



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

***DESIGN E APLICAÇÃO DE FILMES FINOS ENVOLVENDO
CRUMPLED GRAPHENE E AZUL DA PRÚSSIA***

Vitor Hugo Neto Martins

2024



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

“*Design e aplicação de filmes finos envolvendo crumpled graphene e azul da Prússia*”

Documento apresentado ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados (PPGQ-UFGD) para obtenção do Título de Mestre em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica.

Vitor Hugo Neto Martins

Candidato ao Título de Mestre

Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza

Orientador

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Coorientador

Dourados
2024

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: "**Design e aplicação de filmes finos envolvendo *crumpled graphene* e azul da Prússia**", de autoria de Vitor Hugo Neto Martins, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Documento assinado digitalmente
 **VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA**
Data: 12/03/2024 11:00:46-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **TIAGO ANDRE DENCK COLMAN**
Data: 12/03/2024 11:13:45-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

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



Prof. Dr. Rodrigo Villegas Salvatierra
Membro Examinador (Zeta-Energy)

Dourados/MS, 07 de março de 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M386d	<p>Martins Neto, Victor Hugo. Design e aplicação de filmes envolvendo crumpled graphene e azul da Prússia. / Victor Hugo Martins Neto. – Dourados, MS : UFGD, 2023.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Victo Hugo Rodrigues de Souza. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Crumpled graphene. 2. Nanopartícula de azul da Prússia. 3. Compósito. 4. Filmes interfaciais. 5. Bateria. I. Título.</p>
-------	---

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

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

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família
(Oscar – *in memoriam*, Maria, Viviane, José Augusto, Jonas, Vinícius)
Pelo apoio, amor e carinho,
Vocês são fundamentais para a minha existência!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza por todos esses anos trabalhando juntos. Por sua orientação científica e pela amizade. Obrigado por sua integridade e pela oportunidade de fazer parte do time GDAM. A você, meus sinceros agradecimentos!

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin pela coorientação científica e apoio para com esta pesquisa. Obrigado pela oportunidade e hospitalidade durante o período em que estive na casa do GQM!

Aos membros da banca, Prof. Dr. Tiago André Denck Colman e Dr. Rodrigo Villegas Salvatierra, por aceitarem o convite para participação da minha banca de qualificação e de defesa. Obrigado pelas contribuições de vocês.

À minha família, em especial minha mãe Maria e meu pai Oscar (in memoriam), meus irmãos Viviane e Vinícius, meu sobrinho José Augusto e meu cunhado Jonas. A nossa grande família, atípica como é, não poderia ser diferente! Somos um grandioso time, o meu favorito. Vocês inspiram coragem! Sou grato por estar ligado a vocês!

Ao Cristian Romero, por mostrar que irmandade vai além do fator genético. Sou grato por ter você como família!

Aos amigos que o GDAM me deu. Larissa (Lari, Japonesa ou simplesmente Japa), Nicolás (Nico), Luís Gustavo (rei do bolo de cenoura), João Paulo. À Profa Monize Martins e ao Prof Daniel Gonçalves, pelos ensinamentos de eletroquímica. Obrigado pelos trabalhos que desenvolvemos juntos durante esse período. Vocês contribuíram muito ao longo desses anos com todas as nossas discussões científicas e momentos descontraídos dentro do laboratório.

Aos professores e companheiros do PPGQ-UFGD, que de alguma forma participaram desta caminhada.

Aos amigos/irmãos Mario Victor e Carlinhos, por toda a parceria que transcende do apartamento 401, do bloco III.

Ao Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (GQM) e aos companheiros que por lá estão.

À Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia e a Universidade Federal da Grande Dourados, FACET-UFGD, pela contribuição na minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT Nanocarbono).

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Nanomateriais para Vida (INCT NanoVida).

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- PY** - Amarelo da Prússia (do inglês, *Prussian yellow*)
PB - Azul da Prússia (do inglês, *Prussian blue*)
PW - Branco da Prússia (do inglês, *Prussian white*)
 β -FeOOH - β -oxihidróxido de ferro III
CD - Carga/Descarga
CDCE - Capacitores de dupla camada elétrica
CE - Contra eletrodo
CG - Grafeno amassado (do inglês, *crumpled graphene*)
CG/Fe - *Crumpled graphene* decorado com oxihidróxido de Ferro
DRX - Difractometria de raios X
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
ER - Eletrodo de Referência
ET - Eletrodo de trabalho
GO - Óxido de grafeno (do inglês, *graphene oxide*)
HMC - Hexacianometalatos
ITO - Óxido de estanho dopado com índio (do inglês, *indium-doped tin oxide*)
KIB's – Baterias de íon-Potássio (do inglês, *Potassium-ion batteries*)
LIB's – Baterias de íon-Lítio (do inglês, *lithium-ion batteries*)
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
NPs - Nanopartículas
rGO - Óxido de grafeno reduzido (do inglês, *reduced graphene oxide*)
SE - Elétrons secundários
SIB's – Baterias de íon-Sódio (do inglês- *Sodium-ion Batteries*)
TGA - Análise termogravimétrica
GB - Verde de Berlim (do Inglês, *Berlin green*)
VC - Voltametria cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do transporte iônico entre eletrodos de diferentes materiais aplicados em (a,c) supercapacitores e (b,d) baterias. Fonte: modificado pelo autor de ^[19]	19
Figura 2. Ilustração de funcionamento de uma bateria secundária a partir do movimento dos portadores de carga durante (a) o ciclo de carga e (b) o ciclo de descarga do dispositivo. Fonte: modificado pelo autor de ^[24]	22
Figura 3. Ilustração da estrutura clássica do azul da prússia em (a) destaque para a intercalação de cátions nos sítios intersticiais do PB em (b). Fonte: modificado pelo autor de ^[34]	24
Figura 4. Gráfico indicador do crescimento do número de publicações na área de nanomateriais, especificamente com os temas nanocompósitos, grafeno, óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Fonte: modificado pelo autor de ^[40]	26
Figura 5. Representação da mudança morfológica de uma folha de GO transformada em CG. Fonte: autor.....	27
Figura 6. Imagens de MEV das amostras de <i>crumpled graphene</i> produzidas a partir de dispersões com diferentes concentrações de GO (a), da esquerda para direita, 0,2 mg mL ⁻¹ , 1 mg mL ⁻¹ e 5 mg mL ⁻¹ . Histograma da distribuição de tamanhos dos diferentes CG sintetizados (b). Imagens de MEV dos nanocompósitos baseados em CG decorados com nanopartículas de MnFe ₂ O ₄ (c). Fonte: modificado pelo autor ^{[50][49]}	29
Esquema 1. Esquema de síntese do compósito entre <i>crumpled graphene</i> e β -FeOOH (CG/Fe). Fonte: autor.....	34
Esquema 2. Esquema de preparo dos filmes de <i>crumpled graphene</i> (CG/Fe) em substrato de vidro recoberto com ITO, via método interfacial líquido-líquido. Fonte: autor.....	35
Esquema 3. Deposição de nanocubos de azul da prússia em filmes interfaciais de CG/Fe. Fonte: autor.....	36

Esquema 4. Esquema de construção do dispositivo utilizando filme da amostra AP15_3C como cátodo, filme de 3 camadas da amostra CG/Fe_1:1 como ânodo. Fonte: autor.....	37
Figura 7. Difratoograma (a) e curvas de TGA da amostra de grafite - nacional de grafite Ltda- (b) e da amostra de GrO sintetizada (c). Fonte: autor.....	42
Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do <i>crumpled graphene</i> puro (a,b), do compósito CG/Fe 1:1 (c,d) e do compósito CG/Fe 1:3 (e,f). Fonte: autor.	44
Figura 9. Mapeamento elemental da amostra de CG decorada com espécies de ferro CG/Fe 1:1 (a), CG/Fe 1:3 (b) e imagem de met de campo claro (c) e campo escuro (d) da amostra CG/Fe 1:1. Fonte: autor.....	46
Figura 10. Curvas de TGA e DT para amostras de <i>crumpled graphene</i> puro (a) amostra CG/Fe 1:1 (b), CG/Fe 1:3 (c) e difratograma para amostra CG/Fe 1:1 (d). Fonte: autor.	47
Figura 11. Fotografias digitais para os diferentes eletrodos produzidos. Fonte: autor.....	49
Figura 12. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹ , eletrólito KCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₃ (Fe(CN) ₆] 0,1 mmol L ⁻¹ , para o eletrodo de <i>crumpled</i> puro (a), e modificação dos eletrodos de CG com (b) 2 ciclos, (c) 5 ciclos, (d) 10 ciclos, (e) 25 ciclos e (f) 50 ciclos voltamétricos. Fonte: autor.....	52
Figura 13. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados e para o filme de CG/Fe e CG puro previamente à eletrodeposição (a) em uma taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹ , eletrólito KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Curva de intensidade de corrente de pico para os voltamogramas de eletrodeposição (b) fonte: autor..	53
Figura 14. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: autor.	55
Figura 15. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: autor.	56
Figura 16. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: autor.	58

Figura 17. Histograma do tamanho médio de nanopartícula de PB sobre o filme de CG para as amostras AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: autor.	60
Esquema 5. Esquema representativo da eletrodeposição de PB sobre filmes finos de <i>crumpled graphene</i> decorados com espécies de ferro. Fonte: autor..	61
Figura 18. Voltamograma cíclico de eletrodeposição, taxa de velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ , eletrólito KCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1 mmol L ⁻¹ , para o eletrodo CG/Fe 1:3 com 150 ciclos (a), curva de intensidade de corrente de pico para o par redox entre 0,6 e 0,9 V, e voltamogramas de eletrodeposição de 10 ciclos (c) e 100 ciclos (d). Fonte: autor.	62
Figura 19. Imagens de MEV para o filme de CG/Fe 1:3 (a), amostra 1:3_AP10 (b), 1:3_AP100 (c), 1:3_AP150 (d). Fonte: autor.	64
Figura 20. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados e para o filme de CG/Fe e CG puro previamente à eletrodeposição (a) em uma taxa de varredura de 50 mVs ⁻¹ , eletrólito KCl 0,1 mol L ⁻¹ . (b) fotografias digitais dos filmes (i) CG/Fe 1:3, (ii) 1:3_AP10, (iii) 1:3_AP100 e (iv) 1:3_AP150.	65
Figura 21. Difratoograma dos filmes finos das amostras CG/Fe (linha preta), AP_5 (linha azul) e AP_10 (linha verde) em (a). Espectros raman das amostras de filmes apresentados em (b). Fonte: autor.	66
Figura 22. Curva de intensidade relativa de pico catódico entre 50° e o 1° ciclos voltamétricos, centrado entre -0,1 e 0,2 V, em varredura à 50 mV s ⁻¹ , em solução KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes pH (a). Voltamograma cíclico referente à 49 varreduras (2° ao 50° ciclo juntos) do estudo de estabilidade do filme decorado com ap (compósito ap_10) KCl 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0. Fonte: autor.	68
Figura 23. Voltamogramas cíclicos referente à 24 varreduras (2° ao 25° ciclo juntos) do estudo de estabilidade do filme decorado com AP (compósito ap_10) em (a) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ e (b) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ , ambos em pH 5. Fonte: autor. .	69
figura 24. Espectros UV-Vis coletados durante a espectroeletroquímica em diferentes potenciais para a amostra (a) AP_5, (b) AP_10, (c) AP_25 e (d) AP_50. Ambas em eletrólito KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Fonte: autor.	70

Figura 25. Perfis de carga e descarga para o filme da amostra CG/Fe 1:1 (a) e compósitos após a eletrodeposição de azul da prússia (b) em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Perfis de carga e descarga para o compósito AP_10 em diferentes taxas de densidade de corrente, em KCl 0,1 mol L ⁻¹ em (c). Fonte: autor.....	72
Figura 26. Perfis de carga e descarga para o filme da amostra CG/Fe 1:1 (a) e compósitos após a eletrodeposição de azul da prússia (b) em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Perfis de carga e descarga para o compósito AP_10 em diferentes taxas de densidade de corrente, em KCl 0,1 mol L ⁻¹ em (c). Fonte: autor.....	74
Figura 27. Perfis de eletrodeposição de PB em nas amostras de filmes multicamadas AP_3C (a) e AP_5C (b), perfis eletroquímicos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ (50 mV s ⁻¹) dos filmes previamente e após a eletrodeposição em (c). Fonte: autor.....	75
Figura 28. Imagens de MEV para as amostras de filmes multicamadas CG/Fe 1:1_3C em (a-b), e CG/Fe 1:1_5C em (c-d). Fonte: autor.....	77
Figura 29. Perfis de carga e descarga, em diferentes densidades de corrente aplicadas, para a amostra multicamada AP_3C (a) e AP_5C (b) em KCl 0,1 L ⁻¹ . Fonte: autor.....	78
Figura 30. Fotografias digitais do dispositivo montado (a), perfis eletroquímicos (b) e perfis de carga e descarga(c) realizados antes e durante os testes de estabilidade, curva de retenção de capacidade e de eficiência coulombica ao longo de 100 ciclos de carga e descarga (d). Fonte: autor.....	79

INDICE

RESUMO	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM ELETRÓLITOS AQUOSOS.....	17
1.2 CONTEXTO HISTÓRICO DO GRAFENO E DO AZUL DA PRÚSSIA.....	23
1.3 AZUL DA PRÚSSIA	23
1.4 GRAFENO	25
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 EXPERIMENTAL	32
3.1 REAGENTES.....	32
3.2 SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DO PÓ DE GRAFITE	32
3.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO ENTRE <i>CRUMPLED GRAPHENE</i> E NANOPARTÍCULAS DE OXIHIDRÓXIDO DE FERRO (III).....	33
3.4 PROCESSAMENTO DO NANOCOMPÓSITO ENTRE <i>CRUMPLED GRAPHENE</i> E NANOPARTÍCULAS DE OXIHIDRÓXIDO DE FERRO (III) NA FORMA DE FILMES FINOS.....	34
3.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA EM FILMES INTERFACIAIS DE CG/Fe	36
3.6 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	36
3.7 CARACTERIZAÇÃO	38
3.7.1 ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO UV-VIS	38
3.7.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	38
3.7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38
3.7.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	38
3.7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	39
3.7.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	39
3.7.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE (GO)	41
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO ENTRE <i>CRUMPLED GRAPHENE</i> E NANOPARTÍCULAS DE OXIHIDRÓXIDO DE FERRO III	42
4.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES COMPÓSITOS CG/Fe 1:1 E CG/Fe 1:3	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS COMPÓSITOS ENTRE AZUL DA PRÚSSIA E CG/Fe 1:1.....	65
4.5 ESTUDO DE APLICAÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS ENTRE <i>CRUMPLED GRAPHENE</i> E AZUL DA PRÚSSIA EM ARMAZENAMENTO/CONVERSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	71
4.6 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA A PARTIR DE FILMES MULTICAMADAS COMPÓSITOS ENTRE <i>CRUMPLED GRAPHENE</i> E AZUL DA PRÚSSIA	78
5 CONCLUSÕES	80
6 REFERÊNCIAS.....	82

RESUMO

Este trabalho consiste na síntese de filmes finos, obtidos via sistema interfacial, de compósitos envolvendo nanopartículas de azul da Prússia e nanoestruturas derivadas do grafeno denominadas *crumpled graphene*. Os compósitos produzidos foram avaliados visando sua aplicação em sistemas de armazenamento de energia do tipo baterias aquosas. Levando em consideração a importância da relação entre a estrutura/propriedade dos materiais com a sua aplicação, a síntese do *crumpled graphene* foi realizada variando a quantidade de precursor de ferro com o objetivo de avaliar a performance dos diferentes compósitos obtidos como material ativo e substrato para o crescimento de nanocubos de azul da Prússia. Foi observada a mudança morfológica do *crumpled graphene* ao ser preenchido com espécies de $\beta\text{-FeOOH}$ (β -oxihidróxido de ferro (III)) comparado com o *crumpled graphene* puro. Além disso, a variação da proporção da massa de precursor de ferro utilizada mostrou domínio na morfologia do material comparando os materiais com proporções de 1:1 e 1:3. Para a formação do compósito entre *crumpled graphene* e azul da Prússia, foi adotado o método de eletrodeposição por voltametria cíclica, o qual resultou na formação de nanocubos de azul da Prússia na superfície do *crumpled graphene* com tamanho entre 48 e 153 nm conforme os ciclos de eletrodeposição realizados. Os valores de capacidade específica foram dependentes da estrutura do compósito, sendo o maior valor alcançado 44,4 mAh g⁻¹ para o compósito AP_10 em eletrólito aquoso 0,1 mol L⁻¹ de KCl vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹).

Palavras-chave: *Crumpled graphene*, Nanopartícula de azul da Prússia, Compósito, Filmes interfaciais, Bateria.

ABSTRACT

This study involves synthesizing thin films through an interfacial method, which relies on composites of Prussian blue nanoparticles and nanostructures derived from graphene, known as *crumpled graphene*. The resulting compounds underwent evaluation for potential applications in aqueous battery-type energy storage systems. Considering the importance of the relationship between structure/property and application, the processing of carbon nanostructures was previously conducted to assess their morphological characteristics and electrochemical performance as an active material and substrate for the growth of Prussian blue nanocubes. To this end, the spray-pyrolysis method was employed. Observations revealed morphological changes in *crumpled graphene* when infused with β -FeOOH (β -iron (III) oxyhydroxide) species compared to pure *crumpled graphene*. Moreover, varying the proportion of iron precursor mass demonstrated a significant influence on material morphology, particularly when comparing ratios of 1:1 and 1:3. In forming the composite between *crumpled graphene* and Prussian blue utilized the electrodeposition method via cyclic voltammetry, which was proven the formation of Prussian blue nanocubes on the surface of the *crumpled graphene* with sizes between 48 and 153 nm depending on the number cycles. Specific capacity values varied based on compound structure, with the highest recorded value of 44.4 mAh g⁻¹ for AP_10 composite achieved in an aqueous electrolyte of 0.1 mol L⁻¹ of KCl vs. Ag/AgCl (KCl 3.0 mol L⁻¹).

Keywords: *Crumpled graphene*, Prussian blue nanoparticle, Composite, Interfacial films, Battery.

1 INTRODUÇÃO

A nanociência é um campo interdisciplinar dedicado ao estudo das propriedades de materiais em escala nanométrica, possibilitando a investigação de características únicas e fenômenos não observados em materiais em escala mili e micrométrica. Seu rápido desenvolvimento resultou em descobertas que impactaram em diversos setores, incluindo energia, eletrônica, meio ambiente e saúde. Esse avanço requer o uso das tecnologias mais atuais disponíveis.^[1]

A nanociência é particularmente atrativa porque os materiais - quando processados em escala nanométrica - exibem propriedades distintas em comparação com suas contrapartes macroscópicas. Essas diferenças nas propriedades químicas e físicas dos materiais estão relacionadas ao seu tamanho crítico, que pode ser compreendido como um limite mínimo a partir do qual as propriedades do material começam a divergir, entre as escalas macro e nanométrica.^[1,2]

O avanço da classe de nanomateriais também requer a capacidade de controlar características em escalas nanométricas, em que se utiliza da mudança de propriedades clássicas dos materiais de escala bulk, a procura de novas/diferentes propriedades. Para tal propósito, uma série de técnicas foram desenvolvidas, entre elas a formação de nanocompósitos, objetivando-se a busca por novos estudos na fronteira do conhecimento.^[1,2]

Os nanocompósitos formam uma classe de nanomateriais que advém da união sinérgica de propriedades distintas de dois ou mais nanomateriais. O preparo de novos materiais na forma de nanocompósitos tem sido estudado amplamente nas últimas décadas devido ao potencial de aplicações, principalmente em energia e eletrônica. O processamento de nanomateriais é uma área de estudo fundamental para o desenvolvimento da nanociência, que envolve a manipulação de nanomateriais e o ajuste de suas propriedades.^[1]

Entre os possíveis métodos de processamento, o químico envolve uma abordagem, na grande maioria das vezes, é simples e prática e inclui métodos por oxidação química, redução química, precipitação, sínteses hidrotérmicas, entre outros.^[2] Além desses, o processamento na forma de filmes finos também tem recebido destaque na literatura e diferentes técnicas possibilitam a obtenção

de filmes, como *spin-coating*, por deposição eletroquímica, *drop-casting*, entre outros.^[3]

O processamento de nanocompósitos na forma de filme finos tem sido objetivo de muitas pesquisas que visam o estudo e aplicação desta classe de materiais em áreas como a eletrônica (telas sensíveis ao toque, sensores), em dispositivos fotovoltaicos, dispositivos eletrocromáticos e dispositivos de armazenamento de energia elétrica (baterias e capacitores eletroquímicos) ^[4,5]

Um das técnicas de processamento de nanocompósitos na forma de filmes finos é o método interfacial Líquido-Líquido, onde em uma interface de líquido imiscíveis (por exemplo, água/tolueno) é formada uma fina película do material, possibilitando a obtenção de filmes finos com elevada transmitância.^[6] O modelo de emulsões de Pickering demonstra que, uma vez colocados em emulsão e a mesma ser cessada, materiais sólidos tendem a migrar para interface dos dois líquidos imiscíveis a fim evitar a coalescências da emulsão e de minimizar a tensão interfacial entre as fases.^[7] De forma geral, os filmes finos de nanomateriais podem oferecer alternativas sob medida para uma variedade de aplicações, sempre visando a utilização das propriedades únicas de nanomateriais (propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, entre outras) para aplicação em diversas áreas da ciência e da tecnologia.

Para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia do tipo baterias, a contribuição da nanociência vem fortemente através da investigação do grafeno e seus derivados aplicados em compósitos com nanopartículas de azul da Prússia (PB) e seus análogos.^[8-10] Isso devido às propriedades intrínsecas do grafeno como elevada área superficial, flexibilidade e elevada condutividade elétrica, e a capacidade de intercalação de íons portadores de carga na estrutura do PB e seus análogos.

1.1 Dispositivos de armazenamento de energia baseados em eletrólitos aquosos

O aumento no consumo energético oriundo do atual mundo globalizado e a preocupação ambiental cada vez maior em relação à emissão de carbono trás a necessidade de tecnologias de armazenamento e conversão de energia cada vez mais seguras, eficientes e, do ponto de vista ambiental, amigáveis. A

produção de energia por meio de fontes renováveis, como eólica e a solar, são alternativas consideradas sustentáveis. Entretanto, por tratar-se de fontes intermitentes requerem (com mesmo grau de grande importância em relação à sustentabilidade) o desenvolvimento da tecnologia da classe dos dispositivos de armazenamento de energia. Em específico, as baterias são dispositivos excepcionalmente promissores para o armazenamento eficiente de energia elétrica.^[11-13]

Nesta classe de dispositivos, as atuais baterias a base de lítio (LIB's) se destacam devido as suas características como alta densidade de energia, estabilidade frente à diversos ciclos de uso e sua eficiência energética. Contudo, os abundantes recursos de sódio e potássio na natureza os tornam candidatos à uma tecnologia de baixo custo e sustentável. Ainda no que diz respeito ao baixo custo e a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais para o futuro das baterias de sódio e potássio, a utilização de eletrólitos orgânicos convencionais também é um fator a ser levado em consideração já que, em sua maioria, são substância tóxicas e inflamáveis, características que afetam a segurança e limitam a aplicação em casos específicos.^[14,15]

Frente aos eletrólitos orgânicos, os eletrólitos aquosos oferecem uma boa alternativa. Esta classe de eletrólito apresenta baixo custo, maior praticidade de sua produção e segurança, além de oferecerem características excepcionais como elevada condutividade iônica. Portanto, a busca por materiais que possam ser aplicados em baterias aquosas de potássio e sódio tem se tornado objetivo sob o olhar da ciência dos materiais e do setor industrial.^[16-18]

O eletrólito é um dos componentes vitais para o funcionamento de um dispositivo de armazenamento/conversão de energia, desempenhando papel crucial para a resposta eletroquímica do dispositivo. De forma geral, a principal função do eletrólito é o transporte iônico de espécies portadoras de carga entre as interfaces ânodo e cátodo durante os processos eletroquímicos de carga e descarga.^[16-18] A figura a seguir ilustra o transporte iônico entre eletrodos de dois sistemas de armazenamento de energia, em supercapacitores e em baterias.

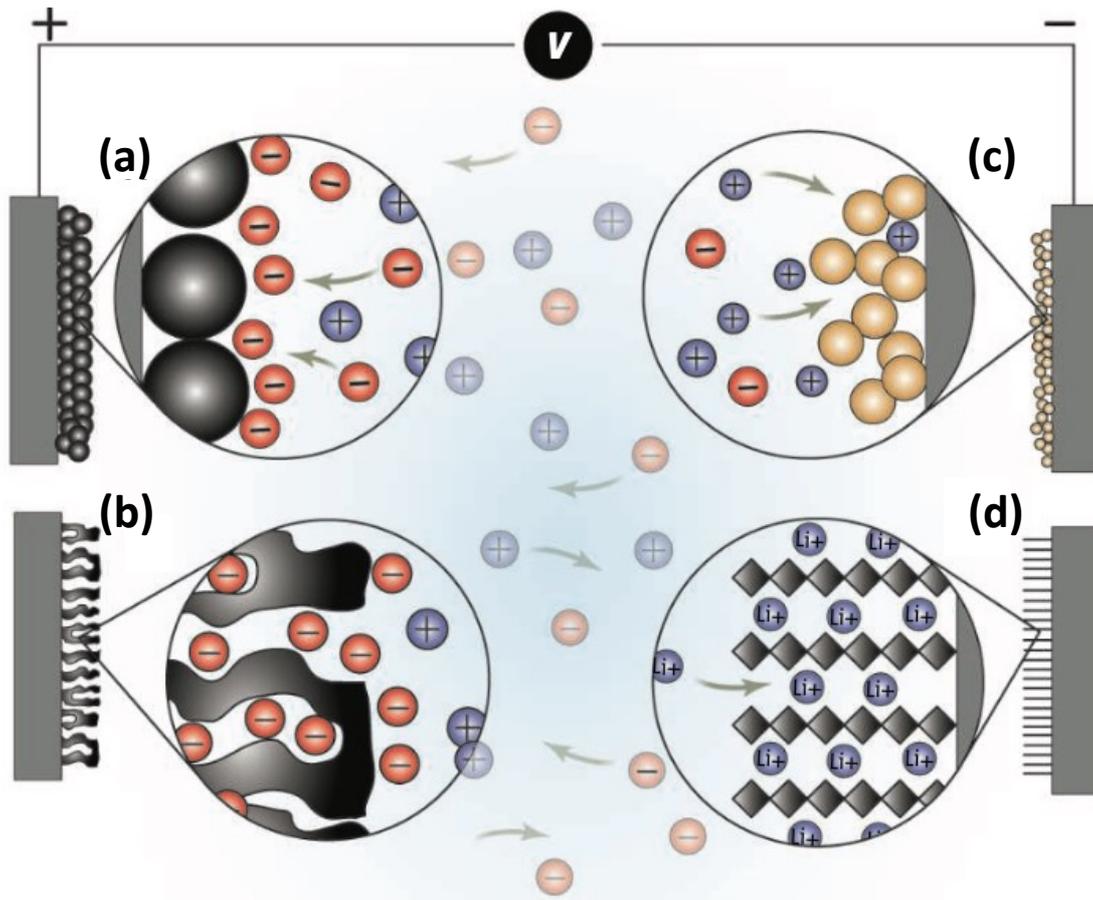


Figura 1. Ilustração do transporte iônico entre eletrodos de diferentes materiais aplicados em (A,C) Supercapacitores e (B,D) Baterias. Fonte: Modificado pelo autor de ^[19].

