

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA KAROLINA RAMOS

NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOESTRUTURAS DE CARBONO,
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE E HEXACIANOMETALATOS DE
COBRE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM BATERIAS

CURITIBA

2020

MARIA KAROLINA RAMOS

NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOESTRUTURAS DE CARBONO,
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE E HEXACIANOMETALATOS DE
COBRE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM BATERIAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Curitiba

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R175n

Ramos, Maria Karolina

Nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono, nanopartículas de óxido de cobre e hexacianometalatos de cobre: preparação, caracterização e aplicação em baterias [recurso eletrônico] / Maria Karolina Ramos. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas, 2020.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Nanopartículas. 2. Óxido de cobre. 3. Baterias elétricas. 4. Óxido de grafeno. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 543.4

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

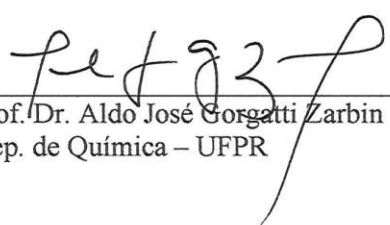
NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOESTRUTURAS DE CARBONO, NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE COBRE E HEXACIANOMETALATOS DE COBRE: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM BATERIAS

por

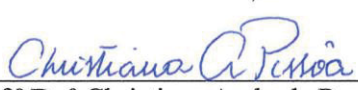
MARIA KAROLINA RAMOS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

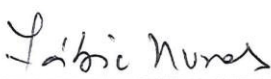
Orientador:



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Christiana Andrade Pessoa
Dep. de Química – UEPG



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 19 de fevereiro de 2020.

*Em especial aos meus pais, Marcos e Celia,
minha família, e ao meu namorado, Rayson, com
todo meu amor e gratidão, dedico esse trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, pela oportunidade de fazer parte dessa família que é o GQM, por todos os aprendizados, pelas discussões científicas, pelos momentos de descontração, pela ética e respeito, e principalmente pela sua confiança em mim no desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Dr. Antonio Salvio Mangrich e Dr. Fábio Souza Nunes pela participação e contribuições na banca do exame de qualificação.

Aos professores Dr^a Christiana Andrade Pessôa e Dr. Fábio Souza Nunes pela disponibilidade e contribuições na banca da defesa de mestrado.

Aos meus pais Celia e Marcos pela educação, dedicação e amor que moldaram quem eu sou hoje e pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas acadêmicas e pessoais que permitiram eu chegar até essa fase e continuar avançando, vocês são a minha maior motivação e razão para eu sonhar tão alto.

Aos meus irmãos, Thais, Beatriz e Júlio, pelo apoio, amor e felicidade em dividir a vida e todas as nossas conquistas, por terem me dado os sobrinhos mais incríveis, Marcus, Isadora, Bernardo, Julia, Daniel, Gabriel, Isaac e Anne, a eles também dedico esse trabalho.

Ao meu namorado Rayson, pelos tantos anos de amor, felicidade, dedicação e companheirismo, que além de me apoiar em todas as minhas escolhas e decisões, se tornou minha família nessa fase da minha vida. Agradeço pelos cuidados, pelas risadas, pelas viagens e principalmente pelos gestos mais simples e cotidianos que são boa parte da alegria da minha vida, sem você esse trabalho não seria possível.

Aos amigos que fiz ao chegar nessa família que é o GQM, que fazem ou já fizeram parte do convívio diário, compartilhando conhecimento e cafés, dividindo problemas e alegrias, pelas conversas, risadas, festas, churrascos e bares, que tornam a jornada desse trabalho mais leve, a vocês Ariane (Ari), Caroline (Carolzinha), Cristian (Cris), Danielle (Dani), Jéssica (Jé), João, Lídia, Camila (Nipo), Samantha (Sami), Laís, Eduardo (Mascote), Beatriz (Bia), Bruna e Hélio, eu agradeço.

Aos amigos do GCC que também fazem parte dessa família científica, pelas risadas, conhecimento e cafés compartilhadas, a vocês Leandro, Yane, Naiane e Thayna, e principalmente a Prof^a Dr^a Elisa Orth, por ser uma inspiração como professora, pesquisadora e mulher, eu agradeço.

Aos demais amigos da UFPR, que são de outros laboratórios ou até de outras áreas, obrigada pelas conversas, pelos almoços no RU e pelos encontros diários, vocês também fazem parte dessa história.

Aos amigos de Ponta Grossa, amigos da vida, amigos da graduação na UEPG, obrigada pelas festas, pelas viagens, pelos churrascos e por todo o companheirismo e amizade e todos esses anos.

Ao centro de microscopia da UFPR (CME-UFPR) pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Departamento de Química da UFPR.

A Universidade Federal do Paraná.

A Capes pela bolsa de mestrado concedida.

"Inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança."

(Stephen Hawking)

RESUMO

As características químicas, físicas e estruturais do óxido de grafeno (GO) fazem com que esse material apresente alta eficiência na imobilização de precursores e de diferentes espécies, como nanopartículas de óxido cobre (Cu_xONPs). Através desse projeto foi possível obter vinte diferentes filmes entre Cu_xONPs e óxido de grafeno reduzido (rGO) em quatro proporções distintas (1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:4) a partir de um sistema interfacial líquido-líquido desenvolvido pelo Grupo de Química de Materiais da UFPR. Os precursores do nanocompósito rGO/ Cu_xONPs foram reduzidos de forma simultânea e formaram um filme fino auto suportado na interface do sistema bifásico. Esses filmes foram depositados em diferentes substratos (ITO, silício, vidro, quartzo) e caracterizados por diferentes técnicas (espectroscopias Uv-vis, infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, difratometria de raios X, análises de condutividade e eletroquímica). A morfologia das nanopartículas de óxido de cobre obtidas nesses materiais variou em cada amostra, com relação à forma e tamanho: esferas menores (57 nm), esferas maiores (179 nm), cubos (120 nm) e elipses (200 nm). Através da difratometria de raios X foi possível constatar que as esferas menores são espécies de Cu_2O e as demais morfologias foram atribuídas a CuO , onde a maioria desses filmes são formados por misturas entre essas espécies. Após a caracterização, alguns filmes escolhidos de rGO/ Cu_xONPs foram utilizados como precursores para formação de nanocompósitos entre rGO e hexacianometalatos de cobre (rGO/CuHCF), através de uma reação eletroquímica com soluções de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KCl . Um estudo voltamétrico foi realizado e as variáveis estudadas foram: pH (2, 4 e 7), faixa de potencial (0,0 a 1,0 V, -0,3 a 1,0 V, 0,0 a 1,4 V e -0,3 a 1,4 V), velocidade de varredura (20, 50, 70 e 100 mV s^{-1}) e concentração de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mmol L^{-1}). Por fim, as condições ideais obtidas para a eletrodeposição do CuHCF foram pH 2, faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . As concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram diferentes para cada filme preparado, devido às diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de cobre. A rota proposta foi bem-sucedida, mas algumas amostras se mostraram pouco estáveis frente a diferentes ciclos de voltametria cíclica, apresentando lixiviamento do CuHCF, devido a fraca interação entre rGO e os hexacianometalatos. O melhor filme rGO/CuHCF obtido foi estudado como material em potencial para cátodos de baterias aquosas de íons metálicos. Esse filme foi avaliado frente a três diferentes eletrólitos (NaCl , KCl e LiCl) em curvas de carga e descarga e diferentes densidades de corrente (0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 2,00 A g^{-1}), onde os melhores resultados foram para Na^+ e K^+ atingindo uma capacidade de 25 mA h g^{-1} em uma taxa de 0,05 A g^{-1} .

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Óxido de grafeno reduzido. Nanopartículas de óxido de cobre. Hexacianometalatos de cobre. Baterias.

ABSTRACT

The chemical, physical and structural characteristics of graphene oxide (GO) make this material highly efficient in immobilizing precursors and different species, such as copper oxide nanoparticles (Cu_xONPs). In this project, it was possible to obtain twenty different films between Cu_xONPs and reduced graphene oxide (rGO) in four different proportions (1:0.5; 1:1; 1:2 and 1:4) using a liquid-liquid interfacial system developed by the UFPR's Materials Chemistry Group. The precursors of the rGO/ Cu_xONPs nanocomposite were reduced simultaneously, forming a self-assembled thin film at the interface of the biphasic system. These films were deposited on different substrates (ITO, silicon, glass, quartz) and characterized by different techniques (UV-Vis, infrared and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, conductivity and electrochemical analyzes). The morphology of the Cu_xONPs obtained from these materials varied in each sample, in relation to shape and size: smaller spheres (57 nm), larger spheres (179 nm), cubes (120 nm) and ellipses (200 nm). Using X-ray diffractometry, it was possible to verify that the smaller spheres are Cu_2O species while the other morphologies were attributed to CuO , where most of these films are formed by mixtures between those species. After characterization, some chosen films from rGO/ Cu_xONPs were used as precursors for the formation of nanocomposites between rGO and copper hexacyanoferrate (rGO/ CuHCF), through an electrochemical reaction with $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solutions. A voltammetric study was carried out and the variables studied were: pH (2, 4 and 7), potential range (0.0 to 1.0 V, -0.3 to 1.0 V, 0.0 to 1.4 V and -0.3 to 1.4 V), scan rate (20, 50, 70 and 100 mV s^{-1}), and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ concentration (0.10; 0.25; 0.50; 0.75, 1.00 mmol L^{-1}). Finally, the ideal conditions obtained for the electrodeposition of CuHCF were pH 2, potential range from 0.0 to 1.0 V, and scan rate of 20 mV s^{-1} . The $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ concentrations were different for each prepared film, due to the different amounts of copper oxide nanoparticles. The proposed route was successful, but some samples were not very stable when submitted to different voltammetric cycles of cyclic voltammetry, showing leaching from CuHCF , due to weak interaction between rGO and hexacyanometalates. The best rGO/ CuHCF film obtained was studied as a potential material for aqueous metal ion battery cathodes. This film was evaluated against three different electrolytes (NaCl, KCl and LiCl) in charge and discharge curves and different current densities (0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00 and 2.00 A g^{-1}), where the best results were for Na^+ and K^+ reaching a capacity of 25 mA h g^{-1} at a rate of 0.05 Ag^{-1} .

