphene oxide look like few-layer pristine graphene?. **Diamond and Related Materials**, v. 120, p. 108616, 2021.

NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886, 1978.

NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G. Nickel hexacyanoferrate/graphene thin film: a candidate for the cathode in aqueous metal-ion batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 23, 2022.

NONAKA, L. H.; ALMEIDA, T. S. D.; AQUINO, C. B.; DOMINGUES, S. H.; V. SALVATIERRA, R.; SOUZA, V. H. R. Crumpled Graphene Decorated with Manganese Ferrite Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing and Electrochemical Supercapacitors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 5, p. 4859–4869, 2020.

NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3980–3986, 2009.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, n. 3, p. 779–789, 1991.

QIU, S.; XU, Y.; WU, X.; JI, X. Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, p. 242–262, 2022.

RACCICHINI, R.; VARZI, A.; PASSERINI, S.; SCROSATI, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. **Nature Materials**, v. 14, n. 3, p. 271–279, 2015.

RAJI, A.-R. O.; VILLEGAS SALVATIERRA, R.; KIM, N. D.; FAN, X.; LI, Y.; SILVA, G. A. L.; SHA, J.; TOUR, J. M. Lithium Batteries with Nearly Maximum Metal Storage. **ACS Nano**, v. 11, n. 6, p. 6362–6369, 2017.

REHMAN, R.; PENG, J.; YI, H.; SHEN, Y.; YIN, J.; LI, C.; FANG, C.; LI, Q.; HAN, J. Highly crystalline nickel hexacyanoferrate as a long-life cathode material for sodium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 10, n. 45, p. 27033–27041, 2020.

ROSSI, T. S.; TENÓRIO, L. N.; GUEDES-SOBRINHO, D.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Influence of electrosynthesis methods in the electrocatalytical and morphological properties of cobalt and nickel hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, v. 361, p. 137021, 2020.

ROZLÍVKOVÁ, Z.; TRCHOVÁ, M.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; ŠPÍRKOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Structure and stability of thin polyaniline films deposited in situ on silicon and gold during precipitation and dispersion polymerization of aniline hydrochloride. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5933–5941, 2011.

SALVATIERRA, R. V.; MOURA, L. G.; OLIVEIRA, M. M.; PIMENTA, M. A.; ZARBIN, A. J. G. Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 8, p. 1094–1100, 2012.

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

SALVATIERRA, R. V.; SOUZA, V. H. R.; MATOS, C. F.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p. 924–932, 2015.

SCHOLZ, F.; DOSTAL, A. The Formal Potentials of Solid Metal Hexacyanometalates. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 23–24, p. 2685–2687, 1996.

SILVA FILHO, J. C.; VENANCIO, E. C.; SILVA, S. C.; TAKIISHI, H.; MARTINEZ, L. G.; ANTUNES, R. A. A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 8, p. 1450, 2020.

SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.

STEEN, W. A.; JEERAGE, K. M.; SCHWARTZ, D. T. Raman Spectroscopy of Redox Activity in Cathodically Electrodeposited Nickel Hexacyanoferrate Thin Films. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 8, p. 1021–1029, 2002.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.

SUN, N.; GUAN, Y.; LIU, Y.-T.; ZHU, Q.; SHEN, J.; LIU, H.; ZHOU, S.; XU, B. Facile synthesis of free-standing, flexible hard carbon anode for high-performance sodium ion batteries using graphene as a multi-functional binder. **Carbon**, v. 137, p. 475–483, 2018.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2010. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Acesso em: 5 nov. 2021.

TRCHOVÁ, M.; MORÁVKOVÁ, Z.; BLÁHA, M.; STEJSKAL, J. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 122, ELECTROCHEMISTRY OF ELECTROACTIVE MATERIALS, p. 28–38, 2014.

TUNG, V. C.; KIM, J.; COTE, L. J.; HUANG, J. Sticky Interconnect for Solution-Processed Tandem Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 24, p. 9262–9265, 2011.

VIEIRA, T. A.; SOUZA, J. R.; GIMENES, D. T.; MUNOZ, R. A. A.; NOSSOL, E. Tuning electrochemical and morphological properties of Prussian blue/carbon nanotubes films through scan rate in cyclic voltammetry. **Solid State Ionics**, v. 338, p. 5–11, 2019.

WAN, M.; TANG, Y.; WANG, L.; XIANG, X.; LI, X.; CHEN, K.; XUE, L.; ZHANG, W.; HUANG, Y. Core-shell hexacyanoferrate for superior Na-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 329, p. 290–296, 2016.

WANG, Q.; DONG, Z.; LI, R.; WANG, L. Renewable energy and economic growth: New insight from country risks. **Energy**, v. 238, p. 122018, 2022.