Os diferentes mecanismos de armazenamento de energia são demonstrados na Figura 1, onde a capacitância por dupla camada elétrica é demonstrada em (a,b), sendo eletrodos compreendidos como materiais a base de carbono em (a) e materiais baseados em carbono poroso (b). A dupla camada ilustrada na figura é oriunda da polarização positiva dos eletrodos que por sua vez promovem o alinhamento (a) ou a inserção (b) de espécies portadoras de carga oposta. Desta forma, observa-se o mecanismo clássico de um eletrodo aplicado em supercapacitores eletroquímicos em (a) e de eletrodos onde a capacitância é dominada por processos de intercalação das espécies iônicas na estrutura do material em (b).^[19]

Diferentes mecanismos são mostrados em (c,d). É importante ressaltar que a classe dos capacitores eletroquímicos pode ser dividida em três diferentes mecanismos, sendo o mecanismo por dupla camada elétrica, por reações redox e mecanismos híbridos. De modo geral, os dispositivos supercapacitores ou

capacitores de dupla camada elétrica (CDCE, armazenam carga por meio do deslocamento de íons do eletrólito para a interface eletrodo/eletrólito, de modo que adsorção destas espécies é dependente da aplicação de um potencial de carga oposta no eletrodo. Os pseudocapacitores redox, tem por características apresentar a formação de uma dupla camada elétrica oriunda de processos redox no eletrodo.^[19-21]

O terceiro tipo de capacitores eletroquímicos são os dispositivos híbridos que possuem um mecanismo orquestrado por dupla camada elétrica e por processos faradáicos no eletrodo. A pseudocapacitância do RuO₂ é oriunda de processos redox e adsorção da dupla camada elétrica e está demonstrada em (c), onde além da polarização e alinhamento de cargas de sinais opostos, o material ativo possui processo redox, caracteriza então o mecanismo de armazenamento dos pseudocapacitores eletroquímicos. Outro mecanismo é por meio da intercalação de espécies portadoras de carga dentro da estrutura do ânodo, como mostrado em (d).^[19]

De modo geral, pode-se dizer que os dispositivos da classe dos capacitores eletroquímicos têm como características os rápidos processos de carga e descarga, sendo reflexo da fácil difusão das espécies na superfície levando à uma alta potência. Por outro lado, por se tratar de um mecanismo dependente da adsorção de espécies na superfície do material, esta classe de dispositivos geralmente apresenta baixas densidades de energia quando comparados às baterias.^[20]

Assim como nos capacitores eletroquímicos, o funcionamento das baterias parte do princípio da conversão da energia química em energia elétrica e diferentes designs/mecanismos separam esta segunda classe de dispositivos de armazenamento de energia em baterias primárias e baterias secundárias. Entre seus principais componentes pode se citar os materiais constituintes do cátodo e do ânodo, além do eletrólito, seu separador sólido e coletores de corrente. Para a os dispositivos primários, sua principal característica envolve a incapacidade de serem recarregadas devido à sua engenharia e os materiais que as compõem. Ao final de um ciclo de descarga, toda a energia química disponível é convertida em energia elétrica e o ciclo de utilização se encerra.^[19,20]

Diferente disto, as baterias secundárias possuem uma composição que permitem que sejam recarregas por diversos ciclos consecutivos a partir da

aplicação de potencial contrário a reação de descarga e o ciclo de utilização pode ser novamente restaurado. Em outras palavras, a partir da aplicação de potencial o movimento dos portadores de carga pode ser controlado entre as direções do cátodo ou do ânodo. Embora sejam reutilizáveis e apresentem estabilidade, o ciclo de uma bateria secundária é limitado por fatores de desgaste dos eletrodos e reações químicas indesejadas que comprometem o funcionamento do dispositivo.^[22]

Comercializadas a partir do início dos anos 90, as baterias secundárias de íon-Li representam um salto tecnológico que revolucionou a tecnologia de armazenamento de energia e proporcionou o rápido desenvolvimento de outros setores, como o setor dos dispositivos móveis. Ainda nos dias atuais, as baterias de lítio continuam a dominar o mercado por se tratar de dispositivos com elevado desempenho e capacidade.^[14]

Entre as métricas utilizadas para se avaliar a performance de uma bateria, a quantidade de energia armazenada e liberada são dados importantes. Além disso, a faixa de potencial de trabalho é fundamental para esta classe de dispositivos já que a força eletromotriz é dependente da diferença de potencial entre os eletrodos. Quanto maior for a diferença de potencial entre os polos (positivo e negativo) do dispositivo, maior será a força eletromotriz de migração de elétrons entre os polos durante a reação redox. A capacidade (dada em mA) pode ser expressa em função da massa (capacidade gravimétrica – mA g⁻¹ por exemplo) ou volume (capacidade volumétrica – mA cm⁻³ por exemplo) dos eletrodos. A eficiência destes dispositivos pode ser dada por meio de sua capacidade em função de hora (Ah ou mAh), e é o produto da carga armazenada e liberada em função de tempo. Também pode ser descrita em Wh (Watt-hora), que é a expressão de sua potência em função de tempo.^[11]

De forma geral, diversos fatores influenciam no desempenho eletroquímico de uma bateria secundária e, entre eles, o design de seu cátodo e de seu ânodo são aspectos fundamentais para as baterias secundárias.^[20] Nos dias atuais, para a tecnologia das baterias de Lítio (LIB's – do inglês *Lithium-ions Batteries*), são utilizados ânodos de materiais estruturados de carbono, como grafite, devido ao elevado volume entre as lamelas disponíveis para intercalação dos íon-Li. Para os cátodos, os metais de transição são fortes candidatos e, geralmente, óxidos de Mn, Ni e Co são aplicados como material ativo. A figura dois ilustra o

funcionamento de uma bateria secundária. Como supracitado, o processo de descarga das baterias secundárias pode ser revertido a partir do potencial aplicado.^[23] Além disso, uma característica que distingue as baterias dos capacitores eletroquímicos é a presença de correntes faradâicas oriundas de processos redox de seus materiais eletroativos e, em caso de dispositivos híbridos, a pseudocapacitância oriunda da intercalação de íons na estrutura dos eletrodos.^[19,20]

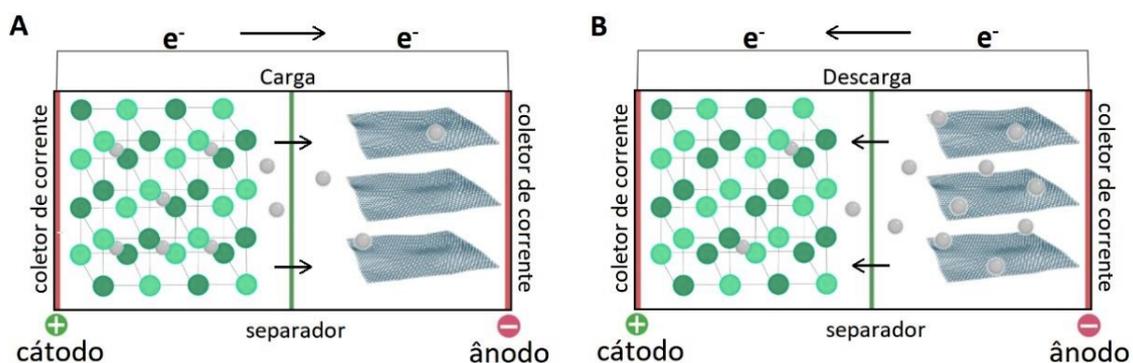


Figura 2. Ilustração de funcionamento de uma bateria secundária a partir do movimento dos portadores de carga durante (a) o ciclo de carga e (b) o ciclo de descarga do dispositivo. Fonte: Modificado pelo autor de ^[24].

Ainda que existam problemas associados às LIB's como custo elevado do lítio, além da escassa reserva na crosta terrestre, é inegável o avanço que a tecnologia das baterias secundárias alcançou a partir dessa classe de bateria. A elevada demanda por lítio devido ao interesse tecnológico, militar e industrial, faz dele um elemento importante para a sociedade. Desta forma, a substituição das LIB's é um assunto que vem sendo explorado e tecnologias baseadas em íon-Potássio (KIB's do inglês- *Potassium-Ion Batteries*) e íon-Sódio (SIB's do inglês- *Sodium-Ion Batteries*) tem ganhado espaço nas pesquisas científicas. Do ponto de vista técnico, ainda que potássio e sódio possuam maior raio iônico comparado ao lítio (1,38, 1,02, 0,72 Å, respectivamente,) e consequentemente essa característica os limitam a densidades de energia menores, a abundância de potássio e sódio os tornam fortes candidatos à tecnologia de baixo custo, sustentável e ambientalmente mais correta.^[25]

Em outras palavras, a utilização de potássio e sódio em dispositivos de armazenamento de energia vem sendo explorada, também, juntamente com a utilização de eletrólitos aquosos. Além disso, é crescente o número de estudos

que envolvem o desenvolvimento de cátodos a partir de nanomateriais que possuam propriedades para intercalação destes íons, como é o caso da classe dos hexacianometalatos (HMC).

1.2 Contexto histórico do grafeno e do azul da Prússia

Desde o isolamento do grafeno em 2004 [26], o grafeno se mostrou um material revolucionário para todas as áreas da ciência e tecnologia sendo tratado como um material promissor para aplicação nas mais variadas áreas do conhecimento como ciências da saúde, ciências biológicas e meio ambiente, tecnologia e em diversas áreas correlatas.

Notabilizado como um material diferenciado por suas propriedades intrínsecas, o grafeno – e seus derivados – são objetos de pesquisas ao redor do globo que estudam as potencialidades deste material de diferentes formas. O desenvolvimento de estruturas tridimensionais a base de grafeno tem sido uma abordagem estudada como estratégia para minimizar os efeitos causados pelo empilhamento das camadas de grafeno. A formação de compósitos a base de grafeno também tem sido abordada buscando a aplicação destes materiais em dispositivos eletrocromicos, sensores eletroquímicos de pesticidas e contaminantes emergentes, entre outros.[27-30]

No século XVIII, Berlim – Alemanha, com o objetivo de preparar um medicamento, Dippel estudava a síntese de um óleo a base de sangue animal destilado. Para o processo, era adicionado certa quantidade de K_2CO_3 . Na mesma época, Diesbach buscava sintetizar um sólido vermelho para ser aplicado como pigmento e, para isto, o produto era obtido ao realizar a precipitação química de um extrato de ácido carmínico com $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeSO_4$ e K_2CO_3 . Com a falta de disponibilidade de K_2CO_3 , Diesbach tomou-se da base de seu colega Dippel, que em específico estava contaminada com hexacianoferrato. A adição do K_2CO_3 contaminado possibilitou, acidentalmente, a síntese do azul da Prússia.[31] Posteriormente, a descoberta foi reportada em 1710, sendo revelado o método de síntese por Woodward [32] e Brown [33] apenas em 1724.

1.3 Azul da Prússia

O azul da Prússia (PB), também conhecido como hexacianoferrato (II) de ferro (III), é o material da classe dos hexacianometalatos (HMC) mais conhecido devido as suas propriedades eletroquímicas. Tratando-se especificamente do azul da Prússia, sua estrutura é composta por átomos de Fe^{III} com *spin* alto e átomos de Fe^{II} de baixo *spin* coordenados às unidades do ligante ciano, de forma que as espécies ferrosas se coordenam ao carbono e as espécies férricas ao nitrogênio, a Figura 3 (a) ilustra a estrutura do PB.^[34]

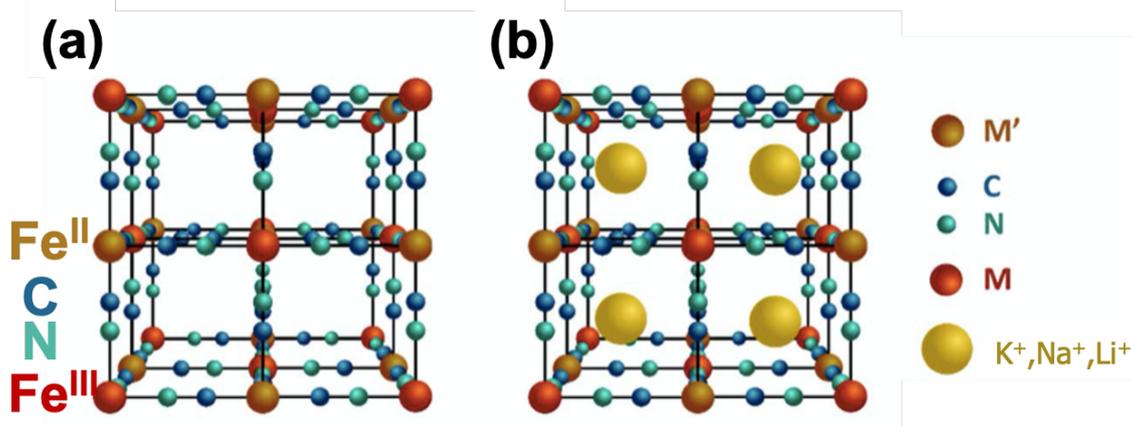


Figura 3. Ilustração da estrutura clássica do azul da Prússia em (a) destaque para a intercalação de cátions nos sítios intersticiais do PB em (b). Fonte: Modificado pelo autor de ^[34].

Por possuir esta estrutura, o PB ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é reconhecido por ser um típico pigmento de cor azul. Suas características como elevada área superficial e biocompatibilidade o tornam um material atraente para aplicações em armazenamento de energia e sensores eletroquímicos.^[34] Uma de suas propriedades mais notáveis é a capacidade de atuar como um mediador reversível de elétrons, fazendo com que este material possa ser aplicado de diversas formas. Suas propriedades eletroquímicas, reportadas por Neff em 1978, fizeram com que este material ganhasse notoriedade e se tornasse o alvo de inúmeros trabalhos, sendo estudado principalmente como sensor eletroquímico de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).^[35]

Sua estrutura porosa e de tamanho reduzido, com sítios intersticiais com diâmetro aproximado de 3,2 Å permite a inserção e retirada de pequenos cátions e pequenas moléculas (Figura 3 (b)).^[36] Seu comportamento redox reversível, tornam o PB alvo de estudos para as mais variadas aplicações, incluindo baterias ^[37], sensores ^[35], dispositivos eletrocromáticos ^[38], entre outras.

O grafeno, pioneiro dos materiais bidimensionais, é um dos destaques na literatura de materiais nanoestruturados. A Figura 4 demonstra o crescimento do número de publicações relacionadas à grafeno e um de seus derivados, o óxido de grafeno (GO), além de dados sobre nanotubos de carbono e publicações relacionadas à nanocompósitos.^[40] Em meados da primeira década dos anos 2000, comparativamente, o interesse no grafeno sofreu rápido crescimento, ultrapassando recentemente o número de publicações que envolvem nanotubos de carbono. Sua bidimensionalidade, com estrutura composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos em um sistema π conjugado organizado em retículos hexagonais,^[41] confere ao grafeno propriedades intrínsecas notáveis. Entre elas, destacam-se sua elevada área superficial teórica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sua elevada transmitância ótica de 97,7% para uma monocamada de grafeno, sua alta capacidade de condutividade eletrônica ($\sim 2,104 \text{ S cm}^{-1}$), resistência mecânica ($\sim 1 \text{ TPa}$), boa estabilidade térmica, entre outras.^[41-43]

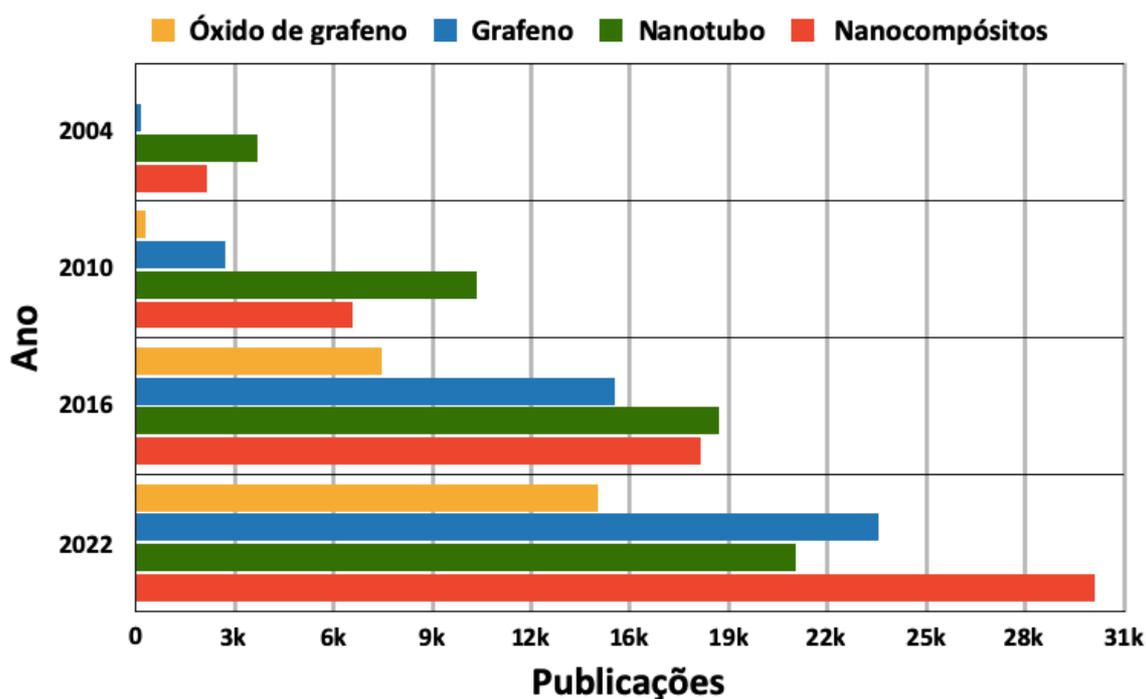


Figura 4. Gráfico indicador do crescimento do número de publicações na área de nanomateriais, especificamente com os temas nanocompósitos, grafeno, óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Fonte: Modificado pelo autor de ^[40].

Nos últimos anos, especialmente após seu isolamento em 2004, tanto o grafeno quanto seus derivados, como óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), tem recebido destaque, com aplicação na fabricação de

cátodos para bateria de íon lítio [44], na forma de nanocompósitos para supercapacitores [45], em compósitos para células combustíveis [46], dentre outras.

O óxido de grafeno (GO), por exemplo, é um material amplamente utilizado por sua fácil processabilidade em água [45]. Em contra partida, o óxido de grafeno reduzido (rGO) é dificilmente disperso em solventes polares [47] o que requer o uso de compostos surfactantes. Tal procedimento pode contaminar o material além de tornar o processamento mais sofisticado e, em certos casos, com um custo maior.

O processamento do grafeno e seus derivados pode se tornar, ademais, um desafio quando levado em consideração os efeitos de empilhamento das camadas de grafeno, que resultam em uma série de obstáculos para o processamento e aplicação. Isto ocorre devido as interações entre as camadas de grafeno, as quais tendem a se empilhar de forma desordenada por efeito de forças de Van der Waals.[48] Tal efeito provoca a perda de área ativa do material, além da formação de aglomerados acima da escala nanométrica.

Novas estratégias capazes de contornar os efeitos do empilhamento de materiais a base de grafeno vem surgindo, entre elas está o desenvolvimento de compósitos [47], e a modificação da estrutura bidimensional do grafeno.[48] Uma nova estratégia consiste em produzir um material tridimensional, com morfologia semelhante a bolas de papel amassadas, preservando a estrutura química do grafeno e suas propriedades. Este novo material é denominado grafeno amassado, do inglês, “*crumpled graphene*” (CG).[48-50] A Figura 5 é uma representação esquemática da mudança de morfologia entre o GO e CG.

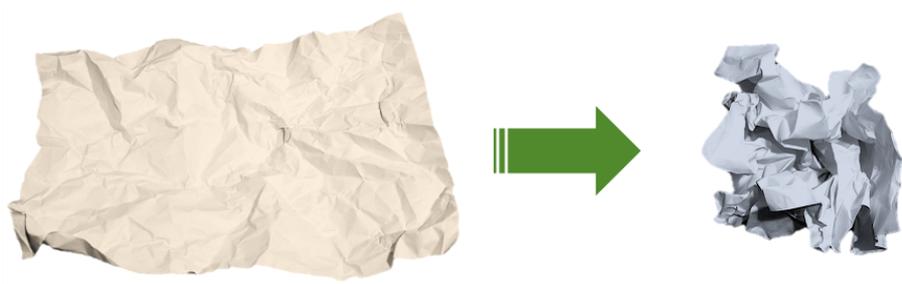


Figura 5. Representação da mudança morfológica de uma folha de GO transformada em CG. Fonte: Autor.

Esta forma 3D do grafeno exibe propriedades interessantes devido à sua morfologia, como a preservação de grande parte da área superficial do grafeno, sendo esta uma característica vantajosa para aplicações eletroquímicas como

supercapacitores, baterias e sensores eletroquímicos. Além disso, suas propriedades mecânicas trazem destaque para o CG em estudos voltados para o desenvolvimento de lubrificantes.^[51]

Uma das abordagens mais comuns para a síntese de *crumpled graphene* é o método de *spray*-pirólise, reportado por Luo *et al.*, no qual uma dispersão de GO é convertida em uma névoa com o auxílio de um nebulizador e, em seguida, exposta a altas temperaturas em um ambiente controlado. Em decorrência da evaporação do solvente, ocorrem, concomitantemente, a compressão isotrópica das folhas de GO e sua redução térmica, resultando na formação das estruturas tridimensionais amassadas.^[50]

Embora possua uma estrutura tridimensional, o CG preserva as qualidades similares às do grafeno 2D, tendo como característica uma boa condutividade elétrica. Sua estrutura 3D dificulta o empilhamento do material, facilitando o seu processamento em diferentes solventes e preserva boa parte da sua área superficial eletroquimicamente ativa.^[52] Além disto, o ajuste fino de parâmetros de síntese do CG - como a temperatura de redução e a concentração de GO na dispersão - possibilita a obtenção de materiais com diferentes tamanhos ^[50] e, principalmente, processabilidade.^[51] Em termos de aplicações eletroquímicas, a adaptabilidade do método de síntese do CG permite a obtenção de compósitos com diferentes materiais.^[49,51,53]

Luo *et al.*, Figura 6 (a), mostraram o fácil ajuste do tamanho médio das nanoestruturas de CG a partir do estudo da variação da concentração de GO na dispersão. Os resultados mostraram que o ajuste deste parâmetro possibilitou a obtenção de estruturas com diferentes tamanhos, sendo que foi visto que o tamanho médio do CG tende a aumentar de acordo com a maior concentração de GO na névoa.^[50] Nonaka *et al.*, Figura 6 (b), demonstraram o ajuste das propriedades eletroquímicas de nanocompósitos baseados em CG preenchidos com nanopartículas de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$). Neste trabalho os autores utilizam da inserção de sais percussores de espécies metálicas de Fe^{3+} e Mn^{2+} (Cloreto de Ferro III ($FeCl_3$) e Cloreto de Manganês II ($MnCl_2$)) na dispersão de GO e, a partir do ajuste da concentração dos sais, obtiveram materiais com diferentes características morfológicas e performance eletroquímica na detecção de H_2O_2 .^[49]

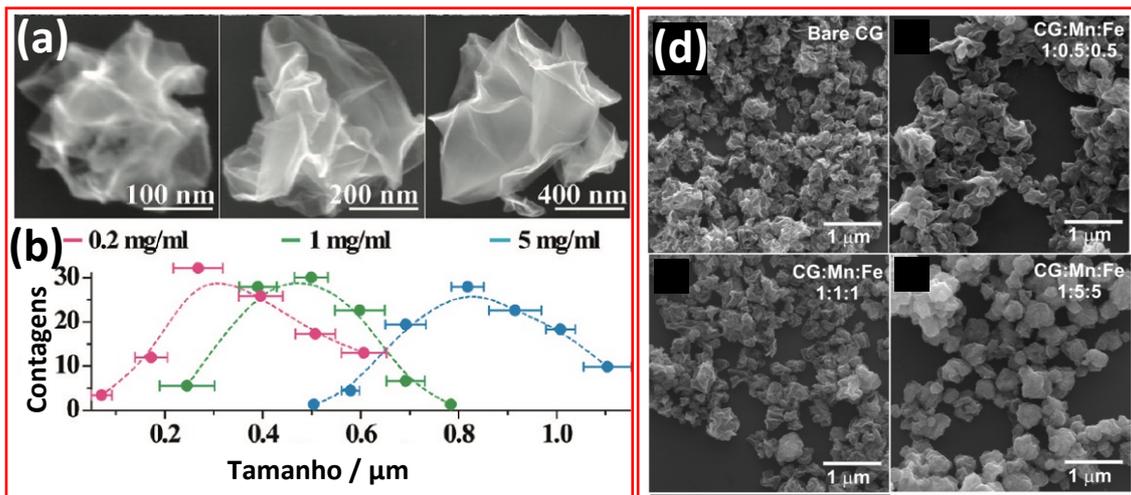


Figura 6. Imagens de MEV das amostras de *crumpled graphene* produzidas a partir de dispersões com diferentes concentrações de GO (a), da esquerda para direita, 0,2 mg mL⁻¹, 1 mg mL⁻¹ e 5 mg mL⁻¹. Histograma da distribuição de tamanhos dos diferentes CG sintetizados (b). Imagens de MEV dos nanocompósitos baseados em CG decorados com nanopartículas de MnFe₂O₄ (c). Fonte: Modificado pelo autor ^{[50][49]}.

Devido às suas propriedades únicas, o *crumpled graphene* tem sido objeto de interesse crescente no desenvolvimento de novas tecnologias. A combinação entre CG e outros materiais permite a obtenção de novos materiais com sinergismo entre propriedades de cada componente, sendo uma das estratégias adotadas para ajuste de propriedades. Os óxidos de metais de transição são bons exemplos de materiais com atividade eletroquímica e que podem contribuir para a formação de compósitos com resposta eletroquímica aprimorada. Recentemente, compósitos entre CG e espécies de metais de transição foram reportados na literatura, e demonstraram um ajuste fino das propriedades do CG viabilizando a aplicação desta nova nanoestrutura de carbono como sensor eletroquímico ^[49,50,53,54] e como materiais aplicados no armazenamento de energia elétrica ^[49].

Além disso, nos últimos anos, compósitos baseados em nanoestruturas de carbono como os nanotubos de carbono e o GO/rGO tem sido amplamente explorados na forma de filmes finos produzidos a partir do método Interfacial. ^[6,9,35-39,55,56] Especificamente, filmes interfaciais baseados em nanotubos de carbono e nanopartículas de azul da Prússia demonstraram bons resultados quando aplicados como cátodo de bateria aquosa de íon Potássio. A estratégia apresentada por Husmann *et al.* é baseada na obtenção nanotubos

de carbono preenchidos com óxido de ferro e posterior eletrodeposição de nanopartículas de PB.^[37,39] Desta forma, neste trabalho, foi realizada a investigação de filmes finos produzidos via método interfacial baseados em *crumpled graphene* decorados com nanopartículas de azul da Prússia aplicados como cátodo de baterias aquosas de potássio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Neste trabalho descrevemos uma estratégia para a formação de compósitos entre *Crumpled Graphene* e azul da Prússia na forma de filmes finos, de maneira rápida e eficiente, a partir da técnica de eletrodeposição por voltametria cíclica.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterização do GO;
- Processar GO em CG puro e CG decorado com nanopartículas a base de ferro;
- Obter de filmes finos interfaciais de CG;
- Eletrodepositar nanocubos de PB sobre o filme de CG;
- Caracterizar os compósitos formados a partir de técnicas como MEV, DRX, Raman, TGA, UV-vis, entre outras.
- Estudar a aplicação dos nanocompósitos entre CG e PB em armazenamento/conversão de energia elétrica.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Neste trabalho, todos os seguintes reagentes foram utilizados: Pó de grafite (Nacional de Grafite LTDA – Grafine 996100), H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 96%), $K_2S_2O_8$ (Sigma-Aldrich, 98%), P_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99%), $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich, 99%), HCl (Dinâmica, 36%), H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 30%), $FeCl_3$ (Neon, 99%), NH_4OH (Synth, 30%), KCl (Sigma-Aldrich, 99%), $K_3[Fe(CN)_6]$ (Neon, 99%), $C_6H_5CH_3$ (Dinâmica, 99%).