Keywords: Graphene oxide. Reduced graphene oxide. Copper oxide nanoparticles. Copper hexacyanoferrate. Batteries

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Representação de quatro alótropos de carbono com hibridização sp^2 : (a) Grafite (3D), (b) Grafeno (2D), (c) Nanotubo de Carbono (1D) e (d) Fulereo (“0”D)..... 18
- FIGURA 2. Representação do processo de oxidação da estrutura do grafite pelo método Hummers, seguido da esfoliação do óxido de grafite (Gr-O) para obtenção do óxido de grafeno (GO) e a redução dessas folhas formando o óxido de grafeno reduzido (rGO)..... 20
- FIGURA 3. Esquema de formação de filmes finos de rGO/AgNPs com subsequente deposição em substratos..... 25
- FIGURA 4. Estrutura do hexacianoferrato de ferro (Azul da Prússia) (a) e do hexacianoferrato de cobre (CuHCF) (b)..... 26
- FIGURA 5. Representação das águas intersticiais e substitucionais nas estruturas dos hexacianometalatos, onde pode ser visualizada as moléculas de águas coordenadas (a,c,d), as águas zeolíticas (b) e a presença de íons de intercalação na estrutura, representados pelas esferas amarelas (d)..... 28
- FIGURA 6. Esquema da rota de formação do compósito NTC/AP e adaptação para compósitos NTC/AAP..... 31
- FIGURA 7. Esquema de formação de filmes de rGO/ Cu_x ONPs com subsequente deposição em substratos..... 36
- FIGURA 8. (a) Difratoograma de raio X do óxido de grafite (Gr-O); (b) curva de TGA do Gr-O; (c) curva de TGA do óxido de grafeno (GO); (d) espectro UV-Vis do GO; (e) espectro Raman do GO e (f) espectro de FTIR do GO. O * em (a) representa o sinal devido ao porta amostras de alumínio e as esferas representam os sinais do grafite puro, o * em (f) representa o sinal do acessório de modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante..... 41
- FIGURA 9. Fotos digitais da reação para formação dos nanocompósitos. (a) antes da adição do $NaBH_4$; (b) durante a adição do $NaBH_4$ ($t=0$); (c) 1 segundo durante a adição do $NaBH_4$; (d) 2 segundos; (e) 3 segundos; (f) 4 segundos, (g) 5 segundos; (h) 1 minuto após a adição do $NaBH_4$; (i) 15 minutos e (j) após 30 minutos de reação e sem agitação..... 45

- FIGURA 10. Fotografia digital dos filmes finos depositados sobre substratos de vidro, obtidos pela reação interfacial líquido-líquido em diferentes proporções (1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:4), onde a concentração de NaBH₄ aumenta de cima para baixo e a concentração de cobre aumenta da esquerda para a direita. 46
- FIGURA 11. Espectros de UV-Vis dos filmes obtidos pela da reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): Preto, rGO; Vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; Azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; Rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; Verde, rGO/Cu_xONPs 1:4. .. 47
- FIGURA 12. Espectros UV-Vis da fase aquosa remanescente após a reação de redução do GO nas concentrações de 120 mg (preto), 240 mg (vermelho), 480 mg (azul) e 960 mg (rosa) de NaBH₄. 48
- FIGURA 13. Espectros Raman representativos para cada nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs utilizando laser em 514,4 nm divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; verde, rGO/Cu_xONPs 1:4. 51
- FIGURA 14. Espectros Raman dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs utilizando laser em 632,8 nm divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; verde, rGO/Cu_xONPs 1:4. 54
- FIGURA 15. Deconvolução representativa da região das bandas D, G e D' nos espectros Raman dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs em 514,5 nm. Amostras (a) rGO/Cu_xONPs 1:0,5 w e (b-d) rGO/Cu_xONPs 1:4 y: preto, espectro das amostras; vermelho, Banda D; verde, Banda G; rosa, Banda D'; azul (pontilhado), resultante da deconvolução lorentiziana. 56
- FIGURA 16. Difratoogramas de raio X dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs, utilizando acessório de pó, divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:1; azul, rGO/Cu_xONPs 1:2; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:4. CuO indicado pelo símbolo quadrado vermelho e Cu₂O indicado pelo símbolo triângulo laranja. 57
- FIGURA 17. Curvas termogravimétricas das amostras reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d) de 25 a 1000°C em atmosfera oxidante; preto, GO; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; verde, rGO/Cu_xONPs 1:4. 58