WANG, B.; HAN, Y.; WANG, X.; BAHLOWANE, N.; PAN, H.; YAN, M.; JIANG, Y. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. **iScience**, v. 3, p. 110–133, 2018.

WANG, X.; LIU, D.; DENG, J.; DUAN, X.; GUO, J.; LIU, P. Improving cyclic stability of polyaniline by thermal crosslinking as electrode material for supercapacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 78545–78552, 2015.

WANG, Z.; SHI, G.; XIA, J.; XIA, Y.; ZHANG, F.; XIA, Lin; SONG, D.; LIU, J.; LI, Y.; XIA, Linhua; BRITO, M. E. Facile preparation of a Pt/Prussian blue/graphene composite and its application as an enhanced catalyst for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 245–252, 2014.

WANG, L.; SONG, J.; QIAO, R.; WRAY, L. A.; HOSSAIN, M. A.; CHUANG, Y.-D.; YANG, W.; LU, Y.; EVANS, D.; LEE, J.-J.; VAIL, S.; ZHAO, X.; NISHIJIMA, M.; KAKIMOTO, S.; GOODENOUGH, J. B. Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2548–2554, 2015.

WARE, M. Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 5, p. 612, 2008.

WESSELLS, C. D.; PEDDADA, S. V.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5421–5425, 2011a.

WESSELLS, C. D.; PEDDADA, S. V.; MCDOWELL, M. T.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98, 2011b.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, 2004.

WU, X.; SHAO, M.; WU, C.; QIAN, J.; CAO, Y.; AI, X.; YANG, H. Low Defect FeFe(CN)<sub>6</sub> Framework as Stable Host Material for High Performance Li-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 36, p. 23706–23712, 2016.

WU, W.; WANG, B.; SEGEV-BAR, M.; DOU, W.; NIU, F.; HOREV, Y. D.; DENG, Y.; PLOTKIN, M.; HUYNH, T.-P.; JERIES, R.; ZHU, H.; GARAA, A.; BADARNEH, S.; CHEN, L.; DU, M.; HU, W.; HAICK, H. Free-Standing and Eco-Friendly Polyaniline Thin Films for Multifunctional Sensing of Physical and Chemical Stimuli. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 40, p. 1703147, 2017.

YANG, C.; WANG, C.-H.; WU, J.-S.; XIA, X. Mechanism investigation of Prussian blue electrochemically deposited from a solution containing single component of ferricyanide. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 19, p. 4019–4023, 2006.

YANG, Z.; ZHANG, J.; KINTNER-MEYER, M. C. W.; LU, X.; CHOI, D.; LEMMON, J. P.; LIU, J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3577–3613, 2011.

YOU, Y.; WU, X.-L.; YIN, Y.-X.; GUO, Y.-G. A zero-strain insertion cathode material of nickel ferricyanide for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 45, p. 14061–14065, 2013.

YOU, Y.; WU, X.-L.; YIN, Y.-X.; GUO, Y.-G. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1643–1647, 2014.

YU, S.; LI, Y.; LU, Y.; XU, B.; WANG, Q.; YAN, M.; JIANG, Y. A promising cathode material of sodium iron–nickel hexacyanoferrate for sodium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 45–49, 2015.

YUSUF, M.; KUMAR, M.; KHAN, M. A.; SILLANPÄÄ, M.; ARAFAT, H. A review on exfoliation, characterization, environmental and energy applications of graphene and graphene-based composites. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 102036, 2019.

ZENG, F.; QIN, Z.; LIANG, B.; LI, T.; LIU, N.; ZHU, M. Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 512–519, 2015.

ZHANG, M.; HALDER, A.; HOU, C.; ULSTRUP, J.; CHI, Q. Free-standing and flexible graphene papers as disposable non-enzymatic electrochemical sensors. **Bioelectrochemistry**, v. 109, p. 87–94, 2016.

ZHANG, Yuefang; LIU, Jia; ZHANG, Yahong; LIU, Jin; DUAN, Y. Facile synthesis of hierarchical nanocomposites of aligned polyaniline nanorods on reduced graphene oxide nanosheets for microwave absorbing materials. **RSC Advances**, v. 7, n. 85, p. 54031–54038, 2017.

ZHOU, A.; CHENG, W.; WANG, W.; ZHAO, Q.; XIE, J.; ZHANG, W.; GAO, H.; XUE, L.; LI, J. Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 2, p. 2000943, 2020.

ZIAEI, S. M. The impacts of household social benefits, public expenditure on labour markets, and household financial assets on the renewable energy sector. **Renewable Energy**, v. 181, p. 51–58, 2022.