3.2 Síntese de óxido de grafeno a partir do pó de grafite

O método de síntese para obtenção do GO utilizado neste trabalho consiste na esfoliação química do grafite, e baseia-se no já conhecido método de *Hummer's*. Embora já consolidado, foram empregadas modificações pontuais na metodologia de oxidação adicionando-se uma etapa extra de pré-oxidação. A finalidade é obter um material em que, inicialmente, a oxidação foi concentrada preferencialmente nas bordas do grafite durante a etapa de pré-oxidação, conservando o plano da superfície do grafite.^{[45][49]}

Para isto, foram adicionados 12,5 mL de H_2SO_4 à um balão de fundo redondo com capacidade para 50 mL e foi empregada agitação magnética e aquecimento em banho-maria. Após atingir e estabilizar à temperatura de 80 °C, foram adicionados 2,5 g de $K_2S_2O_8$. Após a dissolução do $K_2S_2O_8$, 2,5 g de P_2O_5 foram adicionados. Após dissociado o P_2O_5 , 3 g de pó de grafite foram adicionados. A mistura foi mantida sob agitação magnética ininterrupta por 210 minutos.

Finalizado o tempo de pré-oxidação estabelecido, a mistura é retirada do banho-maria e da agitação magnética, resfriada a temperatura ambiente e diluída com água deionizada. A mistura foi filtrada e lavada com 2,5 L de água deionizada utilizando-se de sistema convencional de filtração a vácuo (Funil de Büchner e Kitassato) e membranas de PTFE (0,45 μm) como filtrante. Por fim, o grafite pré-oxidado foi seco a 30 °C em estufa, por 24 horas.

O grafite pré-oxidado e seco foi transferido para um béquer (500 mL de capacidade) que já continha 115,0 mL de H_2SO_4 concentrado, em banho de gelo próximo a 0 °C e agitação magnética continuamente, para a segunda etapa de oxidação (sendo esta uma etapa de oxidação forte do material). Após a adição completa do grafite pré-oxidado, 15 g de $KMnO_4$ foram adicionados de forma controlada e lentamente para que a temperatura de reação não ultrapassasse 10 °C. Ao final da adição do $KMnO_4$, a reação foi levada ao banho-maria aquecido a 35 °C e mantido por 120 minutos com agitação magnética contínua.

Ao final da reação de oxidação, a mistura foi resfriada e novamente colocada em banho de gelo sob agitação magnética e diluída com 250 mL de água deionizada. Nesta etapa, a adição da água deionizada foi realizada de forma adequada para que a temperatura da mistura se mantivesse abaixo de 55 °C. Posteriormente, 15 mL de solução de H_2O_2 (30% v/v) foram adicionados e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos.

Então, o GO foi lavado com 1,25 L de solução de HCl 3,4% e seco a temperatura ambiente. Finalmente, o material foi disperso em acetona, filtrado, seco em temperatura ambiente e armazenado.

3.3 Síntese do compósito entre *Crumpled Graphene* e nanopartículas de oxihidróxido de Ferro (III)

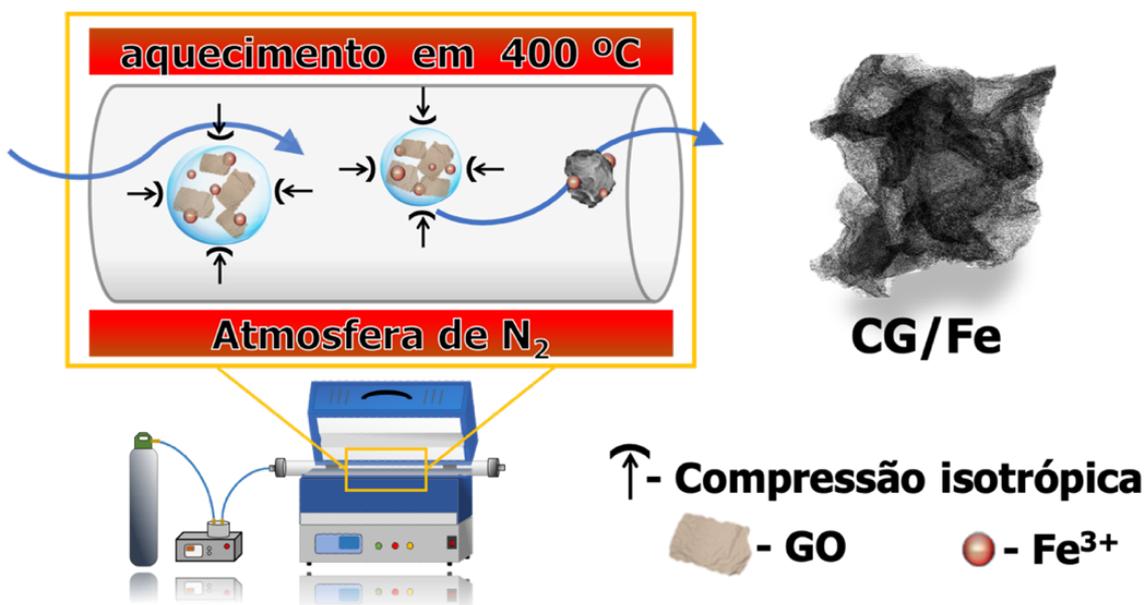
A metodologia utilizada baseia-se no trabalho de Nonaka *et al.*^[49], com modificação da nanopartícula que recobre o CG. Neste trabalho, o interesse está na síntese de nanopartículas de $\beta\text{-FeOOH}$ (β -oxihidróxido de ferro (III)), para formação do compósito CG/Fe em diferentes proporções sendo elas 1:1 e 1:3 CG/Fe. Primeiramente, uma dispersão de óxido de grafeno ($1,0\text{ mg mL}^{-1}$) foi preparada em água deionizada e mantida em agitação magnética por 60 minutos, seguido de banho ultrassônico por 15 minutos para dispersão das folhas de GO.

Em seguida, o pH da dispersão foi ajustado para pH 7,0 utilizando quantidade adequada de solução NH_4OH 3 mol L^{-1} , e centrifugada à 3000 rpm durante 5 minutos para remoção de grafite residual da síntese do GO. O sobrenadante foi transferido para um béquer e o foi ajustado para pH 3 utilizando solução de HCl 3 mol L^{-1} . Por fim, sob agitação magnética, adicionou-se massa

de FeCl_3 na proporção de 1 mg mL^{-1} ou 3 mg mL^{-1} , e a dispersão foi mantida em agitação magnética continuamente.

Posteriormente, após o preparo da dispersão de GO e de precursor de ferro, para a síntese do *Crumpled Graphene* decorado foi utilizado o método de “*spray-pyrolysis*”, que consiste na pirólise folhas de GO à rGO. Para isto, a dispersão foi pulverizada por um nebulizador e arrastada por gás N_2 para o interior de um tubo de quartzo adaptado à um forno tubular pré-aquecido a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

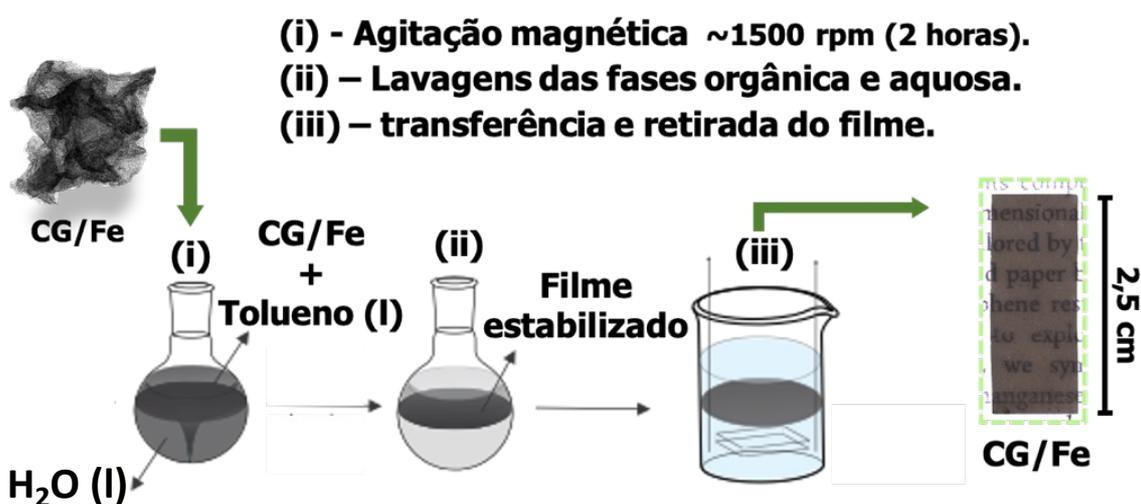
Na saída do tubo de quartzo, o *Crumpled Graphene* decorado com nanopartículas de oxihidróxido de ferro (III) - (CG/Fe 1:1 e CG/Fe 1:3) - foi coletado por um sistema com membranas de PTFE ($0,45\mu\text{m}$). Por fim, o material foi lavado com água deionizada, com acetona, seco e armazenado em microtubos do tipo *ependorf*. A seguir, o esquema representativo da síntese do compósito CG/Fe. Amostras de CG puro também foram sintetizadas seguindo o mesmo protocolo, com exceção da etapa de adição do precursor de ferro.



Esquema 1. Esquema de síntese do compósito entre *Crumpled Graphene* e $\beta\text{-FeOOH}$ (CG/Fe). Fonte: Autor.

3.4 Processamento do nanocompósito entre *Crumpled Graphene* e nanopartículas de oxihidróxido de Ferro (III) na forma de filmes finos

Os filmes de CG/Fe foram obtidos por rota interfacial líquido-líquido (método LLIR), previamente descrito por Salvatierra *et al.*^[55], depositados em substrato de vidro recoberto por ITO com dimensões de 9,0 mm × 25,0 mm. Em um balão de fundo redondo de 20 mL, 2,5 mg de CG/Fe 1:1 ou CG/Fe 1:3 foram dispersos em 5,0 mL de tolueno (0,5 mg mL⁻¹) por 180 segundos em banho ultrassônico. Após isto, a dispersão foi colocada sob agitação magnética e foram adicionados 5 mL de água deionizada (Esquema 3). O sistema bifásico permaneceu em agitação magnética a 1500 rpm por 120 minutos, e após este período, as fases foram lavadas para retirada do material disperso fora da interface líquido/líquido.



Esquema 2. Esquema de preparo dos filmes de *Crumpled Graphene* (CG/Fe) em substrato de vidro recoberto com ITO, via método interfacial Líquido-Líquido. Fonte: Autor.

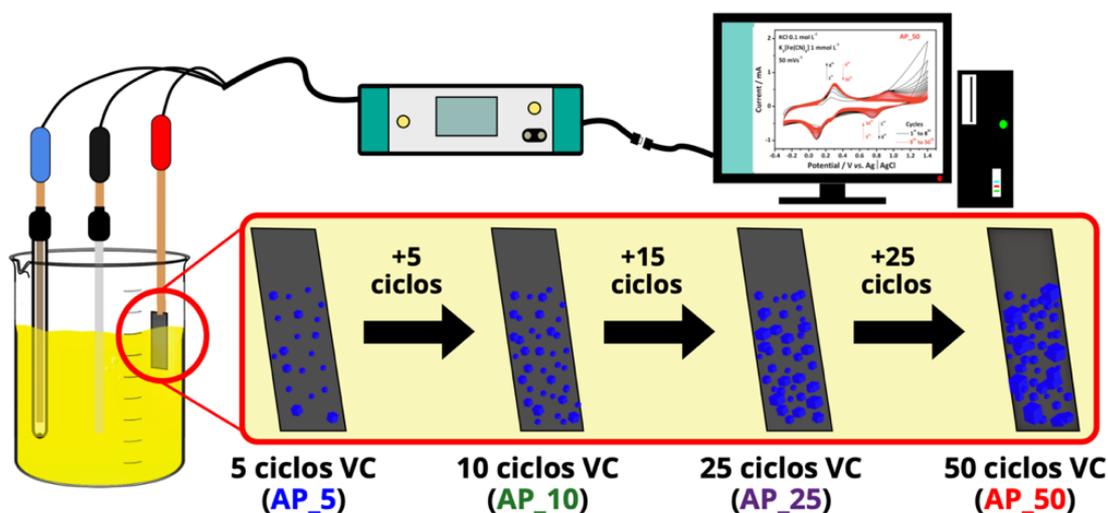
O filme estabilizado na interface tolueno-água foi retirado em substratos de ITO previamente limpos. Para limpeza dos substratos foram realizadas 3 lavagens em água: sendo a primeira com adição de sabão neutro e outras duas em água ultrapura, ambas em banho ultrassônico por 120 segundos. Por último, duas lavagens com álcool isopropílico em banho ultrassônico por 240 segundos cada. Após, os filmes foram secos em estufa a 60 °C por uma hora.

Os filmes interfaciais de *crumpled graphene* obtidos foram secos a 60 °C por 1 hora, sob atmosfera ambiente. Após a obtenção dos filmes em ITO, a área dos filmes foi ajustada para 1,8 cm². Para os filmes multicamadas (3 ou 5 camadas), após a deposição da primeira camada de filme sobre ITO - como descrito acima - camadas subsequentes foram depositadas seguido da secagem

do eletrodo por 60 min a 60 °C em estufa convencional após a deposição de cada camada.

3.5 Eletrodeposição de azul da Prússia em filmes interfaciais de CG/Fe

A modificação dos filmes de CG/Fe foi realizada pela imersão dos eletrodos dos filmes interfaciais atuando como eletrodo de trabalho (ET) em eletrólito KCl 0,1 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹, utilizando voltametria cíclica (CV) com potencial de varredura de -0,3 a 1,4 V vs Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como ER e placa de platina como CE, com taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. Diferentes ciclos de eletrodeposição foram adotados para elaboração de materiais com diferentes características, nomeados de AP_2, AP_5, AP_10, AP_25 e AP_50, para filmes 2, 5, 10, 25 e 50 ciclos voltamétricos, respectivamente, como é mostrado no esquema 4. Para as amostras multicamadas foram realizados 15 ciclos de eletrodeposição.^[35-39]

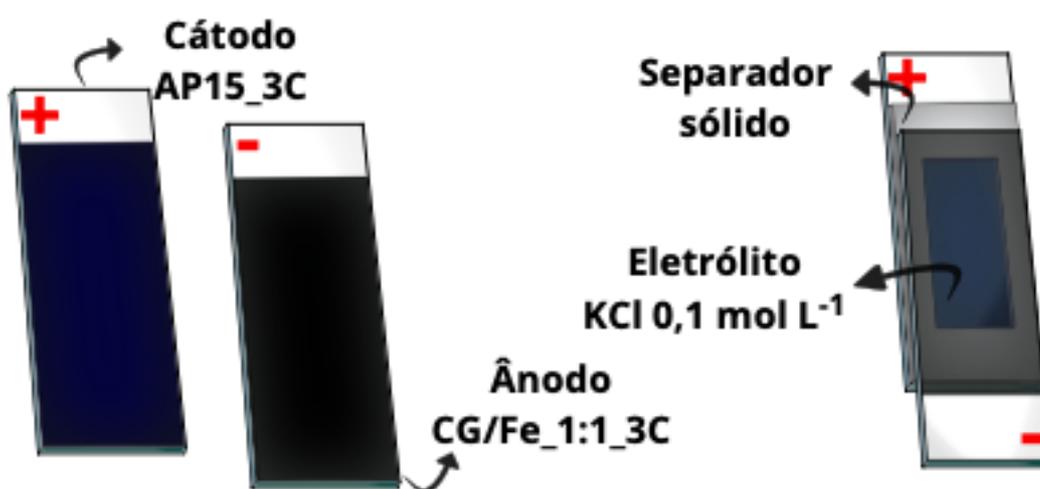


Esquema 3. Deposição de nanocubos de azul da Prússia em filmes interfaciais de CG/Fe. Fonte: Autor.

3.6 Construção de dispositivo de armazenamento de energia

Para a construção dos dispositivos foi utilizado método *home-made*, de acordo com o Esquema 4 a seguir, empregando a amostra AP15_3C (cátodo) e a amostra CG/Fe1:1_3C (ânodo). Para isto, os filmes interfaciais das amostras

foram sintetizados utilizando as metodologias informadas nos itens 3.4 e 3.5 e a área de superfície do filme, posteriormente, foi ajustada para $1,0 \text{ cm}^2$. Um separador de material adesivo termoplástico a base de etileno acetato de vinila de aproximadamente 3 mm de espessura e com uma janela de $7,0 \text{ mm} \times 15,0 \text{ mm}$ foi utilizado entre os eletrodos. O eletrólito utilizado foi $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e foi inserido na janela entre os eletrodos. O separador sólido foi fixado sobre o cátodo e, em seguida, o eletrólito foi adicionado na janela. Por fim, o ânodo foi posicionado e fixado. O contato elétrico foi garantido com pequeno deslocamento lateral, de cerca de 5,0 mm, dos eletrodos. O sistema foi então vedado utilizando o termoplástico ao redor do dispositivo.



Esquema 4. Esquema de construção do dispositivo utilizando filme da amostra AP15_3C como cátodo, Filme de 3 camadas da amostra CG/Fe_1:1 como ânodo. Fonte: Autor.

3.7 Caracterização

3.7.1 Espectroeletróquímica na região do UV-vis

Os espectros foram registrados por um equipamento BEL modelo UV-M51 na faixa de 500 a 900 nm. O sistema eletroquímico foi montado dentro de uma cubeta de quartzo de 10 mm², sendo utilizado um fio de platina com CE, um eletrodo Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como ER e o filme depositado em ITO como ET, em um potenciostato Autolab tipo III (Metrohm). O software utilizado foi o NOVA (Metrohm) versão 2.1.4. Foram realizadas varreduras com diferentes potenciais aplicados, sendo -0,1, 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 V utilizando cronoamperometria, sendo primeiramente aplicado um intervalo 200 segundos para estabilização e polarização do eletrodo antes do início da varredura do espectro UV-vis e mantido até o final da coleta do espectro.

3.7.2 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um equipamento WiTec – Oxford Instruments alpha300 R, com laser de 633 nm (vermelho), acumulação de 10 segundos sendo 20 acumulações por espectro. A faixa espectral utilizada foi de 250 à 3100 cm⁻¹.

3.7.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi acompanhada utilizando um equipamento MEV-FEG (*field emission gun*) Mira (Tescan). As imagens dos filmes nanocompósitos entre CG/AP foram adquiridas, sobre o próprio substrato ITO, utilizando detector de elétrons secundários, com voltagem do feixe de elétrons de 10 kV.

3.7.4 Difractometria de raios X

Os difratogramas das amostras foram registrados por um equipamento Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação do cobre a 40 kV e 40 mA, e taxa de varredura de 0,02°. Primeiramente, o difratograma foi coletado a partir do pó da

amostra CG/Fe para caracterização da espécie de ferro formada. Entretanto, para as amostras dos filmes de *crumpled graphene* decorados com azul da Prússia utilizou-se um acessório para obtenção de difratogramas a partir de filmes finos, THA 1101, para caracterização dos filmes interfaciais depositados sobre ITO.

3.7.5 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens foram registradas por um equipamento JEOL JEM-1200, com uma voltagem de 120 kV. Dispersões das amostras de *Crumpled puro* e *Crumpled* decorada por nanopartículas de óxido hidróxido de ferro III em isopropanol foram depositados por drop-casting sobre grades de cobre.

3.7.6 Medidas eletroquímicas

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados em uma plataforma Autolab tipo III utilizando o software NOVA versão 2.1.4. Uma célula eletroquímica convencional, com capacidade de 50 mL foi utilizada no conjunto de três eletrodos, sendo CE de platina com área de cerca de 2 cm², um eletrodo Ag | AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com ER, e os próprios filmes depositados sobre ITO (área geométrica de 1,8 cm² coberta pelo filme eletroativo dos nanocompósitos). Para as voltametrias cíclicas, perfis eletroquímicos e estudo de estabilidade em diferentes pH, por exemplo, a faixa de potencial utilizada foi de -0,1 a 1,1 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, utilizando 30 mL de uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

Para a realização dos estudos em diferentes íons em solução, sendo K⁺, Na⁺ e Li⁺ os íons avaliados, foram preparadas diferentes soluções com concentração de 0,1 mol L⁻¹ dos sais precursores KCl, NaCl e LiCl. A varredura de potencial para este estudo também foi realizada entre -0,1 a 1,1 V com uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. As medidas de carga e descarga foram realizadas com varredura de potencial de 0,0 a 0,65 V em diferentes densidades de corrente correspondentes à 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 2,5 Ampere/grama de material ativo (A g⁻¹).

3.7.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas dos compósitos CG puro, CG/Fe 1:1 e CG/Fe 1:3 foram obtidas em analisador SDT Q600 (TA Instruments), com razão de aquecimento de $5^{\circ} \text{C min}^{-1}$, utilizando ar sintético. Para as amostras de grafite e do GrO, foi utilizado o mesmo equipamento, em ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e Caracterização do óxido de grafite (GrO)

A síntese dos nanocompósitos baseados em CG, conforme descrito na seção 3, esteve sujeita à prévia obtenção do GO. Para isto, uma dispersão do óxido de grafite (GrO) em água foi produzida e posteriormente centrifugada, para retirada de quaisquer resquícios de grafite parcialmente/não oxidado. Para tal propósito, primeiramente, GrO foi obtido via esfoliação química do grafite mineral em pó, empregando-se o método de Hummer's modificado. O GrO obtido e o grafite utilizado como materiais de partida foram caracterizados por DRX e por TGA (Figura 7), a fim de confirmar a oxidação do grafite à GrO, para posterior processamento em CG.^[49]

O difratograma (Figura 7 (a)) indica, claramente, a presença de dois picos em 26,4° e 54,5° (2θ) característicos para materiais grafíticos, sendo atribuídos aos planos (002) e (004), respectivamente.^[57] Comparado ao difratograma do grafite, o material oxidado (GrO) apresenta um deslocamento do plano (002) para aproximadamente 10° (2θ). Este deslocamento pode ser explicado devido à inserção de grupos funcionais nas folhas de grafeno, que causam um aumento na distância interlamelar destas folhas, sendo um comportamento que demonstra a efetiva funcionalização para produção do GO.^[58]

As análises termogravimétricas (Figura 7 (b-c)) mostram diferentes comportamentos termoquímicos entre o grafite (b) e o GrO (c). O grafite, Figura 7 (b), apresenta uma maior estabilidade térmica que o material oxidado, proveniente da sua estrutura química, possuindo um único evento de perda de massa, em 650 °C, referente à queima da estrutura carbônica. A amostra de GrO, Figura 7 (c), apresenta mais de um evento de perda de massa. Um primeiro evento até 100 °C, representativo de cerca de 9,9% de massa, relativo à perda de água adsorvida. Um segundo evento pode ser visualizado entre 100 e 450 °C, sendo este característico para perda de massa de grupos funcionais, correspondendo à cerca de 44,1%.^[59]

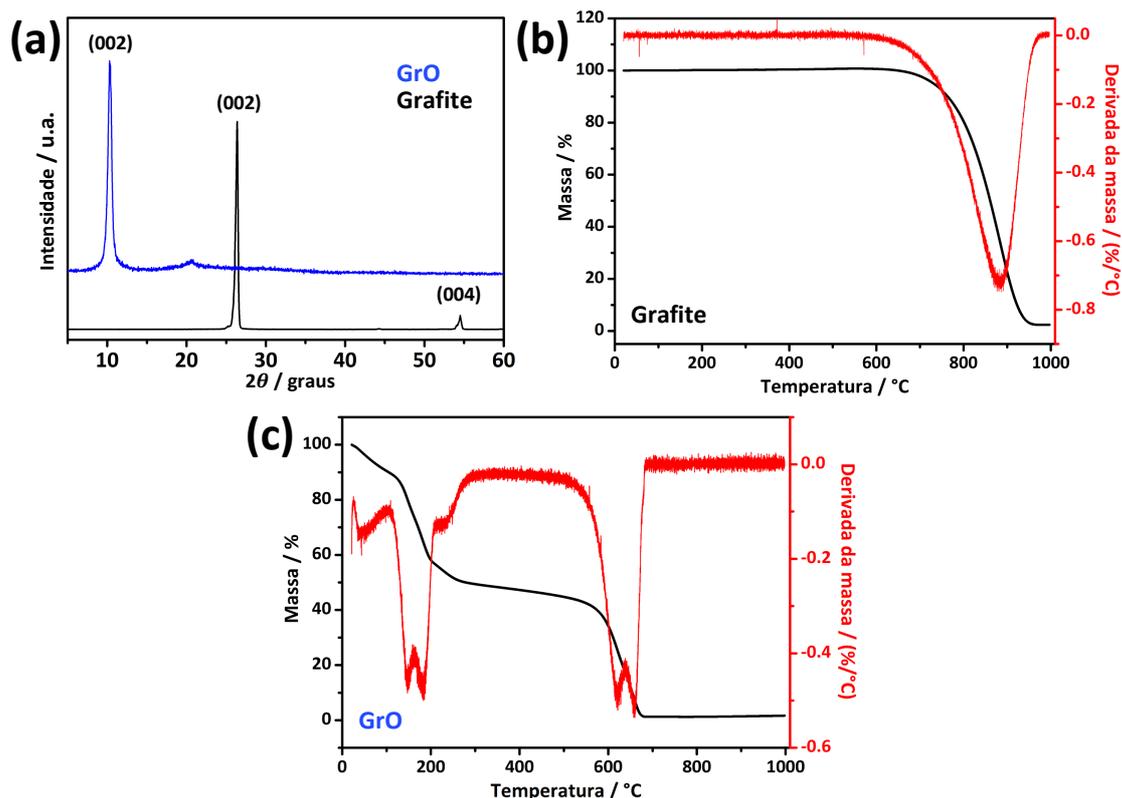


Figura 7. Difratoograma (a) e curvas de TGA da amostra de grafite - Nacional de Grafite Ltda- (b) e da amostra de GrO sintetizada (c). Fonte: Autor.

O terceiro e último evento de perda de massa foi registrado entre 450 e 700 °C, correspondente a 45% de perda de massa, referente ao processo de decomposição da estrutura carbônica.^[60] A partir desta análise, é evidente que a oxidação das folhas de grafeno provoca a diminuição da estabilidade do material como resultado de quebras das ligações sp^2 . Entretanto, a etapa de oxidação do material é fundamental para processabilidade do derivado de grafeno, visando a obtenção do CG. Por fim, observou-se um resíduo de 1% de massa referentes à resíduos do processo de oxidação.