- FIGURA 18. Imagens de MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:0,5, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d'). 60
- FIGURA 19. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:1, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d'). 61
- FIGURA 20. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:2, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d'). 62
- FIGURA 21. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:4, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'-b/b'); reação x (c/c'-d/d'); reação y (e/e'-f/f') e reação z (g/g'-j/j'). 63
- FIGURA 22. MEV das amostras que apresentam Cu₂ONPs nos filmes, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'); rGO/Cu_xONPs 1:2z (a/a'), rGO/Cu_xONPs 1:1x (b/b'), rGO/Cu_xONPs 1:1z (c/c') e rGO/Cu_xONPs 1:4z (d/d'). 65
- FIGURA 23. Espectros pontuais obtidos por EDS (a) para as morfologias de cubos (b), esferas maiores (c) e elipses (d) encontradas no nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs 1:1x (b), rGO/Cu_xONPs 1:1y (c) e rGO/Cu_xONPs 1:1z (d). 65
- FIGURA 24. Histogramas das nanopartículas com os principais formatos encontrados nos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs: esferas menores, rGO/Cu_xONPs 1:0,5 x (a); esferas maiores, rGO/Cu_xONPs 1:1 y (b); cubos, rGO/Cu_xONPs 1:1 x (c); e elipses, rGO/Cu_xONPs 1:1 z (d). 66
- FIGURA 25. Representação gráfica dos formatos de partículas encontrados nos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs. 67
- FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos do estudo de pH para formar o rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ e 0,0 à 1,0 V em pH 2 (a), pH 4 (b) e pH 7 (c) durante 100 ciclos. 68
- FIGURA 27. Imagens de MEV (a-c), 100° voltamograma cíclico (d) e espectros Raman (e) do filme fino de rGO/Cu_xONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em K₃[Fe(CN)₆] 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mVs⁻¹ e 0,0 a 1,0 V, nos pH 2 (a), pH 4 (b) ou pH 7 (c). 70

- FIGURA 28. Os 100 voltamogramas cíclicos do estudo de faixa de potencial para formar rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, pH 2, 50 mV s⁻¹ e em 0,0 a 1,0 V (a), -0,3 a 1,0 V (b), 0,0 a 1,4 V (c) e -0,3 a 1,4 V (d). 71
- FIGURA 29. Imagens de MEV (a-d), 100^o voltamograma cíclico (e) e espectros Raman (f) do filme fino de rGO/Cu_xONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em K₃[Fe(CN)₆] 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mVs⁻¹ e pH 2, nas faixas de potencial de 0,0 a 1,0 V (a), 0,0 a 1,4 V (b), -0,3 a 1,0 V (c) ou -0,3 a 1,4 V (d). 72
- FIGURA 30. Os 100 voltamogramas cíclicos do estudo de velocidade de varredura para formar rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, pH 2, 0,0 a 1,0 V e 20 mV s⁻¹ (a), 50 mV s⁻¹ (b), 70 mV s⁻¹ (c) ou 100 mV s⁻¹ (d). 73
- FIGURA 31. Imagens de MEV (a-d), 100^o voltamograma cíclico (e) e espectros Raman (f) do filme fino de rGO/Cu_xONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em K₃[Fe(CN)₆] 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 2 e 0,0 a 1,0 V, nas velocidades de varredura de 20 mV s⁻¹ (a), 50 mV s⁻¹ (b), 70 mV s⁻¹ (c) ou 100 mV s⁻¹ (d). 74
- FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos do estudo de concentração do K₃[Fe(CN)₆] na eletrodeposição de CuHCF; rGO/Cu_xONPs 1:0,5x (a-e), rGO/Cu_xONPs 1:1x (f-j), rGO/Cu_xONPs 1:2x (k-o) e rGO/Cu_xONPs 1:4x (p-t), nas concentrações de K₃[Fe(CN)₆]: preto, 0,1 mmol L⁻¹; vermelho, 0,25 mmol L⁻¹; azul, 0,50 mmol L⁻¹; rosa, 0,75 mmol L⁻¹ e verde, 1,00 mmol L⁻¹, nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹. 76
- FIGURA 33. Voltametria cíclica (a, d, g, j), Densidade de corrente do pico em E_{1/2} ≅ 0,76 V ou 0,70 V vs números de ciclos voltamétricos (b, e, h, k) e espectros Raman (c, f, i, l) das amostras de rGO/CuHCF a partir das amostras: rGO/Cu_xONPs 1:0,5x (a-c), rGO/Cu_xONPs 1:1x (d-f), rGO/Cu_xONPs 1:2x (g-i) e rGO/Cu_xONPs 1:4x (j-l). Concentração de K₃[Fe(CN)₆] estudada: preto, 0,1 mmol L⁻¹; vermelho, 0,25 mmol L⁻¹; azul, 0,50 mmol L⁻¹; rosa, 0,75 mmol L⁻¹; verde, 1,00 mmol L⁻¹, voltamogramas obtidos nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹. 77
- FIGURA 34. Imagens de MEV dos nanocompósitos rGO/CuHF obtidos para diferentes filmes sob o procedimento experimental otimizado: (a) rGO/CuHCF 1:0,5x,

- (b) rGO/CuHCF 1:1x, (c) rGO/CuHCF 1:2x (d) rGO/CuHCF 1:4x, (e) voltametria cíclica e (f) espectroscopia Raman de rGO/CuHCF: preto, rGO/CuHCF 1:0,5x; vermelho, rGO/CuHCF 1:1x; azul, rGO/CuHCF 1:2x; rosa, rGO/CuHCF 1:4x, voltamogramas obtidos nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹ 80
- FIGURA 35. Difratoogramas de raio X dos nanocompósitos rGO/CuHCF utilizando acessório de filme fino; preto, rGO/CuHCF 1:0,5x; vermelho, rGO/CuHCF 1:1x; azul, rGO/CuHCF 1:2x; rosa, rGO/CuHCF 1:4x..... 81
- FIGURA 36. Espectro pontual obtido por EDS para a amostra de rGO/CuHCF 1:0,5x. ... 81
- FIGURA 37. Estudo de estabilidade do rGO/CuHCF em KCl 0,1 mol L⁻¹, 20 mVs⁻¹ e 0,0 a 1,0 V. 1º ciclo voltamétrico para filmes de rGO/CuHCF (a), densidade de corrente vs. número de ciclos (b), voltamogramas da amostra rGO/CuHCF 1:0,5x (c), rGO CuHCF 1:1x (d) rGO/CuHCF 1:2x (e) e rGO/CuHCF 1:4x (f)..... 82
- FIGURA 38. Imagens de MEV dos filmes de rGO/CuHCF antes (a, b, c, d) e depois (a', b', c', d') do estudo de estabilidade em eletrólito inerte (KCl 0,1 mol L⁻¹); rGO/CuHCF 1:0,5x (a-b); rGO/CuHCF 1:1x (c-d); rGO/CuHCF 1:2x (e-f); rGO/CuHCF 1:4x (g-h). 84
- FIGURA 39. Voltamogramas cíclicos (preto e vermelho) e curvas de carga e descarga (azul) do rGO/KCuHCF em 0,1 mol L⁻¹ de LiCl (a-c), NaCl (d-f) e KCl (g-h), em 0,0 a 1,0 V, 50 mVs⁻¹ (a,d,g – curvas em preto) e 5 mVs⁻¹ (b,e,h – curvas em vermelho). Densidade de corrente: 0,05 Ag⁻¹..... 86
- FIGURA 40. Curvas de carga e descarga do rGO/CuHCF 0,5x em 0,1 mol L⁻¹ de LiCl (a-b), NaCl (c-d) e KCl (e-f) em 0,0 a 1,0 V. Densidade de corrente: preto, 0,05 Ag⁻¹; vermelho, 0,10 Ag⁻¹; azul claro, 0,25 Ag⁻¹; rosa, 0,50 Ag⁻¹; verde, 0,75 Ag⁻¹; azul escuro, 1,00 Ag⁻¹; roxo, 2,00 Ag⁻¹; As curvas b, d e f são ampliações das curvas acima nos tempos até 60, 160 e 80 segundos, respectivamente..... 89
- FIGURA 41. Comparação de todas as capacidades específicas (a) do rGO/CuHCF 0,5x obtidas em 0,1 mol L⁻¹ de LiCl (b), NaCl (c) e KCl (d) nas densidades de corrente: preto, 0,05 Ag⁻¹; vermelho, 0,10 Ag⁻¹; azul, 0,25 Ag⁻¹; rosa, 0,50 Ag⁻¹; verde, 0,75 Ag⁻¹; azul escuro, 1,00 Ag⁻¹; roxo, 2,00 Ag⁻¹; Os símbolos preenchidos representam as capacidades específicas da carga e os símbolos sem preenchimento os da descarga. 90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Condições de obtenção dos nanocompósitos de rGO/Cu _x ONPs. Nomenclatura das amostras, razão entre GO/Cu(NO ₃) ₂ (m/m) e concentração de agente redutor utilizada.....	37
TABELA 2. Variáveis estudadas e filmes finos de rGO/Cu _x ONPs utilizados na eletrodeposição do rGO/CuHCF.	38
TABELA 3. Transmitância dos nanocompósitos de rGO/Cu _x ONPs em 550 nm.	49
TABELA 4. Resistência de folha dos filmes de rGO e dos nanocompósitos de rGO/Cu _x ONPs.	49
TABELA 5. Número de onda dos espectros Raman das bandas D, G e D' nos nanocompósitos rGO/Cu _x ONPs e seus respectivos valores de I _D /I _G , em 514,5 nm.....	54
TABELA 6. Perdas de massa obtidas por TGA do GO, rGO e dos nanocompósitos de rGO/Cu _x ONPs de 25 a 1000°C em atmosfera de ar sintético e proporção de rGO:CuO.	59
TABELA 7. Concentração (Γ_T) e espessura (l) antes e depois do CuHCF nos filmes de rGO/CuHCF calculados a partir das equações (8) e (9), antes e após 500 ciclos voltamétricos em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L ⁻¹	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