4.2 Síntese e Caracterização do nanocompósito entre *Crumpled Graphene* e nanopartículas de oxihidróxido de Ferro III

A partir das imagens de SE, Figura 8, foi observado como característica predominante na amostra de CG puro a presença de vértices bem definidos e pronunciados, Figura 8 (a), com morfologia semelhante à pequenas bolas de papéis amassados. Em maiores ampliações, Figura 8 (b), pode-se observar

uma destas estruturas com diâmetro médio de 600 nm. A morfologia e tamanho de partícula do CG é um parâmetro determinante para ajuste de suas propriedades, sendo a concentração de GO na dispersão a ser nebulizada um parâmetro fundamental a ser controlado. Desta forma, um simples ajuste de concentração de GO pode promover gotículas do aerossol com maiores porções de folhas de GO contribuindo em tamanhos maiores para o CG, como mostrado por Luo *et al.*^[48]

De forma semelhante ao parâmetro de concentração de GO na dispersão, a adição de outros componentes também é um fator determinante para a morfologia e propriedade do CG. Como mostrado por Nonaka *et al.* ^[49], o incremento de sais de metais de transição promove o ajuste das propriedades eletroquímicas, morfológicas e de processabilidade do CG, sendo uma alternativa inteligente para um fino ajuste das propriedades do CG.

O compósito com nanopartículas a base de ferro, CG/Fe 1:1, Figura 8 (c), também apresentou uma morfologia de bolas amassadas. Entretanto, em maiores magnificações, Figura 8 (d), é evidente a presença significativa de pequenas estruturas decorando a superfícies do CG, sendo um indício de que a adição de cloreto de ferro III na dispersão de GO resultou em um novo material. Observa-se ainda, embora muito pequenas, as nanopartículas estão distribuídas homogeneamente sobre a superfície do CG.

Isso mostra que há uma boa interação entre as folhas de GO e as espécies metálicas no aerossol, de forma que a nucleação das nanopartículas ocorreu preferencialmente na superfície do CG e a adição do metal nesta proporção não ocasionou mudanças severas na estrutura característica do CG. Entretanto, a adição em excesso de precursor metálico resulta em um desarranjo da estrutura do CG como mostrado por Alencar *et al.*^[50] É evidente nas imagens do compósito CG/Fe 1:3, Figura 8 (e), a formação de estruturas preenchidas e, em certos casos, não amassadas. Em maiores magnificações, Figura 8 (f), é evidente o recobrimento e preenchimento do CG por espécie de β -FeOOH, sendo dificultada a visualização das estruturas características do CG.

A formação da estrutura do CG, confirmada por MEV, revela a eficácia do método de obtenção via *spray*-pirólise. A síntese do *Crumpled Graphene* é marcada por etapas essenciais que envolvem mudança morfológica. Entre elas, durante processo de nebulização da dispersão de GO, é fundamental a primeira

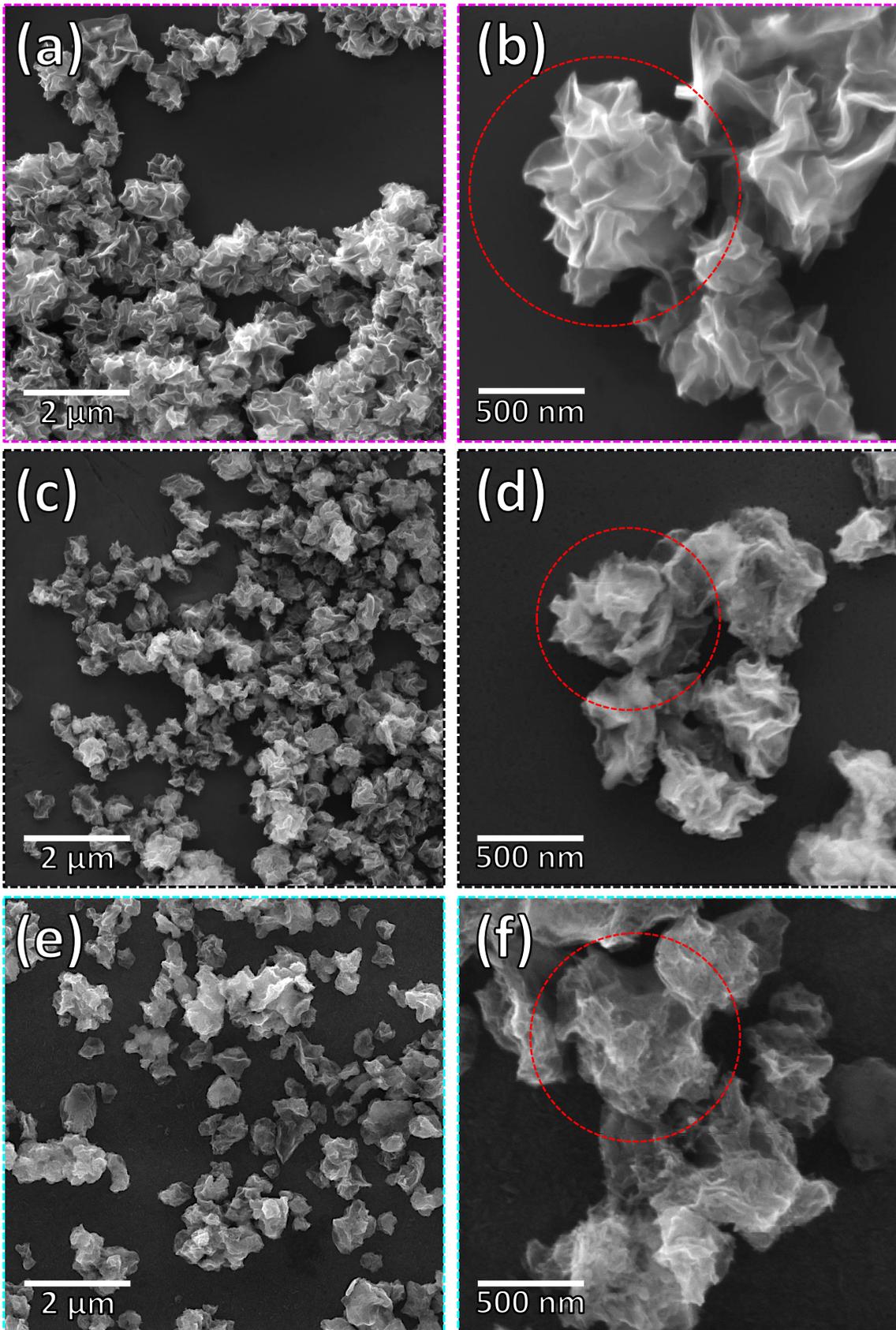


Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do *crumpled graphene* puro (a,b), do composto CG/Fe 1:1 (c,d) e do composto CG/Fe 1:3 (e,f). Fonte: Autor.

etapa de confinamento das folhas dispersas no interior de pequenas gotículas de água produzidas pelo nebulizador ultrassônico.

Nestas pequenas gotículas/reatores, ocorre o confinamento e amassamento das folhas de GO a partir da compressão isotrópica causada pela diminuição das gotículas por evaporação, em função da temperatura no interior do tubo de quartzo. Em outras palavras, cada gotícula pode ser tratada como um microreator para a formação de CG. Uma maior carga de material em cada um destes microreatores - seja de precursor metálico e de GO - compromete a estrutura do CG resultando na formação de estruturas pouco amassadas e/ou planas, como visto na Figura 8 (e).^[49,50]

Após o processo de compressão isotrópica das folhas e evaporação do solvente, a redução térmica do CG é outra etapa essencial. A partir da exposição completa das folhas amassadas ao ambiente aquecido e em atmosfera de nitrogênio, o CG tende a sofrer redução térmica provocando a retiradas de grupos funcionais, reestabelecendo parte da cadeia conjugada.^[60]

Importante ressaltar que para a amostra contendo precursor de ferro, durante a etapa de redução CG ocorre, simultaneamente, a síntese das nanopartículas na superfície das folhas. O mapeamento elementar da amostra CG/Fe 1:1 apresentado na Figura 9 (a) mostra a presença de espécies de Fe distribuídas de forma homogênea pela estrutura do CG decorando a superfície e o interior do CG. Observa-se também a presença de oxigênio por toda a extensão do material, sendo um indício de que a redução do CG não se deu por completa e/ou houve a formação de espécie β -FeOOH. De maneira semelhante, o mapeamento da amostra CG/Fe 1:3, Figura 9 (b), mostra uma distribuição homogênea de oxigênio e ferro. Na imagem de MET da Figura 9 (c), evidencia-se as cristas e vértices do grafeno amassado já observadas por MEV, e na imagem de campo escuro da Figura 9 (d) evidencia-se a presença das nanopartículas distribuídas pela estrutura do CG/Fe 1:1.

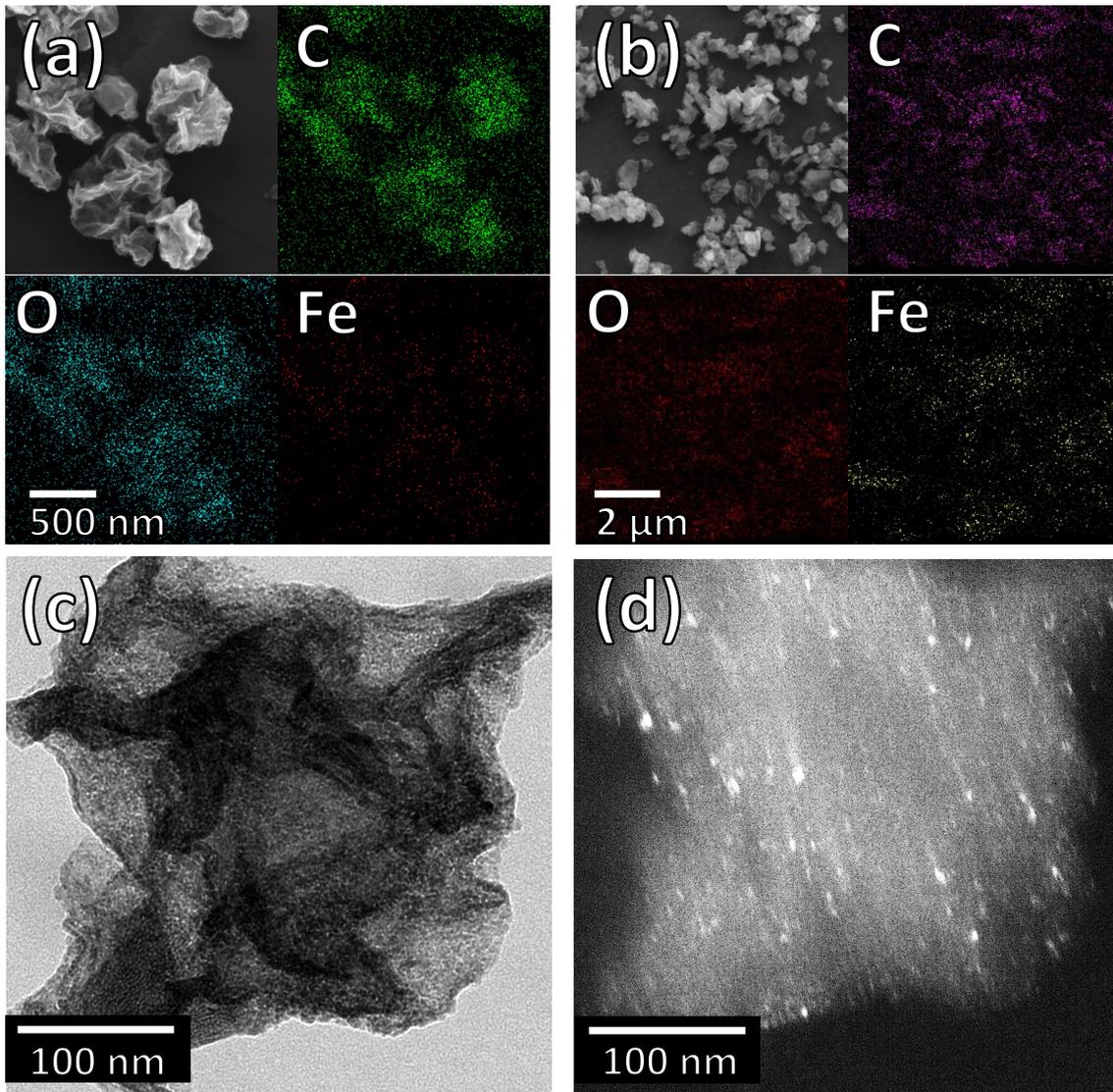


Figura 9. Mapeamento elemental da amostra de CG decorada com espécies de ferro CG/Fe 1:1 (a), CG/Fe 1:3 (b) e imagem de MET de campo claro (c) e campo escuro (d) da amostra CG/Fe 1:1. Fonte: Autor.

Nas curvas de TGA para o *crumpled graphene* puro, Figura 10 (a), um comportamento diferente daquele já observado para GrO foi registrado. Um primeiro evento de perda de massa até 100 °C, correspondente à 4,8%, relacionado a perda de água adsorvida no material. Um segundo evento, porém mais estável que o evento observado para GrO, foi observado de 100 °C até 400 °C, e é referente perda de uma pequena porção de grupos funcionais de 18,8% em massa. Entre 400 °C e 500 °C, foi registrado o evento da decomposição da estrutura carbônica, equivalente a 73,6% massa.

Para a curva de CG/Fe_{1:1}, Figura 10 (b), uma primeira perda de massa de água adsorvida em 100 °C (6,4% de massa), seguida da perda de grupos

funcionais entre 100 °C e 350°C (cerca de 17,7% de massa). Entre 350 °C e 500 °C foi registrada a perda de massa do esqueleto carbônico do CG (32,9% de massa). No geral, foi observado um percentual de massa elevado na amostra de CG/Fe, cerca de 44%, sendo então um percentual de massa referente à espécie de óxido de ferro proveniente das nanopartículas de β -FeOOH do compósito. Para a curva da amostra de CG/Fe 1:3, Figura 10 (c), estes mesmos processos foram mais evidentes: i) uma perda de massa 11,4% até 100 °C referente à água adsorvida na estrutura, ii) 19,1% entre 100 °C a 350 °C referente à grupos funcionais, iii) 11,8% de eliminação de massa referente à pirólise oxidativa da cadeia carbônica do *crumpled graphene*. Por fim, foi registrado cerca de 57,7% de massa referente à espécie de óxido de ferro. Esses resultados demonstram o ajuste da quantidade de espécies de metal inseridas no CG a partir da variação do parâmetro de massa de precursor utilizado durante a síntese.

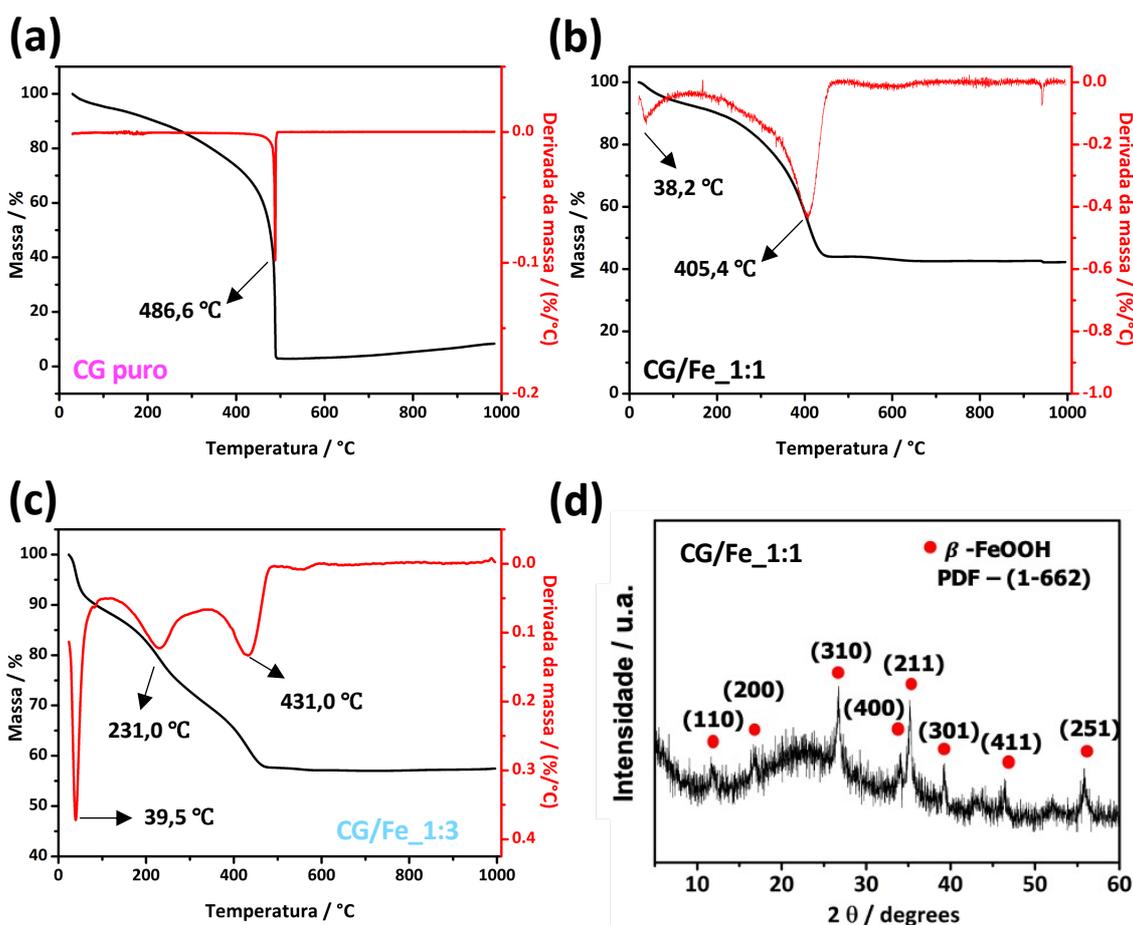
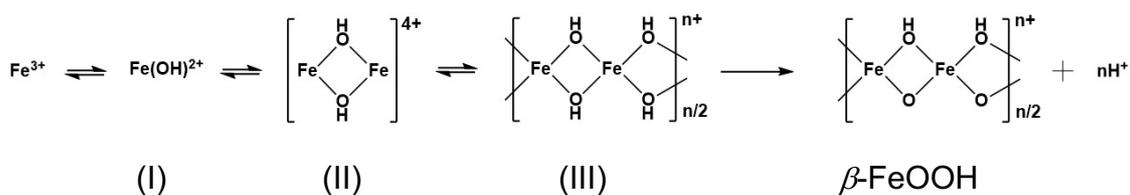


Figura 10. Curvas de TGA e DT para amostras de *Crumpled Graphene* puro (a) amostra CG/Fe 1:1 (b), CG/Fe 1:3 (c) e Difratoograma para amostra CG/Fe 1:1 (d). Fonte: Autor.

A análise de DRX da amostra CG/Fe 1:1, Figura 10 (d), mostrou picos característicos para a espécie de β -FeOOH, revelando que a síntese de CG com adição de precursor de ferro (como descrito na seção 3) resultou na formação de nanopartículas de β -FeOOH as quais decoram a nanoestrutura de carbono. O mecanismo de formação para a espécie β -FeOOH se dá por meio da hidrólise de uma solução ácida de FeCl_3 , onde é favorecida a precipitação de β -FeOOH.^[61] A proposta de mecanismo abaixo representa a formação das nanopartículas de β -FeOOH.



Em um primeiro momento ocorre a formação do produto simples da hidrólise do FeCl_3 , o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (I). Após isto, ocorre a formação dos primeiros dímeros (II) e conseqüentemente a nucleação de partículas maiores (III) chamadas de oxihidróxido de Fe(III). Os autores sugerem que a exposição à temperatura ou tempo prolongado de agitação da dispersão contribuem então para o desenvolvimento da estrutura do β -FeOOH.^[61]

4.3 Eletrodeposição de azul da Prússia sobre filmes compósitos CG/Fe 1:1 e CG/Fe 1:3

Para a formação dos compósitos entre CG e nanocubos de PB foi empregada a técnica de voltametria cíclica, e a reação heterogênea^[35] entre as espécies metálicas de ferro advindas das nanopartículas de β -FeOOH confinadas na estrutura porosa do *crumpled graphene* e espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ presentes em solução. Para isto, filmes finos de CG produzidos via método interfacial foram empregados como eletrodo de trabalho em um sistema convencional de três eletrodos.

A reação heterogênea para deposição de PB fica condicionada à reação entre as espécies de ferrosas confinadas na estrutura do CG e das espécies de

A Figura 12 apresenta os voltamogramas para diferentes filmes, todos em eletrólito $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} . A Figura 11 (a), CG puro, exibe um único par redox entre 0,0 e 0,4 V referente à oxidação do par ferri/ferro em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/2-}$. Além disso, é possível notar que ao logo dos 50 ciclos voltamétricos ocorre um deslocamento do par e uma diminuição da intensidade. Isso pode ser explicado partindo da ideia de que a janela de potencial (-0,3 V à 1,4 V) provoca a instabilidade do filme sobre o ITO, fazendo com que parte do CG saia do eletrodo. Por outro lado, é evidente que em potenciais mais altos não existe a presença do par redox das espécies do GB ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$), sendo este um forte indício de que a eletrodeposição não tenha ocorrido.

Na eletrodeposição sobre os filmes da amostra de CG/Fe observamos um primeiro par redox entre 0,0 e 0,4 V referente à espécie de ferro de spin alto coordenado ao nitrogênio do ligante ciano, relacionada às transições entre branco da Prússia (PW) e azul da Prússia (PB). A presença de um segundo par redox entre 0,6 e 1,1 V indica a eletrodeposição do PB na interface do eletrodo, referente ao ferro de spin baixo coordenado ao carbono do ligante ciano e característico para transição entre PB e GB, como visto na Figura 12. Diferentes ciclos de eletrodeposição foram adotados para elaboração de filmes com diferentes características.^[35-39]

De forma mais clara, o primeiro par redox é uma contribuição do processo redox das espécies de Fe^{3+} em solução e das espécies de ferro do $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ presente em solução. Quando ocorre a formação do PB, as espécies metálicas provenientes da amostra de CG se complexam ao nitrogênio das espécies $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$. A coordenação do ferro ao nitrogênio do sal promove maior dificuldade para oxidação das espécies de ferro coordenadas ao carbono do sal e, como resultado, um desmembramento dos eventos redox acontece. Desta forma, ocorre um deslocamento do par redox das espécies de ferro coordenadas ao carbono do ligante ciano para maior potencial, caracterizando o par PB/GB.^[56]

Um fenômeno interessante foi observado no par redox de potenciais mais altos para as amostras AP_2, AP_5 e AP_10. Observou-se um incremento de corrente entre o segundo e 7 ciclos, como pode ser observado na Figura 12 (d). Ficou claro que entre o 7º e 8º ciclos de eletrodeposição inicia-se uma queda da corrente do par redox, seguindo até o final do 50º ciclo. Novamente, este

comportamento mostra que o filme é relativamente instável em uma faixa de potencial extensa como a utilizada, entretanto, é notória a facilidade com que o AP é depositado.

Para os filmes de 50 e 25 ciclos de eletrodeposição, pode ser observado nos voltamogramas que ao final de ambas as eletrodeposições o segundo par redox tem um perfil discreto, indícios de que elevados números de ciclos provocam a instabilidade do filme. A faixa de potencial extensa unida com as características morfológicas do CG que inibem o empilhamento do material, são aspectos cruciais e que podem definir a estabilidade e a aderência do filme sobre ITO.

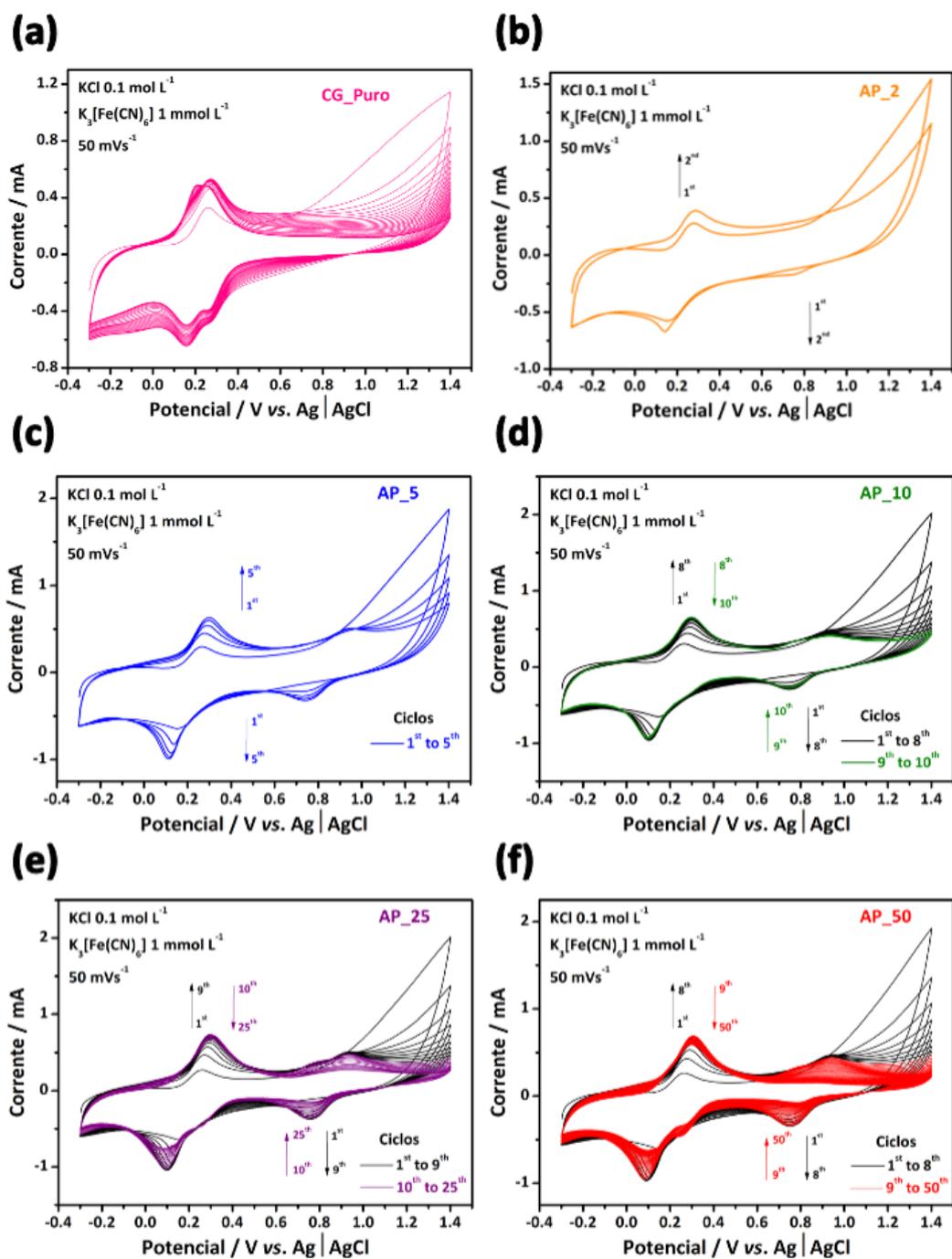


Figura 12. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} , eletrólito $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, para o eletrodo de *Crumpled* puro (a), e modificação dos eletrodos de CG com (b) 2 ciclos, (c) 5 ciclos, (d) 10 ciclos, (e) 25 ciclos e (f) 50 ciclos voltamétricos. Fonte: Autor.

Os perfis eletroquímicos apresentados na Figura 13 (a) mostram características capacitivas para os eletrodos de filmes de CG/Fe e CG puro, sendo observado apenas um processo redox discreto para o filme CG/Fe na faixa de potência entre 0,0 e 0,4 V referente à oxirredução das espécies de ferro confinadas no CG. Por outro lado, quando observados os perfis dos compósitos,

ambos apresentam 2 processos redox típicos do azul da Prússia. Um primeiro processo entre 0,0 e 0,4 V referente transição entre espécies entre PW e PB e um segundo entre 0,6 e 1,0 V para conversão entre o PB e GB.