“0” D	Adimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
(A)AP	Azul da Prússia e análogos
AAP	Análogos de azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
AgNPs	Nanopartículas de prata
CoHCF	Hexacianoferrato de cobalto
CuHCF	Hexacianoferrato de cobre
CuNPs	Nanopartículas de cobre metálico
Cu _x ONPs	Nanopartículas de óxidos de cobre
Cu ₂ ONPs	Nanopartículas de óxido cuproso
CuONPs	Nanopartículas de óxido cúprico
DRX	Difratometria de raios-X
GQM	Grupo de química de materiais
Gr-O	Óxido de grafite
GO	Óxido de grafeno
HCM	Hexacianometalato
L/L	Líquido-líquido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCs	Nanoestruturas de carbono
NPs	Nanopartículas
NTC	Nanotubo de carbono
PR	Púrpura de Rutênio
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
rGO/Cu _x ONPs	Nanocompósitos entre rGO e Cu _x ONPs
rGO/CuHCF	Nanocompósitos entre rGO e CuHCF
RPM	Rotação por minuto

SUMÁRIO

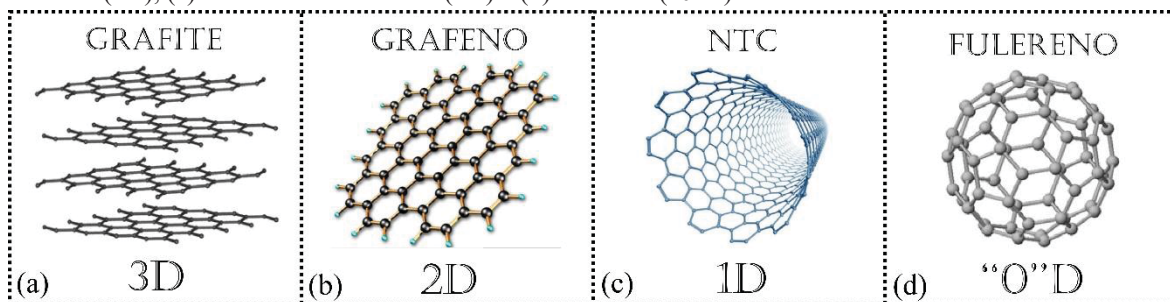
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. Grafeno	18
1.2. Nanopartículas de óxidos de cobre (Cu _x ONPs).....	21
1.3. Nanocompósitos entre grafeno e nanopartículas de óxido cobre (rGO/Cu _x ONPs).....	23
1.4. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF).....	26
1.5. Nanocompósitos entre grafeno e hexacianoferrato de cobre (rGO/CuHCF)	30
2. OBJETIVOS.....	34
2.1. Objetivos Gerais	34
2.2. Objetivos Específicos	34
3. METODOLOGIA.....	35
3.1. Materiais	35
3.2. Limpeza dos Substratos	35
3.3. Preparo do Óxido de Grafeno (GO)	35
3.4. Síntese dos Nanocompósitos entre rGO/Cu _x ONPs	36
3.5. Eletrodeposição de CuHCF	38
3.6. Avaliação dos filmes como eletrodo de bateria.....	39
3.7. Caracterização	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. Síntese e caracterização do óxido de grafeno	41
4.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos de rGO/Cu _x ONPs.....	43
4.3. Síntese e caracterização dos nanocompósitos de rGO/CuHCF	68
4.4. Avaliação dos nanocompósitos rGO/CuHCF como eletrodos de baterias aquosas	85
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
REFERÊNCIAS	94
ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS	111
ANEXO 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	112

1. INTRODUÇÃO

1.1. Grafeno

Grafeno é o nome dado a uma folha hexagonal bidimensional (2D) de carbono com hibridização sp^2 (FIGURA 1b), que pode esquematicamente ser considerado o bloco construtor de vários alótropos do carbono [1–5]. Seu empilhamento *via* interações de van de Waals forma o grafite (3D) (FIGURA 1a), quando enrolada forma os nanotubos de carbono (NTCs) (1D) (FIGURA 1c) e quando no formato esférico é conhecida como fulereno (“0”D) (FIGURA 1d) [1,5].

FIGURA 1. Representação de quatro alótropos de carbono com hibridização sp^2 : (a) Grafite (3D), (b) Grafeno (2D), (c) Nanotubo de Carbono (1D) e (d) Fulereno (“0”D).



Fonte: Figura adaptada da referência [6].

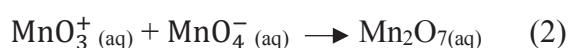
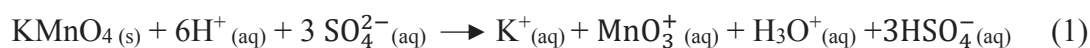
A terminologia grafeno nos dias de hoje se tornou característica de uma família de compostos. Essa família é formada desde uma, até dez folhas de grafeno empilhadas de forma organizada, ao qual se dá o nome de grafeno mono-camada, grafeno bi-camada, e assim por diante [6]. A conjugação π de longo alcance entre as várias folhas no grafeno produz extraordinárias propriedades, como a alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$); propriedades mecânicas como um elevado módulo de Young (1,0 TPa) tornando esse material flexível; elevada condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$); alta transmitância óptica ($\sim 97,7\%$); condutividade elétrica diferenciada; e ainda possui uma grande superfície teórica específica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) tornando esse material interessante para muitas aplicações, que podem até envolver infinitas possibilidades de modificação ou funcionalização [1,4,6–10].

Na estrutura do grafeno, os orbitais atômicos s , p_x e p_y em cada carbono hibridizam para formar ligações sp^2 covalentes fortes, e os ângulos de ligação ficam em 120° pela ligação de um carbono com outros três átomos [1,6]. Já o orbital p_z de cada carbono se sobrepõe aos orbitais dos outros átomos de carbono formando uma banda de orbitais π

preenchidos, chamada de banda de valência, e também uma banda de orbitais π^* vazios, conhecida como banda de condução [1,7]. A ligação Csp^2-Csp^2 é a mais forte existente na natureza, e assim como na estrutura dos NTCs, essa é a ligação presente no grafeno, o que confere uma resistência muito elevada para esses materiais [6,9].

Atualmente há diversas formas de obter folhas de grafeno de diferentes qualidades estruturais, porém a única rota que fornece o grafeno em maior escala depende da conversão química de grafite em óxido de grafite (Gr-O) [5,7]. As formas mais conhecidas de oxidação do grafite são pelo método de Brodie [10,11] (utilizando $KClO_3$, HNO_3 e 10 h a 4 dias de reação), Staudenmaier [10,12] (utilizando $KClO_3$, HNO_3 , H_2SO_4 e 1 a 10 dias de reação), o método de Hummers [10,13] (utilizando $NaNO_3$, $KMnO_4$, H_2SO_4 e 2 a 10 horas de reação), ou alguma modificação desses métodos [7,10,14].