Além disso, foi observado um incremento nos pares redox de acordo com o maior número de ciclos de eletrodeposição realizados, indicativo de que para maiores quantidades de ciclos voltamétricos realizados há uma maior quantidade de azul da Prússia depositado sobre o filme. Porém, é possível observar um deslocamento de potencial gerando uma maior histerese nos sistemas com maiores números de ciclos quando comparados com os eletrodos AP_2 e AP_5, mais claramente no par PB/GB.

A Figura 13 (b) apresenta a intensidade de corrente do pico entre 0,6 e 0,9 V registradas durante a eletrodeposição. O comportamento das curvas dos compósitos apresenta um perfil comum nos primeiros ciclos de eletrodeposição. Um incremento de corrente pronunciado entre os primeiros 2 ciclos, de cerca de 150 μA , é comum para todos os compósitos. Isto pode ser um indício de que a reação heterogênea para a formação do azul da Prússia ocorre de forma facilitada logo nos primeiros 2 ciclos voltamétricos.

Em continuidade, foi registrado um incremento de corrente menos intenso para os ciclos seguintes, entre o 6º ~9º ciclo para os compósitos AP_10, AP_25 e AP_50, sendo este um indício de que se alcança um limite de eletrodeposição de PB sobre o CG entorno do 9º ciclo voltamétrico. Este fenômeno pode ser explicado devido a facilidade de acesso aos poros da estrutura CG e retirada das espécies de espécie $\beta\text{-FeOOH}$, facilitando posterior síntese eletroquímica do PB na superfície do CG.^[35]

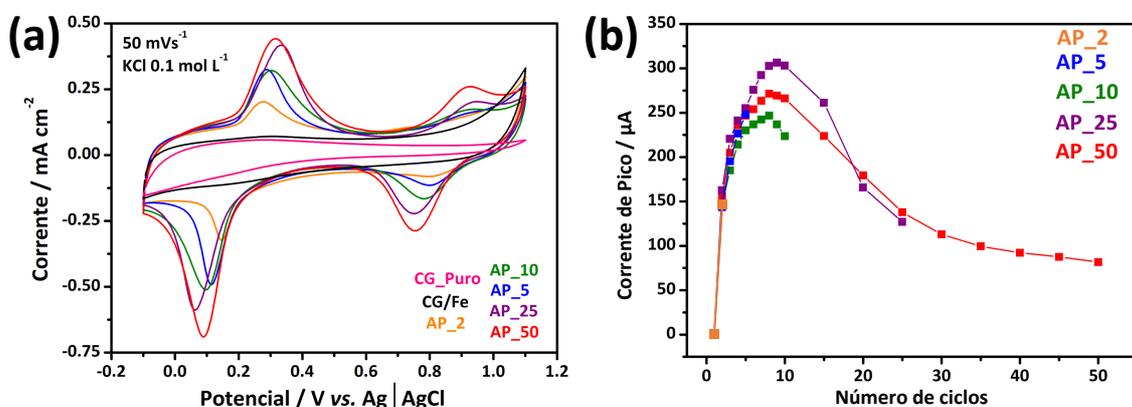


Figura 13. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados e para o filme de CG/Fe e CG puro previamente à eletrodeposição (a) em uma taxa de

varredura de 50 mVs^{-1} , eletrólito KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Curva de intensidade de corrente de pico para os voltamogramas de eletrodeposição (b) Fonte: Autor.

A Figura 14 apresenta as imagens de MEV dos filmes após a eletrodeposição. Para a amostra de 2 ciclos apresentadas na Figura 14 (a), observou-se uma morfologia rugosa do filme com estruturas do CG distribuídos homogeneamente sobre a maior parte do ITO. Esta característica também é evidente para os filmes AP_2, AP_5, AP_10, AP_25 apresentados em Figura 14 (b-d), respectivamente. Entretanto, quando observado a imagem do filme após 50 ciclos de eletrodeposição (amostra AP_50), foi observado a formação de aglomerados do material e aumento de regiões vazias (defeitos no filme), de forma a expor o ITO por completo. Além disso, é clara a presença de nanoestruturas cúbicas presentes nestes defeitos, que outrora não foi observado para amostras de AP_2 e AP_5.

Em maiores magnificações (Figura 15 (a)), embora não distribuídas de maneira homogênea sobre o filme, é evidente a presença de estruturas cúbicas com tamanho médio de $47,9 \text{ nm} \pm 15,9$ sobre a superfície do filme AP_2. De forma semelhante, a superfície do filme AP_5, Figura 15 (b), apresenta estruturas cúbicas com tamanho de partícula em torno de $70,0 \text{ nm} \pm 30,0$ além de uma maior quantidade e melhor distribuição das nanopartículas. Observa-se que para ambos os compósitos a inexistência de nanopartículas eletrodepositadas nas regiões defeituosas do filme.

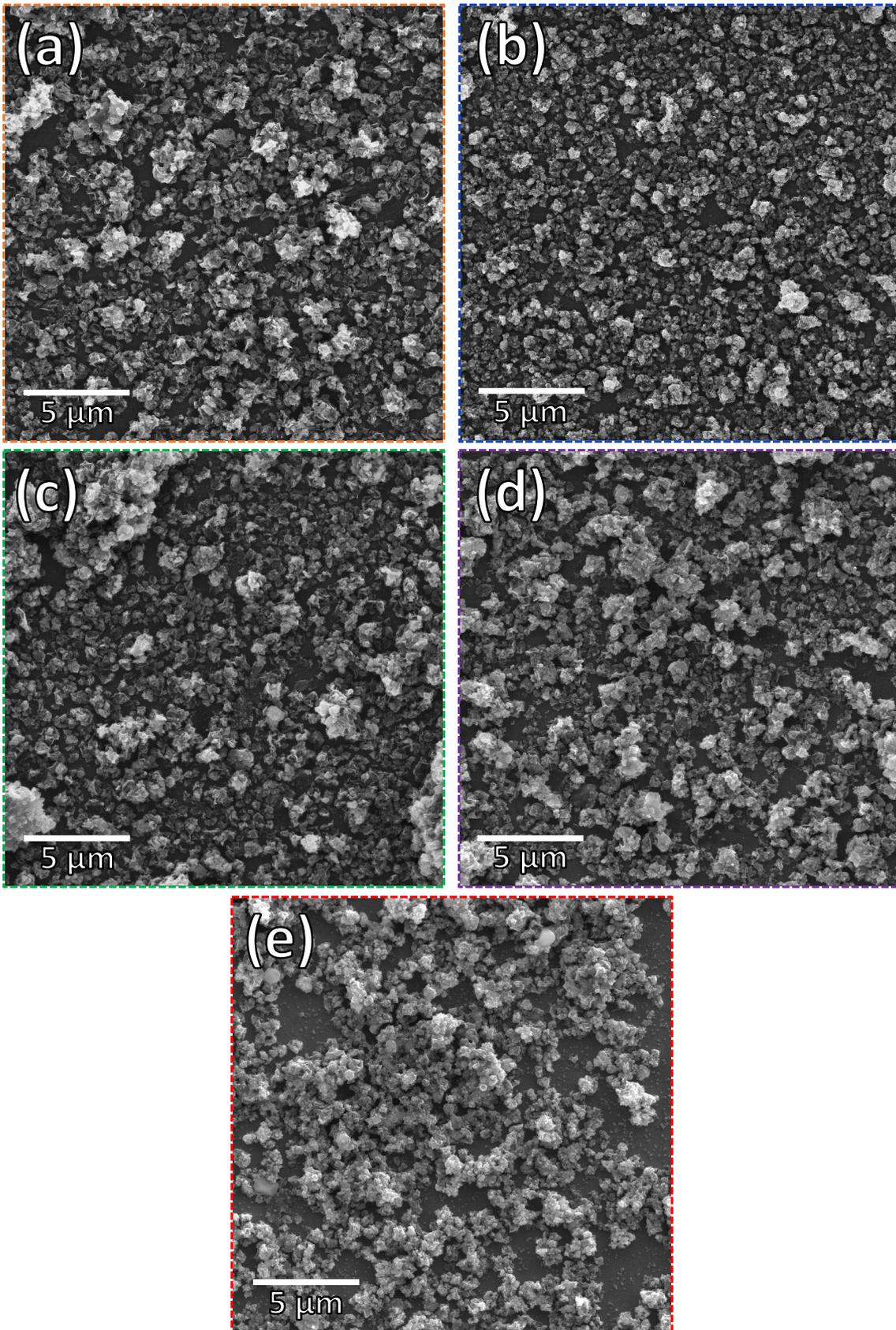


Figura 14. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: Autor.

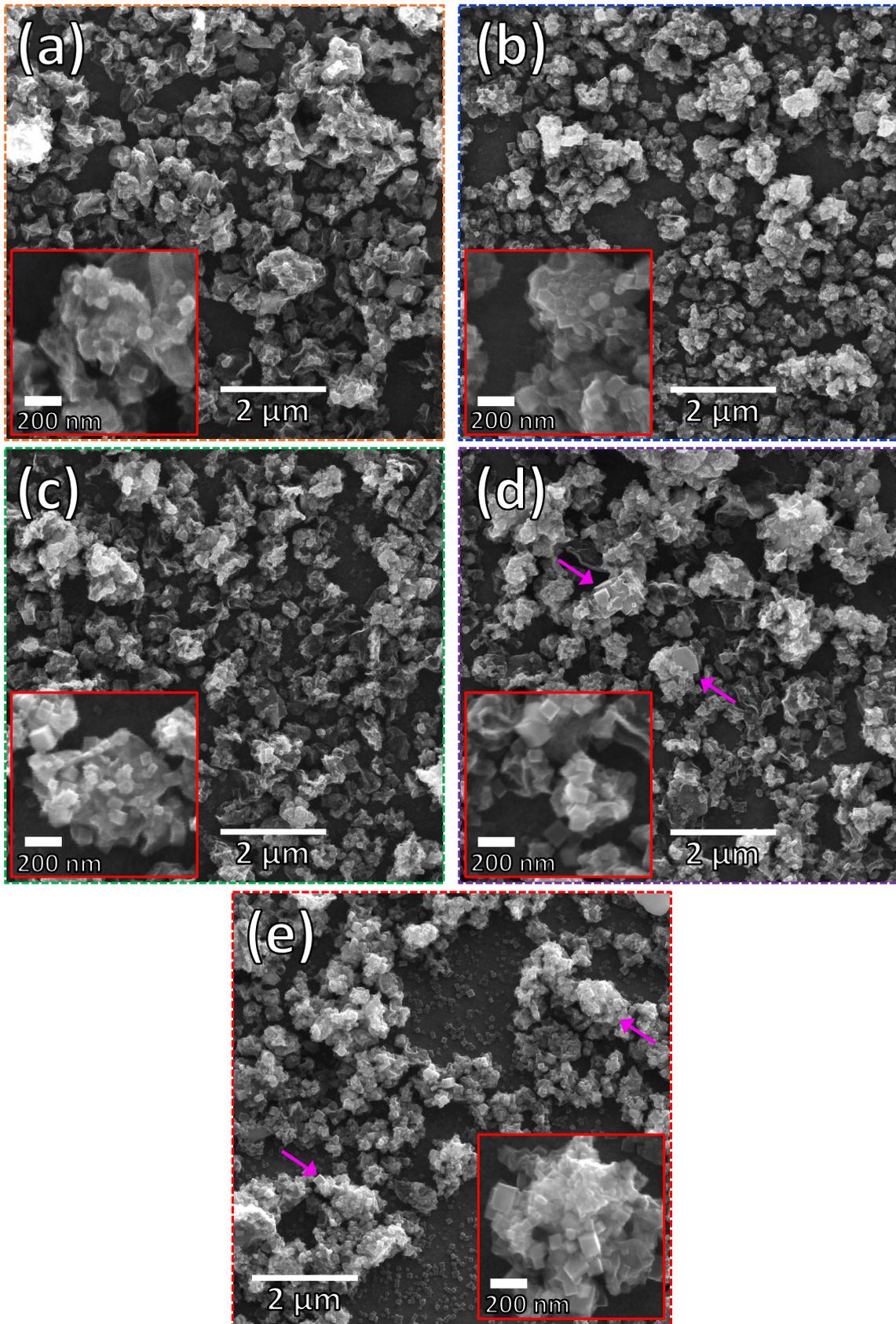


Figura 15. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: Autor.

Quando observado em maiores ampliações, na Figura 15 (c), o filme AP_10 apresenta uma distribuição homogênea dos nanocubos com tamanho de $81,8 \text{ nm} \pm 31,2$ sobre a superfície do CG, embora seja evidente a presença de cubos sobre a superfície do ITO. Para os filmes AP_25 e AP_50 Figura 15 (d) e (f), respectivamente, foi registrado um aumento do número de nanopartícula e aumento no tamanho das mesmas, $120,9 \text{ nm} \pm 57,5$ para a amostra AP_25 e $153,0 \text{ nm} \pm 62,0$ para AP_50.

Além das diferentes distribuições de tamanho de partículas ocasionadas pela variação do número de ciclos voltamétricos realizados, é evidente a presença de nanopartículas depositadas diretamente sobre o ITO de forma que a ocorrência tenha aumentado em função do número de voltametrias cíclicas como foi observado para a amostra AP_50 Figura 15 (e). Para melhor compreensão, a Figura 16 trás imagens de maiores ampliações e com ênfase em regiões de defeitos nos filmes.

Para as amostras AP_2 e AP_5 (Figura 16 (a) e (b)), não foi observada nenhuma estrutura cubica característica do AP eletrodepositada sobre o ITO. De forma contrária, a amostra AP_5 (Figura 16 (b)) apresentou pequenos cubos, embora poucos, presentes nas regiões de defeitos. A ocorrência foi ainda maior quando observada a amostra AP_10 (Figura 16 (c)), onde foram registrados cubos bem definidos e distribuído sobre o ITO. Para filmes com maiores números de ciclos voltamétricos, AP_25 e AP50 (Figura 16 (d-e)), observa-se um aumento no tamanho médio de partícula dos cubos de PB além da frequência de ocorrência. Esses resultados demonstram que para as amostras com número de ciclo entre 10 e 50 há uma tendência no aumento de defeitos do filme e, também, a nucleação de novas nanopartículas de PB passa a não ser mais preferencialmente na superfície do CG, mas também diretamente sobre a superfície do ITO.

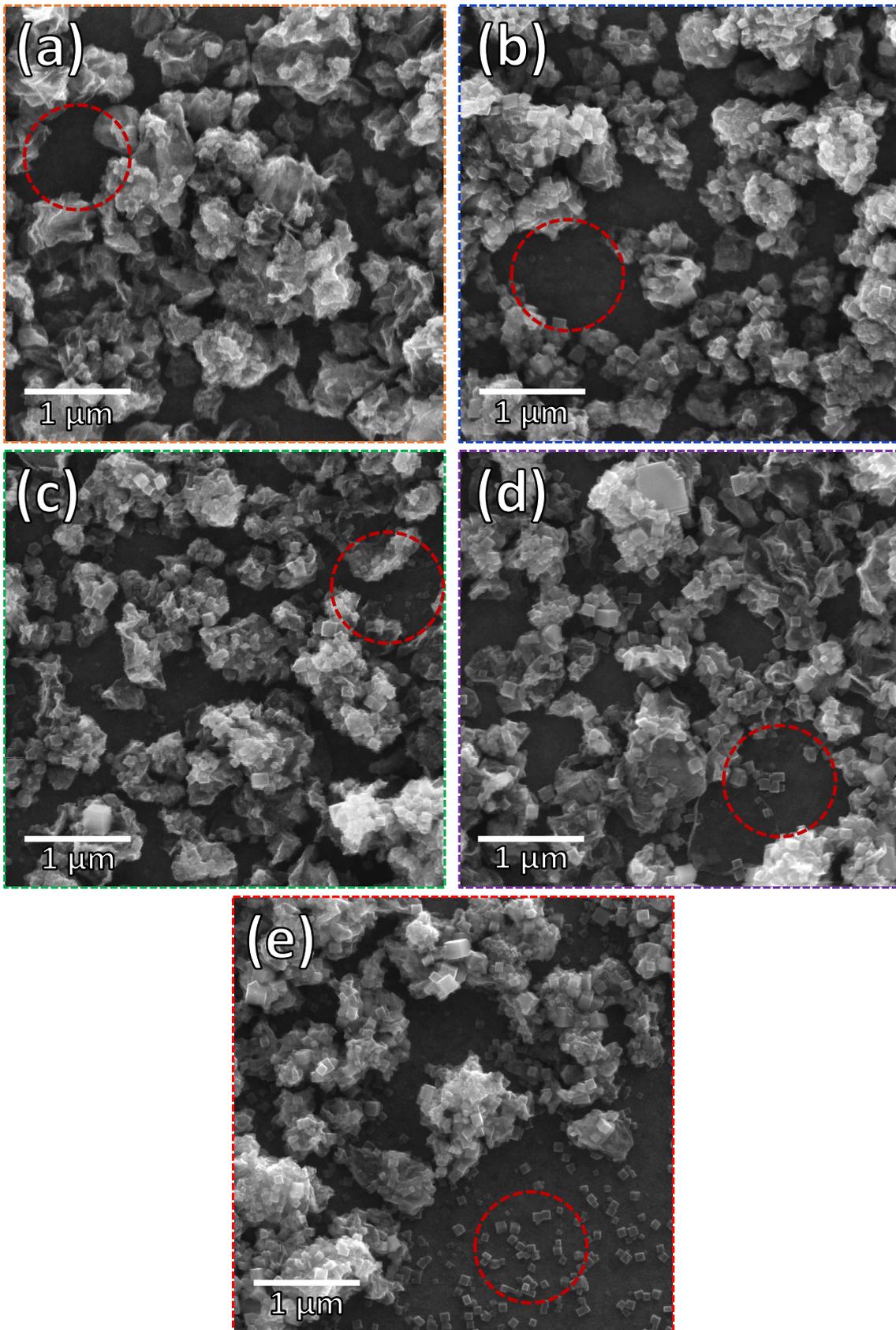


Figura 16. Imagens de MEV para os filmes AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: Autor.

Estas observações sugerem que, como visto na curva de intensidade de corrente de pico, após o 7º- 8º ciclo de eletrodeposição o material tem uma forte tendência a se soltar do ITO. Uma das possíveis explicações pode ser o fato de que para a síntese do PB, como supracitado, espécies férricas e espécies de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se complexam na interface do eletrodo/eletrólito. Possivelmente, a rápida lixiviação do ferro para o seio da solução e a abundância de espécies de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ provocam a síntese de nanopartículas do PB na interface ITO/CG causando a perda de aderência do filme e, conseqüentemente, a perda de material. A morfologia semelhante a bolas de papel amassada do CG também é um fator crucial para este comportamento observado, uma vez que a imobilização do material na superfície do ITO por longevos ciclos voltamétricos pode ser dificultada.

Os histogramas do tamanho das nanopartículas de PB nestes filmes são apresentados na Figura 17. É evidente a manutenção do à medida que se aumenta o número de ciclos voltamétricos realizado na eletrodeposição, sendo esta uma característica do controle morfológico dos materiais. De acordo com o observado nas imagens de MEV, os histogramas apresentam uma ampla faixa de tamanhos (crescente de acordo com maior número de ciclos realizados), sendo reflexo das condições de eletrodeposição, sugerindo um mecanismo onde os cubos já existentes continuam a crescer enquanto novos cubos são formados.

Foi observado uma taxa de crescimento acelerada entre a amostra AP_2 e AP_5, saindo de tamanho médio de 47,9 para 70,0 nm. Embora o crescimento das nanopartículas de PB ocorra preferencialmente para as NPs mais velhas, observa-se para a amostra AP_10, um perfil diferenciado daqueles apresentados para as amostras AP_2 e AP_5. Comparado os tamanhos de AP_5 e AP_10, percebe-se uma diminuição na taxa de crescimento. Isso pode estar diretamente ligado à nucleação de novas nanopartículas diretamente sobre ITO interferir no crescimento e nucleação da NPs sobre o CG, de modo a provocar uma competição pelas espécies de ferro.

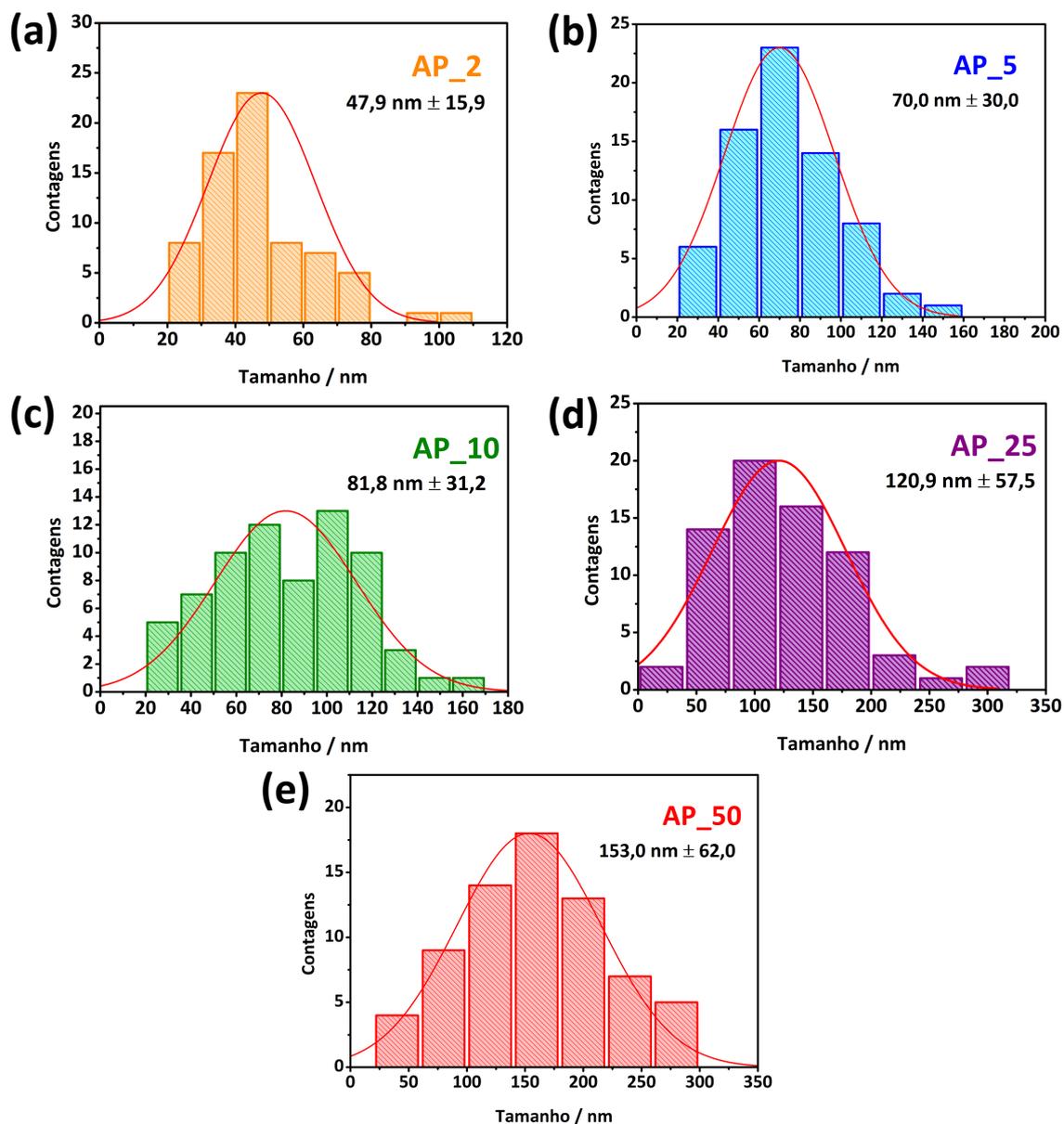
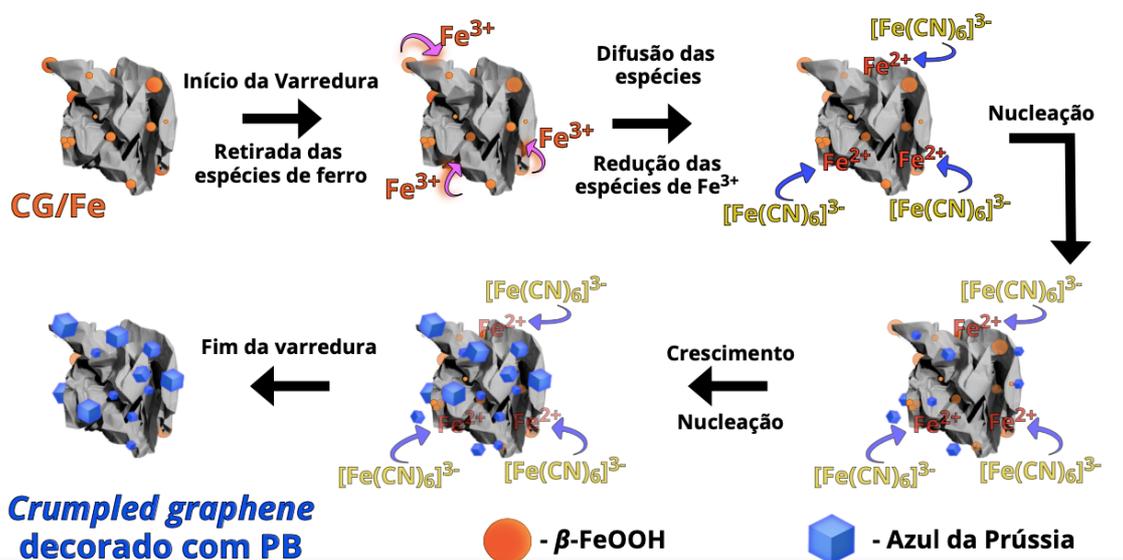


Figura 17. Histograma do tamanho médio de nanopartícula de PB sobre o filme de CG para as amostras AP_2 (a), AP_5 (b), AP_10 (c), AP_25 (d) e para o filme AP_50 (e). Fonte: Autor.

De forma geral, o aumento do número de ciclos voltamétricos contribuiu para mudanças morfológicas e estruturais do filme, ocasionando em diferentes tamanhos de nanopartículas de azul da Prússia eletrodepositadas, em defeitos nos filmes de CG e na modificação direta da superfície do ITO. A deposição eletroquímica mostrou ser eficiente e a nucleação das nanopartículas aparenta ser preferencialmente na superfície do filme de CG nos primeiros 5 ciclos voltamétricos. Com base no que já foi discutido até aqui, pode-se então

representar o mecanismo da reação de eletrodeposição do PB sobre os filmes finos de *crumpled graphene*, de acordo com o que é apresentado nas etapas do Esquema Síntese 5 a seguir.^[35]



Esquema 5. Esquema representativo da eletrodeposição de PB sobre filmes finos de *crumpled graphene* decorados com espécies de ferro. Fonte: Autor.

Como a etapa inicial é primordial, logo no primeiro ciclo voltamétrico realizado ocorre a difusão das espécies de Fe^{3+} lixiviadas do CG/Fe, em um sentido anódico do voltamograma. Como segunda etapa, a inversão de polarização do eletrodo de trabalho provoca a redução das espécies de ferro liberadas na interface eletrodo/eletrólito à Fe^{2+} , tornando-as pontos de nucleação (terceira etapa) das nanopartículas de PB uma vez que há abundância de espécies de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução. A partir disto, a elevada concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução e a constante liberação de ferro do CG ocasionam a crescimento (quarta etapa) daquelas NPs mais velhas que decoram o CG de forma simultânea à formação de novos pontos de nucleação até o término do experimento de eletrodeposição dos filmes.^[35]

Baseado na metodologia adotada para deposição das nanopartículas de PB nos filmes interfaciais de CG/Fe 1:1, para o material CG/Fe 1:3 foram adotadas as mesmas estratégias e condições de eletrodeposição por voltametria cíclica. Desta forma, os eletrodos apresentaram um perfil eletroquímico semelhante durante a eletrodeposição, embora com pouca intensidade para o par redox característico da conversão de PB à GB, como pode ser observado na Figura 18 (a). Esta menor intensidade pode estar ligada à uma menor quantidade

de Fe^{2+} na interface eletrodo/eletrólito. Como já explicado no Esquema 5, é necessário a retirada de espécies de ferro confinadas na estrutura do CG. Uma taxa menor de deposição indica uma menor quantidade de espécies de ferro na interface eletrodo/eletrólito.

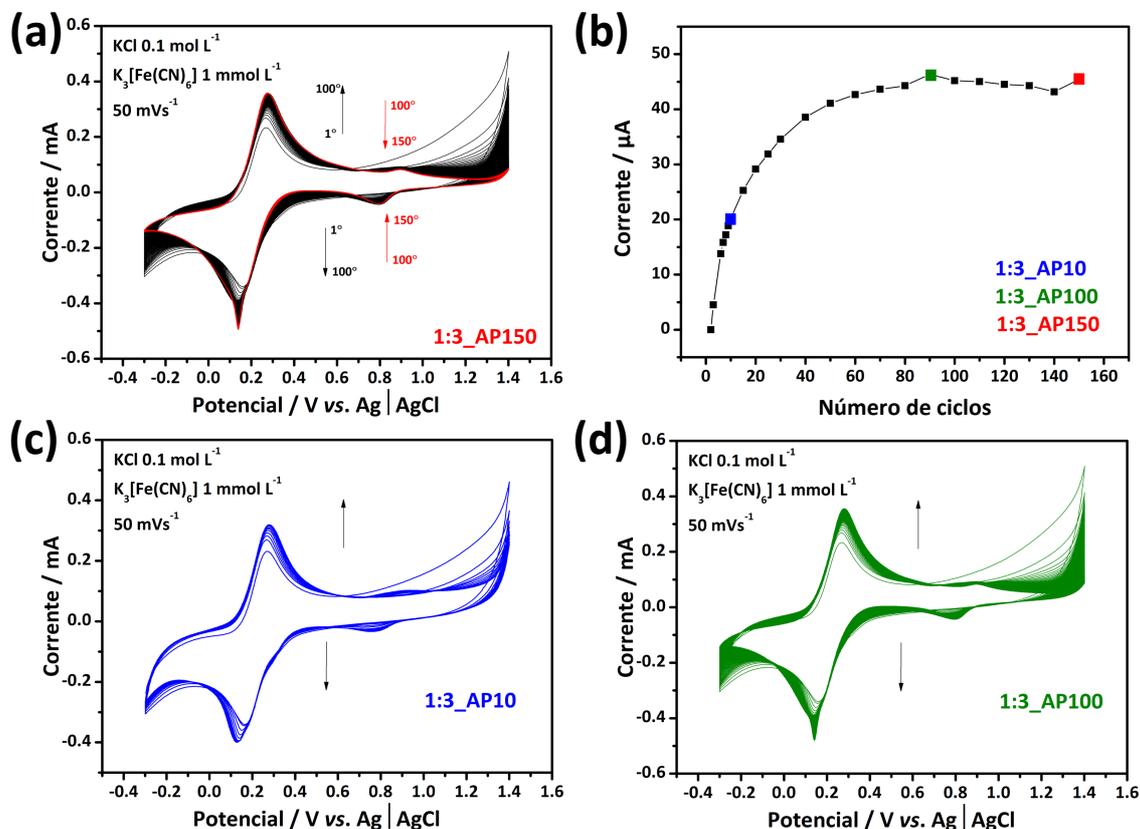


Figura 18. Voltamograma cíclico de eletrodeposição, taxa de velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} , eletrólito $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, para o eletrodo CG/Fe 1:3 com 150 ciclos (a), Curva de intensidade de corrente de pico para o par redox entre 0,6 e 0,9 V, e voltamogramas de eletrodeposição de 10 ciclos (c) e 100 ciclos (d). Fonte: Autor.

É evidente a presença de dois processos redox característicos do PB. Além daquele citado acima, é atribuído ao PB o par redox entre $-0,1$ e $0,5 \text{ V}$ característico da conversão entre PW e PB (e uma contribuição das espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução), conforme as equações (1) e (2). Como observado na modificação dos filmes da amostra CG/Fe 1:1, a deposição do PB contribui para o aumento da intensidade do processo, ocasionando o deslocamento do par PW/PB.^[35-39]

O crescimento do PB foi acompanhado ao longo dos ciclos voltamétricos de acordo com o incremento de corrente para o par PB/GB e verificou-se um incremento de corrente até o 100° ciclo de deposição, Figura 18 (b), e uma leve

queda da intensidade de corrente até o 150º ciclo sendo um indicativo da diminuição da atividade eletroquímica do PB. Como observado anteriormente para os compósitos formados com a amostra CG/Fe 1:1, este decréscimo de corrente pode estar associado com a diminuição da estabilidade do filme sobre o ITO. Esta instabilidade promove a perda de material eletroativo para a solução e, como consequência, diminuição da área eletroquimicamente ativa do filme.

Desta forma, limitou-se a eletrodeposição à uma quantidade de 150 ciclos voltamétricos e, como estratégia para compreender o sistema e compará-lo, foram produzidos eletrodos com 10 e 100 ciclos de eletrodeposição como mostra a Figura 18 (c) e (d), respectivamente. A caracterização morfológica dos filmes interfaciais produzidos com a amostra CG/Fe 1:3 revelou uma organização diferente daquela observadas nos filmes a base de CG/Fe 1:1. É evidente a formação descontinuada do filme de CG, Figura 19 (a), de modo que uma grande parcela da superfície do ITO permaneceu descoberta. De fato, a contribuição de ferro na massa do material é cerca de 37% maior que da amostra CG/Fe 1:1. É importante ressaltar que para a fabricação dos filmes interfaciais a partir do CG/Fe 1:3 foi utilizada a mesma metodologia aplicada para a amostra CG/Fe 1:1. Portanto, as falhas presentes no filme estão diretamente ligadas à massa insuficiente de CG utilizada para a produção de um filme.

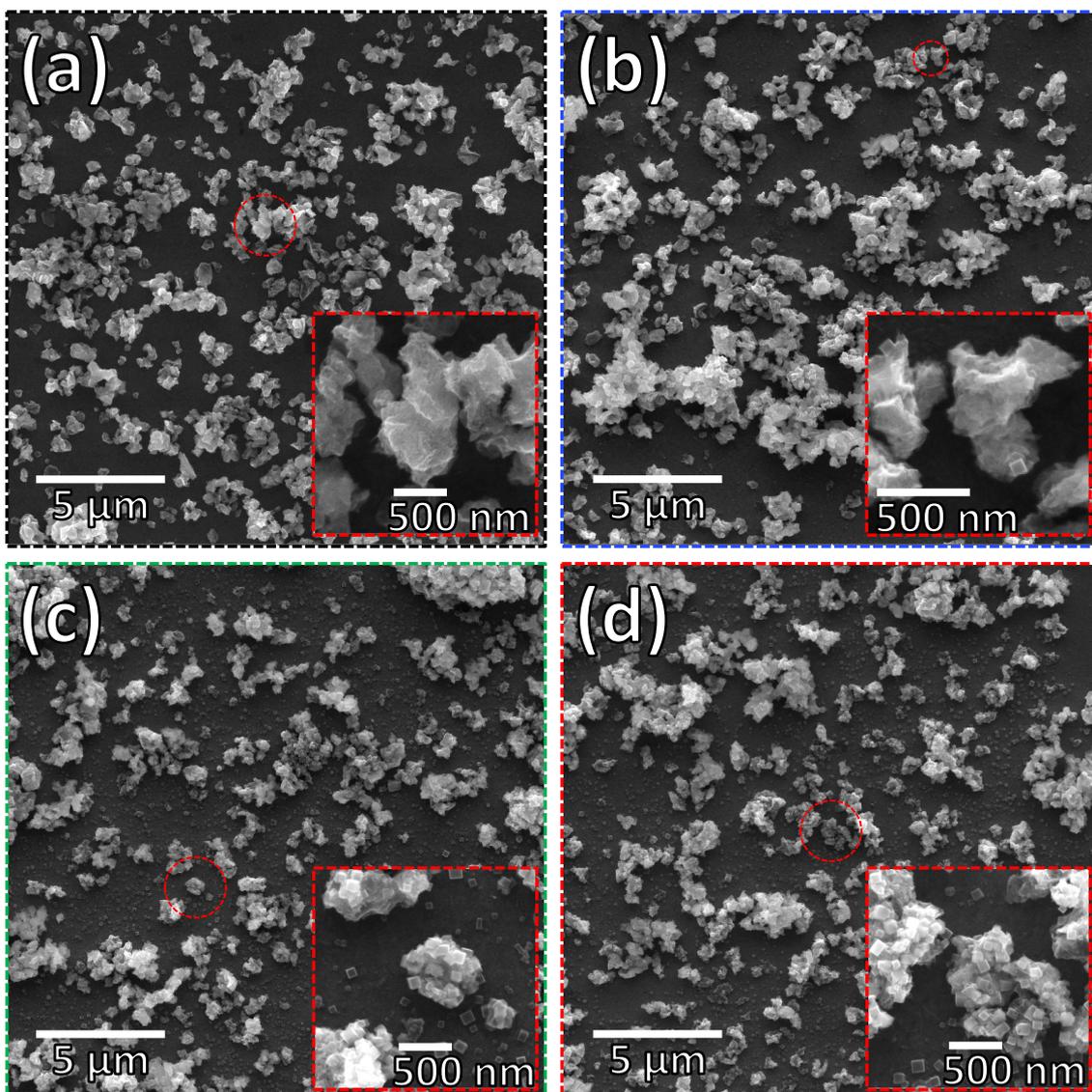


Figura 19. Imagens de MEV para o filme de CG/Fe 1:3 (a), amostra 1:3_AP10 (b), 1:3_AP100 (c), 1:3_AP150 (d). Fonte: Autor.

Para as amostras de filmes decorados com PB, foi observado a presença dos nanocubos em ambas as amostras, Figura 19 (b-d). Para o filme com 10 ciclos de eletrodeposição, a distribuição do PB mostrou-se heterogênea e em pouca quantidade de cubos sobre as estruturas de CG, Figura 19 (b). Para maiores números de ciclos, foi registrado a presença de grande quantidade de cubos decorando a superfície do CG e, simultaneamente, a superfície do ITO. De fato, a baixa disponibilidade de CG no filme pode ser um fator contribuinte para a nucleação e crescimento das nanopartículas diretamente no ITO. O perfil eletroquímico destes eletrodos em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, figura 20 (a), exibe um comportamento eletroquímico semelhante ao observado para os filmes a base

da amostra de CG/Fe 1:1. Contudo, foi verificado menores valores de corrente de pico para os filmes em questão, sendo este um efeito proveniente da menor quantidade de material que constitui o filme. As fotografias digitais mostram uma maior transparência para o filme interfacial de CG/Fe 1:3 e demais filmes após a eletrodeposição do PB, figura 20 (b).

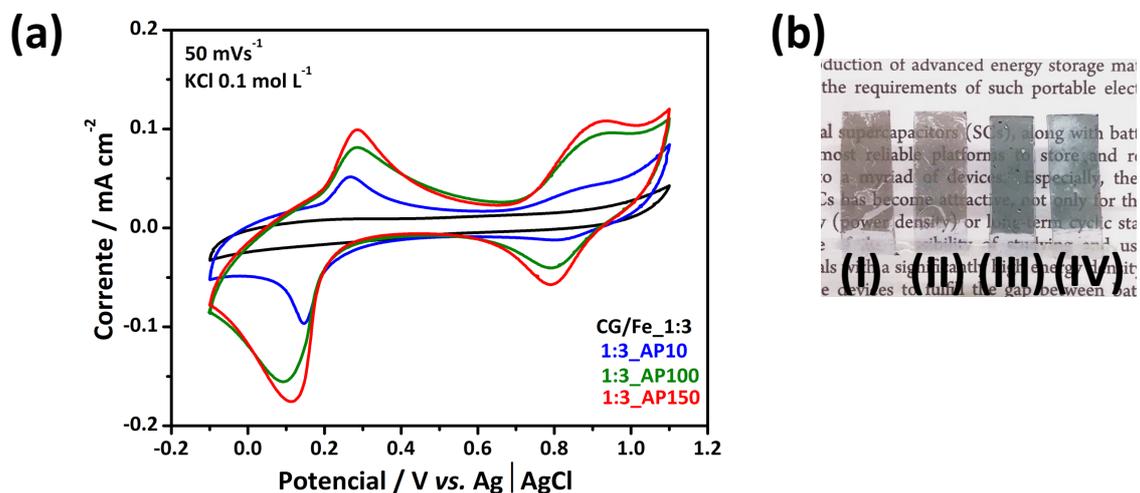


Figura 20. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados e para o filme de CG/Fe e CG puro previamente à eletrodeposição (a) em uma taxa de varredura de 50 mVs⁻¹, eletrólito KCl 0,1 mol L⁻¹. (b) Fotografias digitais dos filmes (I) CG/Fe 1:3, (II) 1:3_AP10, (III) 1:3_AP100 e (IV) 1:3_AP150.

Todas estas observações feitas para os filmes a base de CG/Fe 1:3 contribuíram para o entendimento do sistema de formação dos filmes interfaciais, embora não realizadas variações experimentais para produção dos filmes, os aspectos físicos do CG/Fe 1:3 e morfológicos dos filmes a base deste material demonstraram a importância do ajuste desde sua síntese e a influência direta em sua performance eletroquímica e aspectos morfológicos dos filmes.

4.4 Caracterização de filmes finos compósitos entre azul da Prússia e CG/Fe 1:1

Com base nos estudos morfológicos e eletroquímicos previamente realizados, os filmes a base de CG/Fe 1:1 foram caracterizados utilizando diferentes técnicas, como Espectroeletróquímica UV-Vis, Difração de raios X e técnicas eletroquímicas. Os difratogramas obtidos dos filmes AP_5 e AP_10, apresentados na Figura 21, revelam um perfil diferenciado daquele registrado do

filme de CG/Fe. Picos pronunciados e característicos para os planos (200), (220), (400), (420) e (440) da estrutura do azul da Prússia em 17,5°, 25,0°, 35,2°, 41,1° e 51,6°, respectivamente. Estes planos confirmam então a identidade das nanoestruturas cúbicas eletrodepositadas sobre o CG, sendo, de fato, nanocubos de PB. Além disso, para o difratograma do compósito AP_5 notou-se a presença de picos característicos para $K_3[Fe(CN)_6]$, sendo este um resíduo do sal utilizado no eletrólito durante a eletrodeposição.^[39,56]

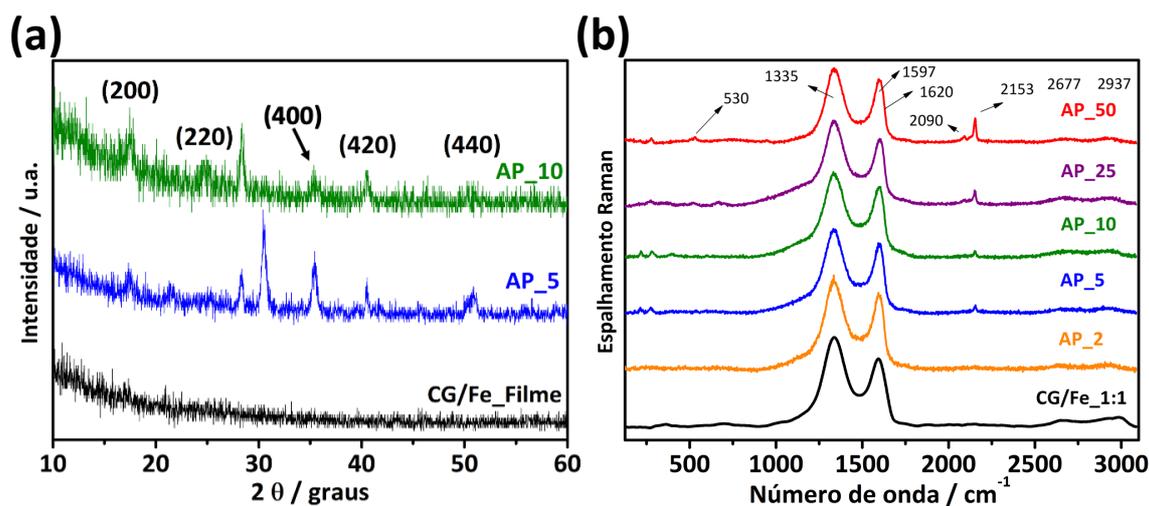


Figura 21. Difratograma dos filmes finos das amostras CG/Fe (linha preta), AP_5 (linha azul) e AP_10 (linha verde) em (a). Espectros Raman das amostras de filmes apresentados em (b). Fonte: Autor.

Os espectros Raman obtidos das amostras dos filmes, Figura 21 (b), apresentam perfis característicos para materiais grafíticos como é o caso do CG. Foi registrada a bandas D (1335 cm^{-1}) que está associada à quebra de simetria entre carbonos da estrutura das folhas de rGO que compões o CG, ocasionada por porções onde há a presença de carbonos com hibridização diferente sp^2 e, também, aos “defeitos” localizados nas bordas. Além disso, a banda G (1597 cm^{-1}) característica dos modos de estiramento das unidades C=C, D’ (1620 cm^{-1}) e G’ (2677 cm^{-1}) atribuídas para materiais grafíticos sendo relacionadas à organização da estrutura. e a banda G+D em 2937 cm^{-1} para o espectro da amostra CG/Fe_1:1 (linha preta).^[35-38]

Além delas, , outro conjunto de bandas que são modos vibracionais característicos do HMC compõe o espectro dos compósitos em 2090 e 2153 cm^{-1} sendo estes atribuídos ao estiramento das unidades $C\equiv N$ dos ligantes cianos aparecem mais intensas a partir da amostra AP_5 (linha azul). Outra banda

característica dos HMC aparece em comprimento de onda mais baixo, sendo 530 cm^{-1} , e atribuída aos modos vibracionais da porção $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$.^[36]

A intercalação de cátions na estrutura dos HCM é característica dos processos redox apresentados por essa classe de materiais, sendo proveniente de seus centros metálicos para efeito de compensação de carga da estrutura química. Fatores importantes devem ser levados em consideração durante o evento de intercalação, como o raio hidratado do cátion e o tamanho dos sítios intersticiais do HCM. A difusão das espécies portadoras de carga interfere diretamente nas propriedades eletroquímicas, como a estabilidade do HCM. Em casos onde os interstícios não forem grandes o suficiente a inserção de cátions com raio hidratados grandes, como Li^+ , pode promover a perda de estabilidade e atividade eletroquímica do material, visto que a saturação dos sítios ativos ocorre pela ligeira expansão da estrutura quando reduzida possibilitando a entrada de espécies maiores. Porém, o contrário não ocorre. Durante a oxidação da estrutura do PB (e análogos), uma pequena deformação contrária ocorre dificultando ou impedindo a saída do cátion da estrutura do HCM.^[56,62]

Desta forma, a performance eletroquímica do PB também é dependente da natureza do cátion, além de suas características estruturais como água de coordenação e quantidades de defeitos. Assim, do ponto de vista da aplicação do AP e seus análogos como constituintes de material eletroquimicamente ativo para construção de dispositivos de armazenamento de energia, como baterias, é importante a análise em diferentes cátions visto que durante os processos de carga/descarga ocorrem a inserção e retiradas das espécies.^[56]

A estabilidade dos filmes frente a consecutivos ciclos voltamétricos, foram avaliadas em diferentes valores de potenciais hidrogeniônicos da solução eletrolítica de $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$. Para isto, filmes da amostra AP_10 foram submetidos a 50 ciclos voltamétricos em uma faixa de potencial de $-0,1$ a $1,1\text{ V}$, à 50 mV s^{-1} , variando o pH do eletrólito. Foi avaliado a intensidade de corrente relativa entre o 50º ciclo e 2º ciclo voltamétricos, para o pico catódico localizado entre $0,0$ e $0,2\text{ V}$ referente ao processo redox das espécies ferrosas/férricas do PB como apresentado na figura 22 a seguir.

O gráfico apresentado na Figura 22 (a) exibe a relação de intensidade entre o quinquagésimo e o primeiro ciclos voltamétricos realizados em diferentes pH. Foram observados comportamentos diferentes ao varrer pH $4,0$, pH $5,0$, pH $6,0$,

pH 7,0 e pH 8,7. O compósito entre CG e PB apresentou uma alta estabilidade em meio ácido com uma perda de intensidade de pico inferior à 10% de corrente, indicando uma pequena perda de PB eletroativo. Em contrapartida, a varredura em pH 8,7 mostrou um decréscimo significativo (~ 75% de corrente perdida) indicando a quebra da estrutura do PB e possível formação de β -FeOOH em solução.

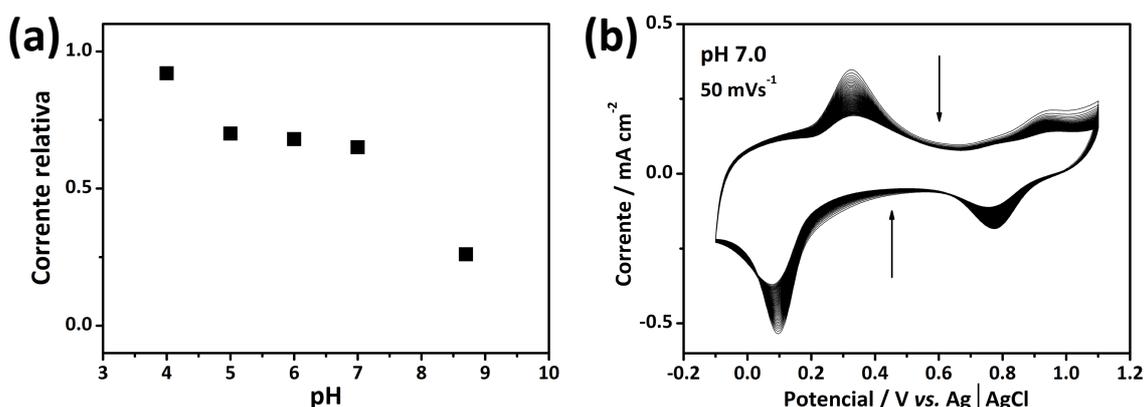


Figura 22. Curva de intensidade relativa de pico catódico entre 50^o e o 1^o ciclos voltamétricos, centrado entre -0,1 e 0,2 V, em varredura à 50 mV s⁻¹, em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes pH (a). voltamograma cíclico referente à 49 varreduras (2^o ao 50^o ciclo juntos) do estudo de estabilidade do filme decorado com AP (compósito AP_10) KCl 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0. Fonte: Autor.

Entre as varreduras de pH 5, pH 6 e pH 7, ambas apresentaram comportamento semelhantes com perdas de correntes de pico inferiores à 30%. Isto mostra que mesmo em pH 7 o material possui uma estabilidade eletroquímica significativa, como é mostrado no voltamograma ciclo da Figura 22 (b), sendo esta estabilidade proveniente de interações π - π , em que o CG atua como um doador de elétrons e o PB como receptor de elétrons.^[35] Isso tudo revela um sinergismo importante entre a nanoestrutura do CG e a do PB, potencializando a possível aplicação destes materiais em eletrólitos aquoso e neutros.

A estabilidade do compósito também foi analisada por voltametria cíclica utilizando diferentes eletrólitos, NaCl 0,1 mol L⁻¹ e LiCl 0,1 mol L⁻¹ pH 5 por 25 ciclos à 50 mV s⁻¹, apresentando comportamentos diferentes daquele já observado em KCl 0,1 mol L⁻¹. Para ambos os íons, Li⁺ e Na⁺, o material não demonstrou boa estabilidade, tendo uma perda acima de 90% das correntes faradáicas características dos processos redox do PB, como mostra a Figura 23

(a) e (b). Este comportamento eletroquímico registrado para os cátions Li^+ e Na^+ tem relação direta ao parâmetro de cela do AP e ao tamanho do raio hidratado das espécies inseridas na estrutura. Tendo tamanho de cela menor que o de seus análogos, por exemplo o análogo de Rutênio - conhecido como púrpura da Prússia - com 10,42 Å, o azul da prússia (10,16 Å) apresenta certa limitação de eletrólitos sendo geralmente empregado eletrólitos de potássio visto o pequeno tamanho de raio hidratado (1,25 Å) quando comparado ao Na^+ (1,83 Å) e ao Li^+ (2,37 Å).^[62] Desta forma, a inserção dos cátions Na^+ e Li^+ provocam a quebra dos sítios intersticiais do AP, levando a perda de atividade eletroquímica dos filmes.

Uma maior estabilidade eletroquímica para eletrólito de K^+ é proveniente do seu menor raio hidratado, quando comparados com os outros cátions em questão, mostrando então uma melhor interação com a estrutura do azul da Prússia.

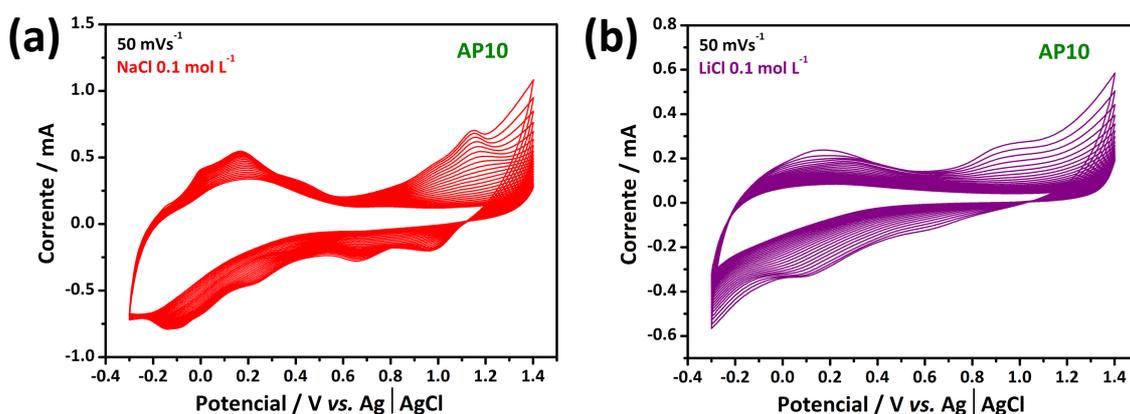


Figura 23. Voltamogramas cíclicos referente à 24 varreduras (2º ao 25º ciclo juntos) do estudo de estabilidade do filme decorado com AP (compósito AP_10) em (a) NaCl 0,1 mol L⁻¹ e (b) LiCl 0,1 mol L⁻¹, ambos em pH 5. Fonte: Autor.

Além da caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica realizadas, foram avaliadas as propriedades electrocrômicas dos compósitos AP_5, AP_10, AP_25 e AP_50. Para isto foi utilizado a técnica de espectroeletróquímica UV-Vis que, como descrito na seção 3, consiste na varredura de comprimento de onda do ultravioleta à região visível em diferentes polarizações do eletrodo. Para isto, um sistema eletroquímico de três eletrodos foi montado dentro de uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e diferentes potenciais de

polarização foram aplicados no eletrodo de trabalho; foram utilizados os próprios filmes depositados sobre ITO como eletrodo de trabalho.

Uma das características já citadas de materiais da classe do HMC é o eletrocromismo, proveniente do processo redox de seus diferentes centros metálicos que constituem a estrutura química destes materiais. [35-39] [63] Desta forma, a técnica de espectroeletróquímica foi utilizada como forma de estudar as propriedades eletrocromáticas dos compósitos formados e monitorar a influência do número de ciclos voltamétricos realizados na eletrodeposição do PB nos eletrodos a base dos compósitos CG/Fe 1:1. Os diferentes potenciais aplicados promovem estados de oxidação diferentes e interferem diretamente na cor dos eletrodos. A Figura 24 a seguir mostra os espectros UV-vis coletados durante a aplicação de potencial por meio de cronoamperometria.

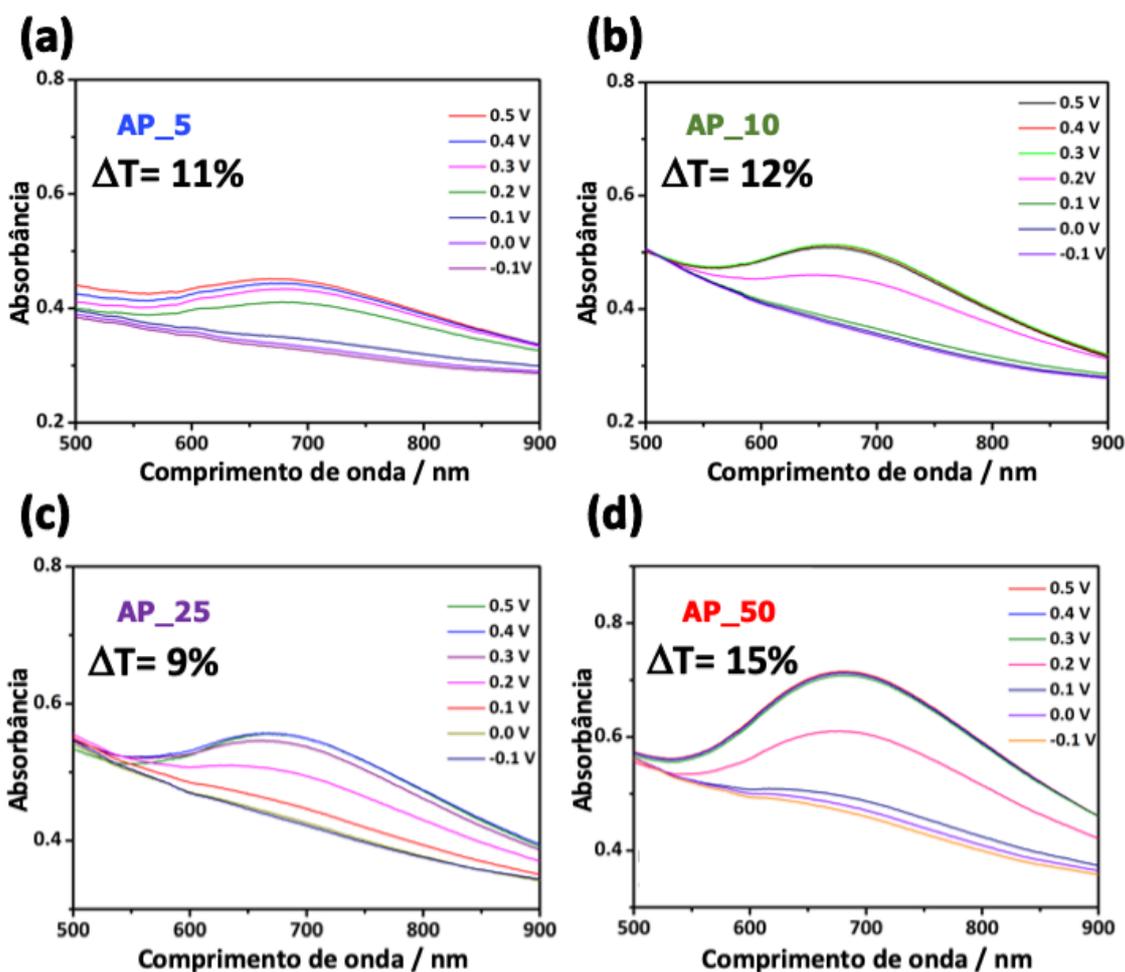


Figura 24. Espectros UV-vis coletados durante a Espectroeletróquímica em diferentes potenciais para a amostra (a) AP_5, (b) AP_10, (c) AP_25 e (d) AP_50. Ambas em eletrólito KCl 0,1 mol L⁻¹. Fonte: Autor.

Uma banda intensa na região de 680 nm surge nos materiais quando aplicado um potencial de 0,2 V, sendo este o potencial de oxidação para conversão de PW em PB como mostra a equação (1), apresentando absorção máxima entre os potenciais 0,4 e 0,5 V, resultados que corroboram com as medidas eletroquímicas de voltametria cíclica. Este comprimento de onda corresponde ao processo de transferência de carga metal-ligante característico do PB.^[39,63] Além disso observa-se a influência do parâmetro utilizado durante a eletrodeposição sendo que os filmes apresentam maiores absorbâncias e ΔT (delta transmitância) ao aumentar o número de ciclos voltamétricos de eletrodeposição realizados. Entretanto, a amostra AP_25 apresenta um comportamento diferente ainda que tenha sua absorbância máxima para o comprimento de 680 nm maior que as registradas pelos filmes AP_5 e AP_10.

4.5 Estudo de aplicação de filmes compósitos entre *Crumpled Graphene* e azul da Prússia em armazenamento/conversão de energia elétrica

Foram realizadas medidas de carga/descarga para todos os materiais formados a partir dos filmes sobre ITO com a finalidade de um estudo prévio de aplicação em sistemas de baterias aquosas de potássio. A Figura 25 (a) a seguir mostra os perfis registrados para o filme CG/Fe em diferentes densidades de corrente. Fica claro a partir destes perfis de carga/descarga (CD) o formato triangular das curvas, indicando um comportamento característicos de capacitores eletroquímicos. Deste modo, foram calculados a capacitância específica do compósito a partir da equação (6), e obteve-se valores de 51,1 F g⁻¹, 24,6 F g⁻¹, 20,8 F g⁻¹ e 13,8 F g⁻¹ em densidades de corrente de 100 mA, 250 mA, 500 mA e 1000 mA, respectivamente.

$$C_{sp} = \frac{i \times \Delta T}{\Delta V \times m} \quad (4)$$

Por outro lado, quando avaliado os perfis dos filmes após a eletrodeposição de PB, Figura 25 (b), observa-se a presença de platôs nos perfis de carga e descarga para todos os compósitos entre CG/AP, embora não simétricos, mas sendo uma clara diferença de comportamento eletroquímico quando avaliados

os perfis para os filmes de CG/Fe.^[19] Vale ressaltar que a presença de platôs é uma evidência de sistemas do tipo bateria, sendo característicos para processos redox lentos que ocorrem no eletrodo devido a entra/saída de íons potássio intercalados na estrutura porosa do PB.

A figura 25 (b) mostra os perfis de CD para os filmes com diferentes números de ciclos voltamétricos realizados durante a eletrodeposição do azul da Prússia, ambos obtidos com uma densidade de corrente de 100 mA g^{-1} e em uma faixa de potencial entre 0,0 e 0,65 V (vs. Ag/AgCl) em eletrólito KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

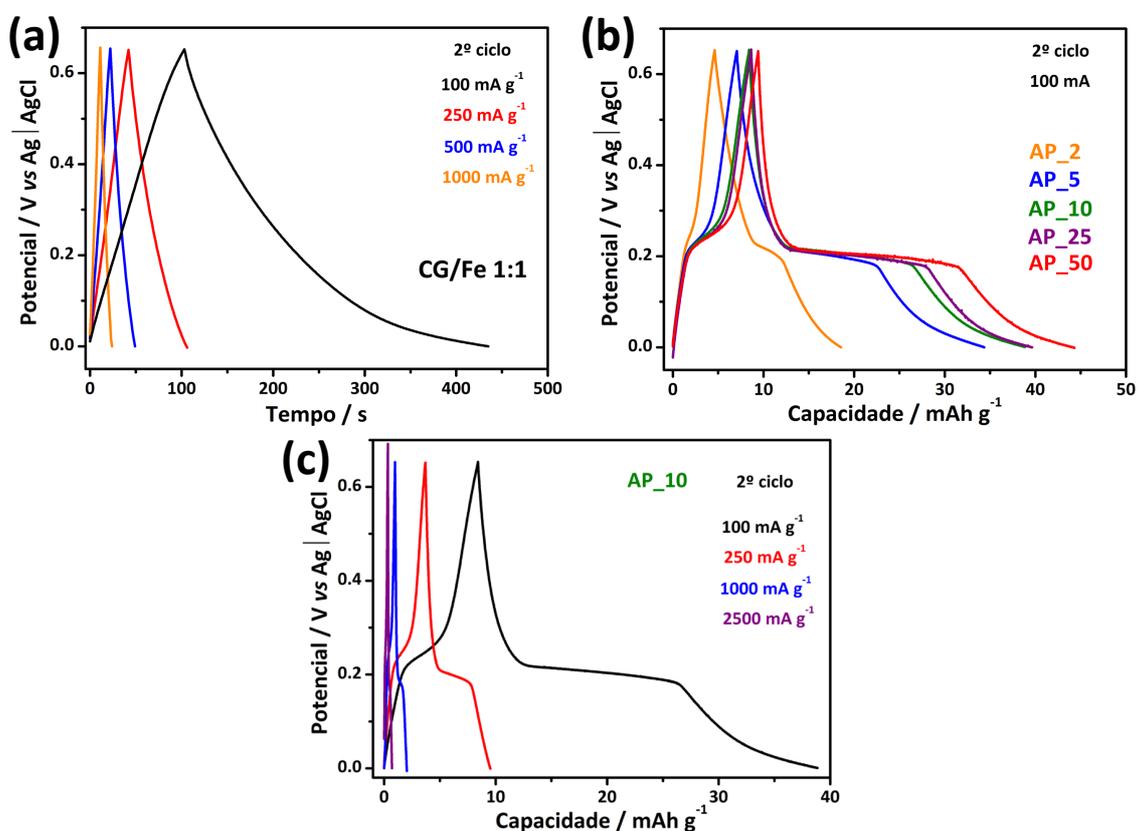


Figura 25. Perfis de carga e descarga para o filme da amostra CG/Fe 1:1 (a) e compósitos após a eletrodeposição de azul da Prússia (b) em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Perfis de carga e descarga para o compósito AP_10 em diferentes taxas de densidade de corrente, em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em (c). Fonte: Autor.

Os filmes apresentaram diferentes perfis de carga/descarga, sendo que os filmes de maiores número de ciclos voltamétricos realizados durante a eletrodeposição apresentaram uma maior capacidade, sendo elas $18,5 \text{ mAh g}^{-1}$, $34,7 \text{ mAh g}^{-1}$, $38,4 \text{ mAh g}^{-1}$, $40,0 \text{ mAh g}^{-1}$ e $44,4 \text{ mAh g}^{-1}$, para os compósitos AP_2, AP_5, AP_10, AP_25 e AP_50, respectivamente. Todos os materiais

apresentaram um platô próximo à 0,20 V, sendo este um potencial pertencente à faixa de potencial para o processo redox do par PW/PB.

Percebe-se uma grande diferença nos valores de capacidade do filme PB-2 para o filme PB-5 (cerca de 88% de aumento), indicando a influência de maiores quantidades de PB na capacidade dos materiais. Para os compósitos com maiores ciclos de eletrodeposição, a diferença nos valores de capacidade não é significativa, indicando que há um limite de PB que decora o CG e contribui de forma eficaz nos valores de capacidades dos filmes. Estes resultados condizem com o que foi observado nas imagens de MEV.

O material AP₁₀ foi avaliado em diferentes densidades de correntes e suas curvas de carga e descarga são apresentadas na Figura 25 (c). Foi registrado um comportamento comum para o material, em que há perda significativa de sua capacidade ao aumentar a densidade de corrente, explicado pela resistência interna do material que regula a velocidade do processo de entrada e saída de íon K⁺ na estrutura do AP. Ainda assim foram obtidos valores de 38,4 mAh g⁻¹, 9,2 mAh g⁻¹, 2,3 mAh g⁻¹ e 1,0 mAh g⁻¹, em taxa de 100 mA g⁻¹, 250 mA g⁻¹, 1000 mA g⁻¹ e 2500 mA g⁻¹, respectivamente.

Para os filmes de CG/Fe 1:3, Figura 26, as medidas de carga/descarga dos materiais mostram uma baixa capacidade em mAh g⁻¹ quando comparados aos resultados obtidos para os filmes de CG/Fe 1:1. Isso é reflexo das características observadas nas imagens de MEV apresentadas na Figura 19. De fato, a morfologia do filme tem influência direta para o compósito e os filmes formados a base de CG/Fe 1:3 apresentam uma pequena quantidade de CG e, como consequência, uma menor quantidade de material eletroquimicamente ativo. Este resultado mostra a importância do sinergismo entre as nanoestruturas de carbono e as nanopartículas de PB. A presença de CG, além da maior disponibilidade de área superficial para eletrodeposição PB, contribui também para os aspectos capacitivos dos filmes e contribui para a performance dos materiais frente à experimentos de carga/descarga.

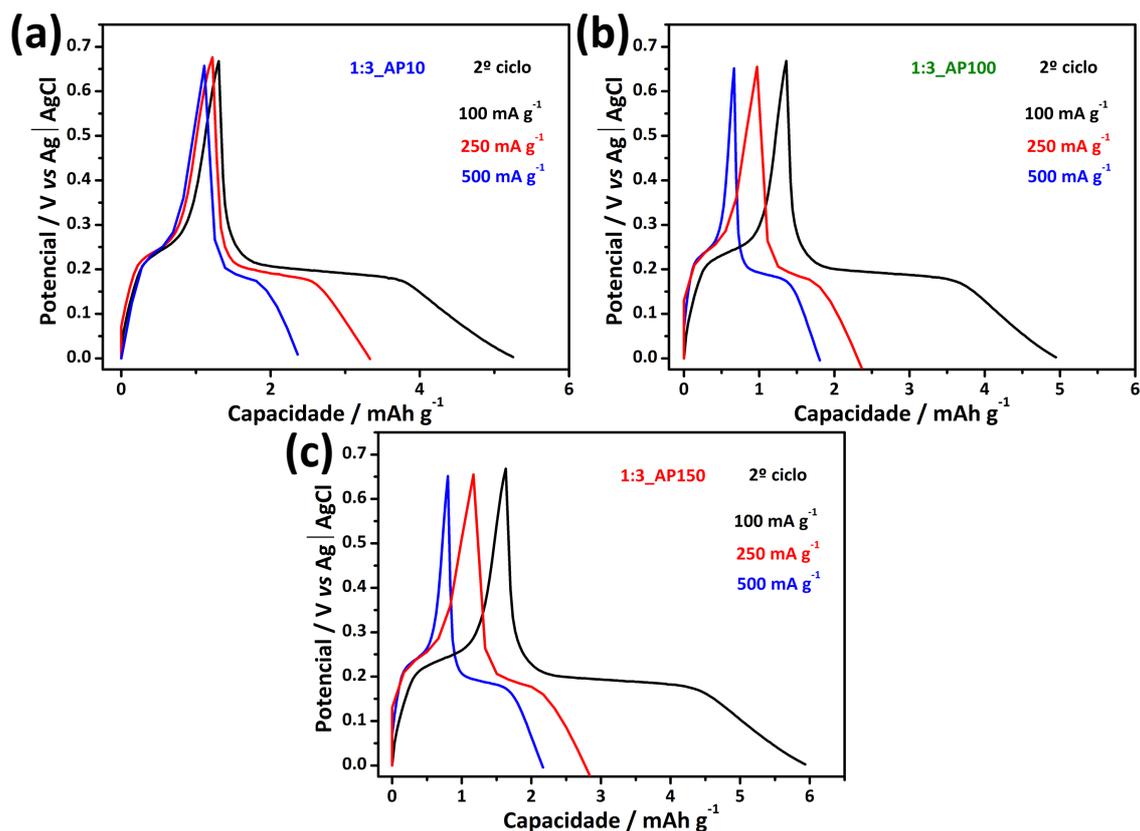


Figura 26. Perfis de carga e descarga para o filme da amostra CG/Fe 1:1 (a) e compósitos após a eletrodeposição de azul da Prússia (b) em KCl 0,1 mol L⁻¹. Perfis de carga e descarga para o compósito AP_10 em diferentes taxas de densidade de corrente, em KCl 0,1 mol L⁻¹ em (c). Fonte: Autor.

As curvas de CD apresentaram perfil semelhantes àqueles observados para os filmes baseados na amostra CG/Fe 1:1 com a presença de platôs definidos entre 0,15 e 0,3 V, embora apresentem uma capacidade específica baixa, sendo 5,2, 5,0 e 6,0 mAh g⁻¹ em uma taxa de 100 mA g⁻¹ para as amostras de 10, 100 e 150 ciclos de eletrodeposição, respectivamente. Em outras palavras, os resultados de CD mostraram a influência dos parâmetros de sínteses dos filmes na performance eletroquímica dos eletrodos e sugerem o ajuste da concentração de CG/Fe 1:3 utilizado durante a estabilização do filme na interface tolueno/água.

Baseado nos resultados apresentados para o compósito CG/Fe 1:1, foi avaliada a aplicação de filmes interfaciais multicamadas desta amostra em sistema de armazenamento de energia. Para isto, filmes de 3 e 5 camadas foram produzidos de acordo com a metodologia informada na sessão experimental e as amostras foram denominadas CG/Fe 1:1_3C CG/Fe 1:1_5C, respectivamente. A eletrodeposição (Figura 27) das nanopartículas de AP na

superfície dos filmes foi avaliada de forma semelhante ao estabelecido e foi verificada a condição de 15 ciclos voltamétricos para ambos os filmes de 5 e 3 camadas, sendo as amostras denominadas de AP15_3C e AP15_5C, respectivamente.

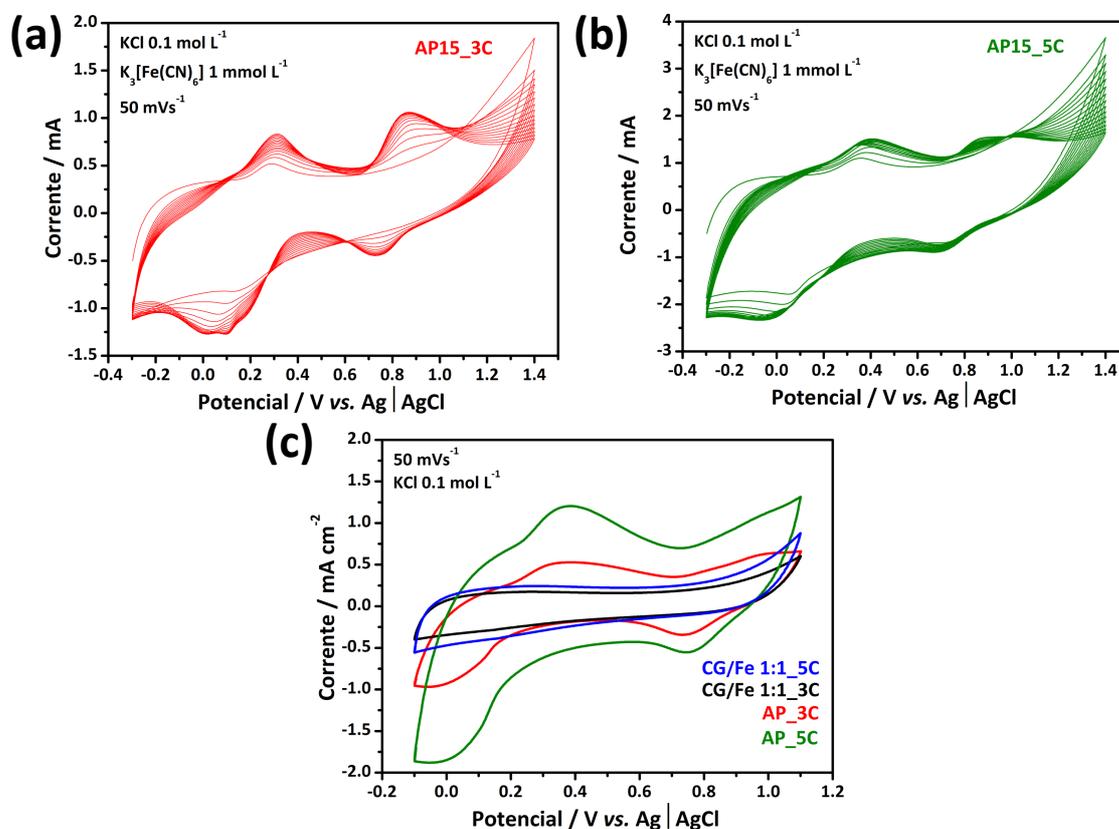


Figura 27. Perfis de eletrodeposição de PB em nas amostras de filmes multicamadas AP_3C (a) e AP_5C (b), perfis eletroquímicos em KCl 0,1 mol L⁻¹ (50 mV s⁻¹) dos filmes previamente e após a eletrodeposição em (c). Fonte: Autor.

A eletrodeposição do PB sobre os filmes multicamadas apresentou um perfil eletroquímico semelhante aos observados para os filmes de camadas únicas, embora os filmes multicamadas apresentem uma maior contribuição de corrente capacitiva no voltamograma. Esta característica pode estar ligada à maior quantidade de CG que compõe o filme, contribuindo para um ajuste diferente das propriedades elétricas dos filmes multicamadas quando comparados aos filmes de camada única.

É evidente que para o filme de 3 camadas, Figura 27 (a), os processos de conversão das espécies de PB são mais intensos aos apresentados pelo eletrodo de 5 camadas, Figura 27 (b), sendo também um indício de que o número de camadas pode afetar as propriedades elétricas do filme. Os voltamogramas

ciclos apresentados na Figura 27 (c) exibem os perfis dos eletrodos multicamadas antes e após a eletrodeposição de PB. Em ambos os voltamogramas, previamente a eletrodeposição do PB, as amostras CG/Fe 1:1_3 e para o CG/Fe 1:1_5C apresentam perfis capacitivos sem a presença de processos redox, com uma densidade capacitiva de, em média, 2 vezes maior do que apresentado para o filme de camada única na Figura 13 (a).

Para os eletrodos modificados com PB, os perfis apresentam um deslocamento dos picos redox do PB, sendo o primeiro processo localizado entre -0,1 e 0,7 V e o segundo processo localizado ente 0,5 e 1,0 V. É evidente um aumento na histerese dos processos redox para os eletrodos multicamadas, também sendo indícios de que as propriedades elétricas dos filmes foram modificadas de acordo com o número de camadas de filme CG/Fe 1:1 depositadas sobre o ITO.^[56]

As imagens de MEV dos filmes multicamadas apresentadas na Figura 28 revelam a morfologia porosa de ambas as superfícies dos filmes CG/Fe 1:1_3C em (a) e CG/Fe 1:1_5C em (d), embora o filme de 5 camadas apresente uma superfície com maiores aglomerados de material. Em maiores magnificações, foi observada a presença das estruturas cúbicas do PB sobre a superfície dos filmes, embora na amostra CG/Fe 1:1_3C ainda foi possível observar a estrutura porosa do CG. Diferente disto, a amostra CG/Fe 1:1_5C apresentou regiões completamente recobertas por PB.

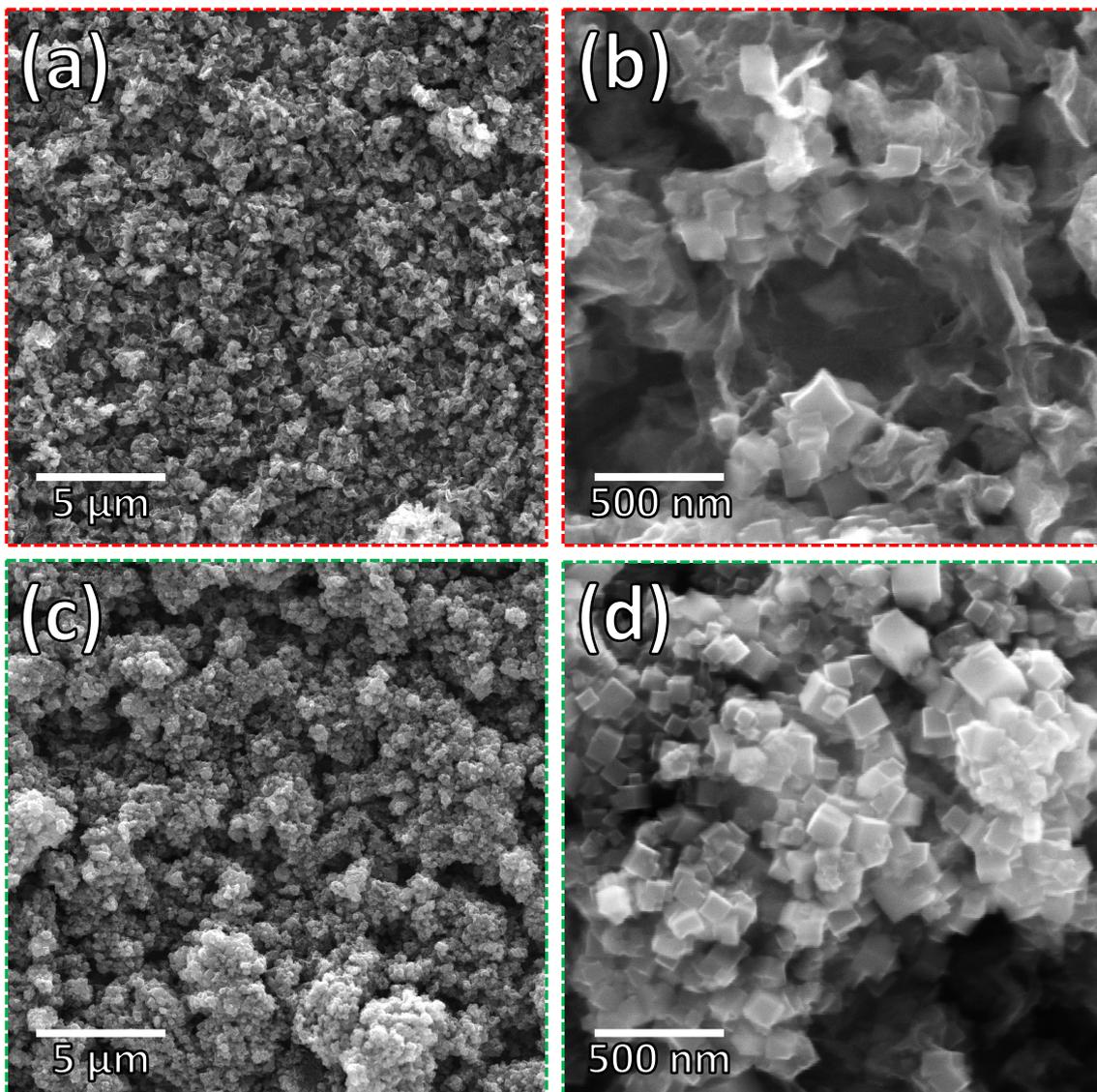


Figura 28. Imagens de MEV para as amostras de filmes multicamadas CG/Fe 1:1_3C em (a-b), e CG/Fe 1:1_5C em (c-d). Fonte: Autor.

A Figura 29, a seguir, mostra os perfis eletroquímicos de ambos os materiais frente a ciclos de carga/descarga em diferentes densidades de corrente. Ambos os perfis apresentam maior simetria entre as curvas de carga e descarga, indicando que para este sistema de multicamadas a difusão das espécies de K^+ tornou-se, cineticamente, mais equilibrada entre os eventos de difusão do portador de carga na estrutura do PB. Entretanto, foi observado uma menor capacidade para a amostras AP_5C comparada à amostra AP_3C. De fato, a performance eletroquímica pode estar associada diretamente à propriedade elétrica dos filmes.

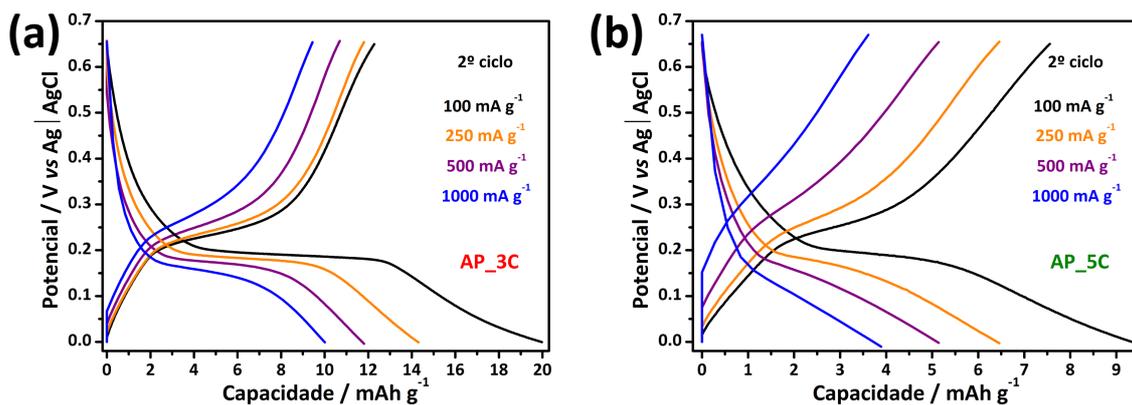


Figura 29. Perfis de carga e descarga, em diferentes densidades de corrente aplicadas, para a amostra multicamada AP_3C (a) e AP_5C (b) em KCl 0,1 L⁻¹. Fonte: Autor.

4.6 Construção de dispositivo de armazenamento de energia a partir de filmes multicamadas compósitos entre *Crumpled Graphene* e azul da Prússia

Tendo em vista os resultados eletroquímicos apresentados pela amostra AP_3C e com a finalidade de avaliar a aplicação dos filmes compósitos entre *crumpled graphene* e azul da Prússia, foi construído um dispositivo, Figura 30 (a), utilizando filmes de 3 camadas da amostra CG/Fe 1:1 como ânodo e a amostra AP_3C como cátodo. As medidas de voltametria cíclica apresentaram, Figura 30 (b), um processo redox entre 0,6 V e 0,8 V referente a conversão das espécies de PW/PB das nanopartículas do compósito. Para o cálculo da capacidade, a massa do dispositivo foi normalizada pela massa do filme do cátodo, apresentando valores de capacidade de 7,5 mAh g⁻¹ e 5 mAh g⁻¹ em densidades de correntes aplicadas de 50 mA g⁻¹ e 100 mA g⁻¹, respectivamente. É importante ressaltar que não foram realizados quaisquer estudos de otimização do ânodo.

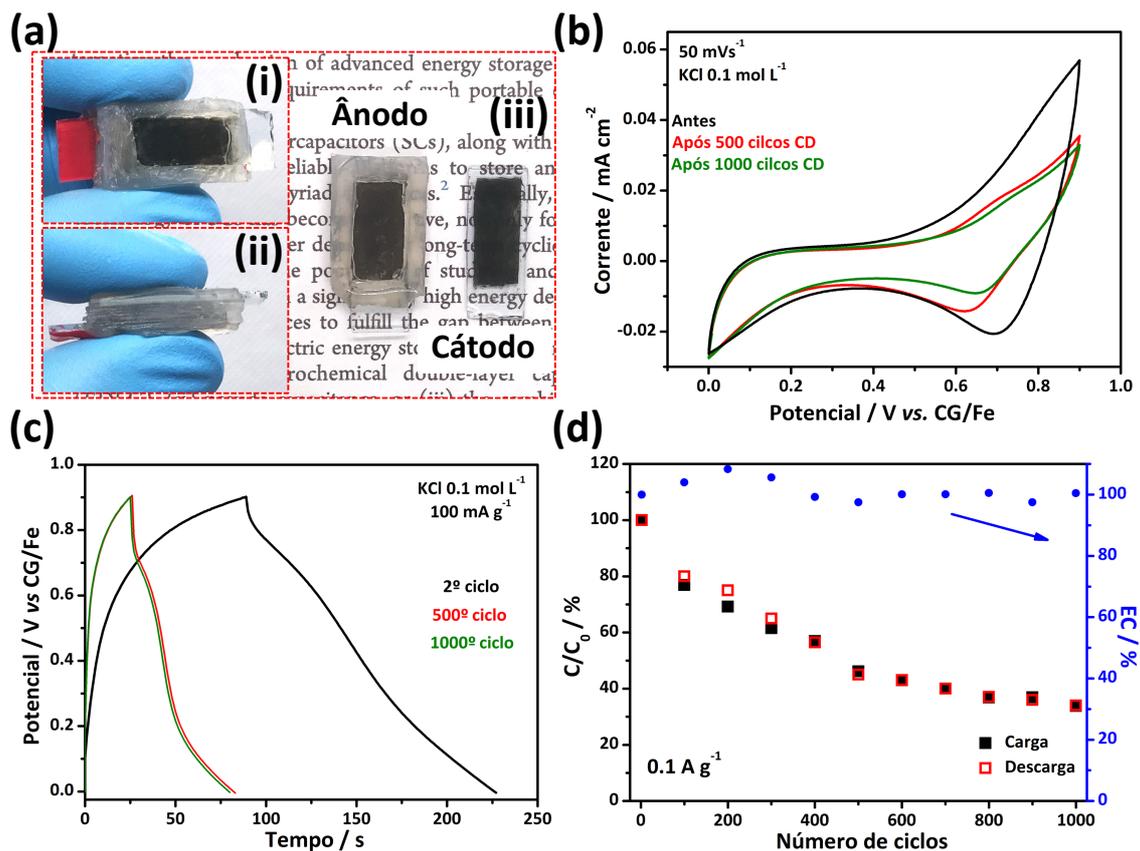


Figura 30. Fotografias digitais do dispositivo montado (a), perfis eletroquímicos (b) e perfis de carga e descarga (c) realizados antes e durante os testes de estabilidade, curva de retenção de capacidade e de eficiência coulombica ao longo de 100 ciclos de carga e descarga (d). Fonte: Autor.

Os perfis de CD remetem as características de materiais pseudocapacitivos, com ausência de platôs definidos entre a janela de potencial utilizada, exceto pelo processo discreto entre os potenciais de 0,6 e 0,8 V. É evidente a perda de capacidade apresentada no 500º ciclo, mais evidente na curva de estabilidade apresentada na Figura 30 (c). Toda via, o dispositivo apresentou boa eficiência coulombica ao longo dos 1000 ciclos de CD realizados e uma retenção da capacidade de 35% no 1000º ciclo (Figura 30 (d)). Embora os resultados de capacidade sejam baixos, a construção do dispositivo não otimizado demonstrou a funcionalidade dos filmes a base de CG e PB em dispositivos de armazenamento de energia do tipo bateria aquosa de potássio.

5 CONCLUSÕES

Filmes interfaciais de nanocompósitos entre *crumpled graphene* e nanocubos de azul da Prússia foram obtidos via metodologia eletroquímica para deposição das nanopartículas.

Através do método *spray-pyrolysis*, três nanomateriais baseados em grafeno amassado (CG) foram obtidos: amostra de CG puro, amostra de CG/Fe_1:1 e a amostra de CG/Fe_1:3. Foram investigadas as características eletroquímicas de cada um destes materiais, bem como realizados os estudos de relacionados à morfologia e comportamento vibracional dos materiais, além de testes para armazenamento de energia elétrica. A síntese de filmes finos a partir dos compósitos entre CG/Fe foi estudada para a formação eletrodos de camada única e eletrodos multicamadas. As amostras de CG/Fe demonstraram comportamentos típicos de supercapacitores eletroquímicos. De maneira geral, os resultados apresentados nesta dissertação demonstram a versatilidade do método *spray-pyrolysis* para a produção de *crumpled graphene* puro e decorado com nanopartículas de β -FeOOH, com diferentes propriedades eletroquímicas e morfológicas.

A rota de deposição eletroquímica do PB demonstrou-se eficiente, resultando em eletrodos com diferentes propriedades ópticas, estruturais e performance eletroquímicas. De forma geral, foi notado que o comportamento eletroquímico dos filmes sofre influência direta do número de voltametrias cíclicas realizadas durante o processo de eletrodeposição, uma vez que a variação do número de ciclos realizados influencia no tamanho das nanopartículas de PB eletrodepositadas sobre os filmes e, também, nas características estruturais dos filmes. Os materiais decorados com nanocubos de PB foram investigados em sistema de armazenamento de energia elétrica e demonstraram comportamentos característicos de baterias.

Com base na performance eletroquímica em diferentes íons (K^+ , Na^+ , Li^+) dos filmes baseados na amostra de CG/Fe_1:1 decorados com PB, especificamente a amostra AP_10 (capacidade específica de $44,4 \text{ mAh g}^{-1}$ em eletrólito de potássio), é evidente a limitação do azul da Prússia relacionada à baixa estabilidade eletroquímica em relação à íons maiores como sódio e lítio. Contudo, a classe dos HMC é rica em variedades de análogos como CoHCM,

NiHMC, RuHMC, entre outros, que possuem parâmetros de cela diferentes do PB e que apresentam comportamento eletroquímicos diferentes frente à íons maiores como o sódio. Desta forma, o estudo de compósitos entre análogos do PB e o CG pode gerar materiais com maiores capacidades específica e maior versatilidade para eletrólitos de sódio e lítio eletrólito. Além disso, o potencial dos eletrodos aqui produzidos pode ser explorado em sistemas de 2 eletrodos com maior eficiência a partir da combinação com ânodos adequados para essa aplicação. Ainda sim, o dispositivo fabricado apresentou uma capacidade de retenção de carga próxima de 40% e uma eficiência coulombica de 100% após 1000 ciclos consecutivos de CD.

6 REFERÊNCIAS

- [1] A. J. G. Zarbin, "Química de (nano)materiais," (in pt), *Química Nova*, vol. 30, pp. 1469-1479, 2007, doi: 10.1590/S0100-40422007000600016.
- [2] A. K. Lalitha, I. V. K. Viswanath, S. D. Bhagavathula, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications," *Materials today: Proceedings*, vol. 18, 6, pp. 2182-2190, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [3] Z. Niu *et al.*, "A "skeleton/skin" strategy for preparing ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube/polyaniline films for high performance supercapacitor electrodes," (in en), *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 9, pp. 8726-8733, 2012/07/31 2012, doi: 10.1039/C2EE22042C.
- [4] W. Xiangjian, L. Guankui, H. Lu, and C. Yongsheng, "Graphene – A Promising Material for Organic Photovoltaic Cells - Wan - 2011 - Advanced Materials - Wiley Online Library," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 43, 2023, doi: 10.1002/adma.201102735.
- [5] C.-H. Lu, M.-H. Hon, C.-Y. Kuan, and I.-C. Leu, "A complementary electrochromic device based on W18O49 nanowire arrays and Prussian blue thin films," (in en), *RCS Advances*, vol. 6, no. 3, pp. 1913-1918, 2015/10/29 2015, doi: 10.1039/C5RA16056A.
- [6] S. Husmann and A. J. G. Zarbin, "Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application," *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 22, no. 19, 05/04/2016 2016, doi: 10.1002/chem.201504444.
- [7] S. U. Pickering, "CXCVI.—Emulsions," (in en), *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 91, pp. 2001-2021, 1907/01/01 1907, doi: 10.1039/CT9079102001.
- [8] X. Qiu, Y. Liu, L. Wang, and L.-Z. Fan, "Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitors and sodium ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 434, pp. 1285-1292, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.278.
- [9] P. T. Soares and E. Nossol, "Self-Recharging Reduced Graphene Oxide-Prussian Blue Electrodes for Transparent Batteries," (in en), *ACS Applied Nano Materials*, research-article vol. 2, 4, pp. 2241-2249, March 28, 2019 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b02122.
- [10] C. Zhang *et al.*, "Hierarchical Mesoporous Iron Fluoride and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Cathode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries," (in en), *ACS Applied Materials & Interfaces*, research-article vol. 12, 15, pp. 17538-17546, March 23, 2020 2020, doi: 10.1021/acsami.0c01652.
- [11] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries," (in En), *Nature*, BriefCommunication vol. 451, no. 7179, pp. 652-657, 2008-02-06 2008, doi: doi:10.1038/451652a.
- [12] D. Larcher and J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," (in En), *Nature Chemistry*, ReviewPaper vol. 7, no. 1, pp. 19-29, 2014-11-17 2014, doi: doi:10.1038/nchem.2085.

- [13] C. Schubert, "Renewable energy: Making fuels for the future," (in En), *Nature*, BriefCommunication vol. 474, no. 7352, pp. 531-533, 2011-06-22 2011, doi: doi:10.1038/nj7352-531a.
- [14] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 Years of Lithium-Ion Batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018, doi: doi.org/10.1002/adma.201800561.
- [15] A. Amato, A. Becci, M. Villen-Guzman, C. Vereda-Alonso, and F. Beolchini, "Challenges for sustainable lithium supply: A critical review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 300, p. 126954, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126954.
- [16] D. Chao *et al.*, "Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications," (in EN), *Science Advances*, review-article vol. 6, no. 21, 2020-05 2020, doi: 10.1126/sciadv.aba4098.
- [17] F. Wan, X. Zhou, Y. Lu, Z. Niu, and J. Chen, "Energy Storage Chemistry in Aqueous Zinc Metal Batteries," (in en), *ACS Energy Letters*, review-article vol. 5, no. 11, pp. 3569–3590, October 23, 2020 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.0c02028.
- [18] G. Liang, F. Mo, X. Ji, and C. Zhi, "Non-metallic charge carriers for aqueous batteries," (in En), *Nature Reviews Materials*, ReviewPaper vol. 6, no. 2, pp. 109-123, 2020-10-14 2020, doi: doi:10.1038/s41578-020-00241-4.
- [19] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science*, 2014, doi: 10.1126/science.1249625.
- [20] M. Winter and R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4245-4270, 2004, doi: 10.1021/cr020730k.
- [21] M. R. Lukatskaya, B. Dunn, and Y. Gogotsi, "Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage," (in En), *Nature Communications*, ReviewPaper vol. 7, no. 1, pp. 1-13, 2016-09-07 2016, doi: doi:10.1038/ncomms12647.
- [22] T. Kazda and P. Vanýsek, "The Chalkboard: Lithium Batteries as Electrochemical Sources of Energy - IOPscience," (in en), *The Electrochemical Society Interface*, Text vol. 25, no. 3, pp. 47-49, 2016-01-01 2016, doi: doi:10.1149/2.F02163if.
- [23] H. Cheng, J. G. Shapter, Y. li, and G. Gao, "Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries," *Journal of energy chemistry*, vol. 57, pp. 451-468, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.056.
- [24] N. M. S. Siqueira, "Filmes Autossuportados de Óxido de Grafeno Reduzido e Polianilina decorados com nanopartículas de Hexacianoferrato de Níquel," Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, 2022.
- [25] L. Chen, H. Shao, X. Zhou, G. Liu, J. Jiang, and Z. Liu, "Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics," (in En), *Nature Communications*, OriginalPaper vol. 7, no. 1, pp. 1-10, 2016-06-20 2016, doi: doi:10.1038/ncomms11982.
- [26] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," (in EN), *Science*, research-article vol. 306, pp. 666-669, 2004-10-22 2004, doi: 10.1126/science.1102896.

- [27] J. Mu, C. Hou, H. Wang, Y. Li, Q. Zhang, and M. Zhu, "Origami-inspired active graphene-based paper for programmable instant self-folding walking devices," (in EN), *Science Advances*, research-article vol. 1, no. 10, 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500533.
- [28] L. Xu, T. C. Shyu, and N. A. Kotov, "Origami and Kirigami Nanocomposites," (in EN), *ACS Nano*, review-article vol. 11, 8, pp. 7587-7599, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b03287.
- [29] M. K. Blees *et al.*, "Graphene kirigami," (in En), *Nature*, OriginalPaper vol. 524, no. 7564, pp. 204-207, 2015-07-29 2015, doi: doi:10.1038/nature14588.
- [30] I. Silvestre, A. W. Barnard, S. P. Roberts, P. L. McEuen, and R. G. Lacerda, "Folded graphene nanochannels via pulsed patterning of graphene | Applied Physics Letters | AIP Publishing," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 153105, 2015, doi: 10.1063/1.4918683.
- [31] A. Kraft and G. GmbH, *On the discovery and history of Prussian blue*. 2008.
- [32] J. Woodward, "Praeparatio Caerulei Prussiaci Ex Germania Missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S.," *Philosophical Transactions*, vol. 33, 1724-1725.
- [33] J. Brown, "Observations and experiments upon the foregoing preparation," *Philosophical Transactions*, vol. 33, 1724.
- [34] B. Bornamehr, V. Presser, A. J. G. Zarbin, Y. Yamauchi, and S. Husmann, "Prussian blue and its analogues as functional template materials: control of derived structure compositions and morphologies," *Journal Materials Chemistry A*, vol. 11, pp. 10473-10492, 2023, doi: 10.1039/D2TA09501G.
- [35] S. Husmann, E. Nossol, and A. J. G. Zarbin, "Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide," vol. 192, ed, 2014.
- [36] E. Nossol, "Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono," Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [37] S. Husmann, A. J. G. Zarbin, and R. A. W. Dryfe, "High-performance aqueous rechargeable potassium batteries prepared via interfacial synthesis of a Prussian blue-carbon nanotube composite," *Electrochimica Acta*, vol. 349, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136243.
- [38] L. C. Lopes, S. Husmann, and A. J. G. Zarbin, "Chemically synthesized graphene as a precursor to Prussian blue-based nanocomposite: A multifunctional material for transparent aqueous K-ion battery or electrochromic device," *Electrochimica Acta*, vol. 345, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136199.
- [39] S. Husmann, "Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono e análogos e azul da Prússia," Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [40] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene," (in EN), *Chemical Reviews*, review-article vol. 110, no. 1, pp. 132-145, 2009, doi: 10.1021/cr900070d.
- [41] W. o. Science. "Nanotechnology publications (Article) | Nanomaterials Report | STATNANO." @StatNano. <https://statnano.com/report/s29/3> (accessed 31/08/2023, 2023).

- [42] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications - Zhu - 2010 - Advanced Materials - Wiley Online Library," *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [43] F. Xu, M. Deng, G. Li, S. Chen, and L. Wang, "Electrochemical behavior of cuprous oxide–reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing," *Electrochimica Acta*, vol. 88, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.070.
- [44] S. H. Ha, Y. S. Jeong, and Y. J. Lee, "Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries," (in EN), *ACS Applied Materials & Interfaces*, research-article vol. 14, November 25, 2013 2013, doi: 10.1021/am4044147.
- [45] V. H. N. Martins, N. M. S. Siqueira, J. E. S. Fonsaca, S. H. Domingues, and V. H. R. Souza, "Ternary Nanocomposites of Reduced Graphene Oxide, Polyaniline, and Iron Oxide Applied for Energy Storage," (in en), *ACS Applied Nano Materials*, research-article vol. 4, April 29, 2021 2021, doi: 10.1021/acsnm.1c01036.
- [46] B. Seger and P. V. Kamat, "Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 19, pp. 7990-7995, 2009, doi: 10.1021/jp900360k.
- [47] B. Konkena and S. Vasudevan, "Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements," (in EN), *ACS The Journal of Physical Chemistry Letters*, rapid-communication vol. 3, March 15, 2012 2012, doi: 10.1021/jz300236w.
- [48] J. Luo *et al.*, "Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets," (in EN), *ACS Nano*, research-article vol. 5, no. 11, pp. 8943-8949, October 18, 2011 2011, doi: 10.1021/nn203115u.
- [49] L. H. Nonaka, T. S. D. Almeida, C. B. Aquino, S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, and V. H. R. Souza, "Crumpled Graphene Decorated with Manganese Ferrite Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing and Electrochemical Supercapacitors," (in en), *ACS Applied Nano Materials*, research-article vol. 3, pp. 4859-4869, April 21, 2020 2020, doi: 10.1021/acsnm.0c01012.
- [50] L. M. Alencar, A. W. B. N. Silva, M. A. G. Trindade, R. V. Salvatierra, C. A. Martins, and V. H. R. Souza., "One-step synthesis of crumpled graphene fully decorated by copper-based nanoparticles: Application in H₂O₂ sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 360, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.131649.
- [51] X. Dou *et al.*, "Self-dispersed crumpled graphene balls in oil for friction and wear reduction," *PNAS*, vol. 113, no. 6, pp. 1528-1533, 2016, doi: 10.1073/pnas.1520994113.
- [52] J. Luo, H. D. Jang, and J. Huang, "Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1464-1471, 2013, doi: 10.1021/nn3052378.
- [53] D. A. Gonçalves, L. M. Alencar, J. P. B. Anjos, E. S. Orth, and V. H. R. Souza, "Ultrasensitive electrochemical detection of glyphosate using crumpled graphene/copper oxide nanocomposite," *Materials Today Communications*, vol. 36, 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106746.

- [54] A. E. Silva, V. H. R. d. Souza, and E. G. C. Neiva, "Crumpled graphene/Ni(OH)₂ nanocomposites applied as electrochemical sensors for glucose and persistent contaminants," *Applied Surface Science*, vol. 622, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156967.
- [55] R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, "One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films," (in EN), *ACS Chemistry of materials*, research-article vol. 22, pp. 5222-5234, August 13, 2010 2010, doi: 10.1021/cm1012153.
- [56] S. Husmann, "DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA," Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2018.
- [57] L.-Y. Meng and S.-J. Park, "Influence of pH condition on colloidal suspension of exfoliated graphene oxide by electrostatic repulsion," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 186, pp. 99-103, 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.11.023.
- [58] S. H. Domingues, "FILMES FINOS, TRANSPARENTES E CONDUTORES BASEADOS EM GRAFENO," Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [59] H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues, and A. J. G. Zarbin*, "Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite," *Química Nova*, vol. 37, no. 10, pp. 1639-1645, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140252.
- [60] F. Iskandar, U. Hikmah, E. Stavila, and A. H. Aimona, "Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO)," *RCS Advances*, vol. 7, pp. 52391-52397, 2017, doi: 10.1039/C7RA10013B.
- [61] A. Šarić, K. Nomura, S. Popović, N. L. , and S. Musić, "Effects of urotropin on the chemical and microstructural properties of Fe-oxide powders prepared by the hydrolysis of aqueous FeCl₃ solutions," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 52, no. 3, pp. 214-220, 1998, doi: 10.1016/S0254-0584(97)02032-4.
- [62] A. L. Crumbliss, P. S. Lugg, and N. Morosoff, "Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface-modified electrode," *ACS Inorganic Chemistry*, vol. 23, pp. 4701-4708, 1984, doi: 10.1021/ic00194a057.
- [63] R. L. Germscheidt *et al.*, "Water Oxidation Performance Enhanced by Electrochemically Designed Vacancies on a Prussian Blue Catalyst," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 9447-9454, 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c00994.

ANEXO I – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

I. REALIZAÇÃO DE DISCIPLINAS

CÓDIGO	DISCIPLINA	CRÉDITOS	CONCEITO
56200011003	Estágio de Docência	2	A
56200011015	Seminários	4	A
56200011059	Tópicos Especiais II – Síntese e Caracterização de nanomateriais	4	A
56200011013	Química Inorgânica Avançada	4	A
56200011039	Microscopia eletrônica de Varredura	4	A
56200011042	Técnicas Eletroanalíticas	4	A

ANEXO II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

I. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

1. 8º Encontro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em nanomateriais de Carbono (INTC – Nanocarbono). Uberlândia, 2022.
2. 16º Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFGD (ENEPE). Dourados, 2022.
3. VI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Regional CO (ERSBQ-CO). Catalão, 2023.

II. APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. ZANON, L. T. S.; ARRUDA, E. H. P.; TRINDADE, M. A. G.; MARTINS, V. H. N.; SOUZA, V. H. R. Use of Graphene-based Free-standing Film in Simultaneous Determination of Contaminants of Emerging Concern, 2022. (Pôster)
2. MARTINS, V. H. N.; ZARBIN, A. J. G.; SOUZA, V. H. R. Filmes Finos de Nanocompósitos entre *Crumpled Graphene* e azul da Prússia, 2022. (Pôster)
3. MARTINS, V. H. N.; SOUZA, V. H. R. Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos a partir de Filmes Autossuportados de Óxido de Grafeno Reduzido, Polianilina e azul da Prússia, 2022. (Pôster premiado)
4. MARTINS, V. H. N.; SILVA, M. M.; ZARBIN, A. J. G.; SOUZA, V. H. R. Filmes Finos de Nanocompósitos entre *Crumpled Graphene* e azul da Prússia, 2023. (Pôster premiado)
5. MENDES, L. G. E. S.; MARTINS, V. H. N.; SOUZA, V. H. R. Estudo da Influência da Redução Térmica na Produção de Filmes Autossuportados de Óxido de Grafeno Reduzido e Polianilina, 2023. (Pôster)

III. PRÊMIOS

1. Melhor trabalho de Iniciação Científica, na grande área Ciências Exatas, da Universidade Federal da Grande Dourados, pelo desenvolvimento do trabalho: Desenvolvimento de sensores eletroquímicos a partir de filmes autossuportados de óxido de grafeno reduzido, polianilina e azul da Prússia. Coordenadoria de Pesquisa (PROPP), Dourados, 2022.
2. Melhor trabalho, na área de Química Inorgânica, do VI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Centro Oeste, intitulado: “Filmes Finos de Nanocompósitos entre *Crumpled graphene* e azul da Prússia”. Comissão Organizadora VI ERSBQ-CO, Catalão, 2023.

IV. ARTIGOS

1. MARTINS, V. H. N.; SILVA, M. M.; GONÇALVES, D. A.; PRESSER, V.; HUSMANN, S.; SOUZA, V. H. R. Freestanding Films of Reduced Graphene Oxide Fully Decorated with Prussian Blue Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing. (ACS OMEGA - <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01457>)
2. SIQUEIRA, N. M. S.; MARTINS, V. H. N.; HUSMANN, S.; PRESSER, V.; SOUZA, V. H. R. Freestanding Films of Reduced Graphene Oxide and Nickel hexacyanoferrate Nanoparticles for Sodium-ion Battery. (Submetido)
3. GONÇALVES, D. A.; SILVA, M. M.; MARTINS, V. H. N.; SOUZA, V. H. R. *Crumpled Graphene* Fully Decorated by Nickel Oxide Applied in Glyphosate detection. (Submetido)

V. CAPÍTULOS DE LIVROS

1. MARTELLI, S. M.; VERDAN, M. H.; GARCIA, V. A. S.; SILVA, G. S.; MARTINS, V. H. N.; SOUZA, V. H. R. Cinnamon in Biocomposite Films and Coatings for Antimicrobial Food Packaging. (Submetido)