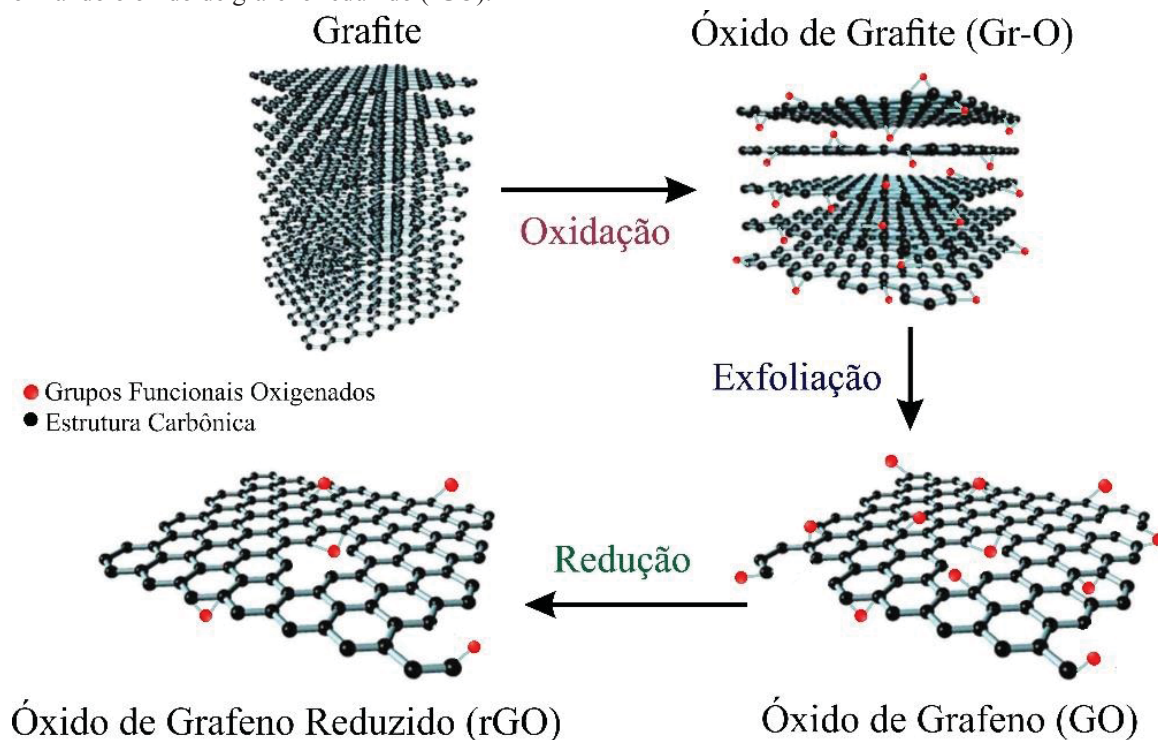
Diversas variações do método de Hummers são encontradas na literatura, dentre elas há a mudança da natureza dos oxidantes, a alteração das proporções dos mesmos e também a variação das condições do meio reacional, as quais causam impacto no grau de oxidação do Gr-O [10,14,15]. Nesse trabalho foi utilizado um método de Hummers adaptado pelo nosso grupo de pesquisa [14]. Esse método consiste na geração do agente oxidante Mn_2O_7 *in situ* pela reação entre H_2SO_4 e $KMnO_4$, que será o responsável pela oxidação da estrutura do grafite, e a reação de sua formação está representada nas equações (1) e (2) [1,7,14–16].



Além do agente de oxidação de Hummers, para obter o grafeno em larga escala é preciso passar por diferentes etapas. A FIGURA 2 demonstra as etapas dos processos de oxidação, esfoliação e redução para o isolamento das folhas de grafeno a partir da estrutura do grafite. O Gr-O possui uma estrutura que se assemelha à do grafite, porém o plano que contém os átomos de carbono é amplamente decorado por grupos contendo oxigênio, que além de expandirem as distâncias entre as lamelas (de 3,35 Å no grafite para ~ 6,8 Å no Gr-O) [10], também tornam essas folhas hidrofílicas [4,5,7,14–16]. Assumindo essas características, as camadas oxidadas podem ser separadas e isoladas através de ultrassonicação em água [4,10]. Nessa etapa são obtidas dispersões de coloração marrom pela quebra da estrutura tridimensional do Gr-O. As folhas esfoliadas desse material apresenta uma quantidade de apenas uma ou poucas camadas de átomos de carbono na

forma de grafeno, e são denominadas de óxido de grafeno (GO) [4,17,18].

FIGURA 2. Representação do processo de oxidação da estrutura do grafite pelo método Hummers, seguido da esfoliação do óxido de grafite (Gr-O) para obtenção do óxido de grafeno (GO) e a redução dessas folhas formando o óxido de grafeno reduzido (rGO).



Fonte: Figura adaptada das referências [6,19].

O GO apresenta algumas características na sua estrutura, como: regiões grafíticas de até 8 nm, regiões de ligação sp^2 que formam uma rede contínua através da folha, regiões de planos basais decorados principalmente com grupos epóxido e hidroxila (-OH), regiões com descontinuidade geralmente menores que 5 nm, e grupos carboxílicos (-C=OOH) predominantemente localizados nas bordas [18,20]. Desse modo, o GO é descrito como um material anfílico, com um plano basal largamente hidrofóbico e bordas hidrofílicas [17].

Uma grande vantagem de obtenção do GO é a possibilidade de reduzir suas folhas pela utilização de diversos agentes redutores como a hidrazina (N_2H_4) [21] e o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) [22], possuindo uma estrutura similar à do grafeno, porém ainda contendo grupos oxigenados, em quantidade proporcionalmente menor que o GO, e uma maior proporção de defeitos estruturais [4,14–16,21,22]. Quando as folhas de GO são reduzidas o material é geralmente considerado como um tipo de grafeno derivado quimicamente, podendo ser chamado de grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente convertido ou óxido de grafeno reduzido (rGO) [4].

As imperfeições de rede que permanecem na estrutura do GO ou rGO têm uma forte influência nas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas do material [3]. As ligações mais fracas ao redor de áreas de defeitos afetam a condutividade térmica, reduzem a resistência mecânica e as ligações incompletas aumentam a reatividade do grafeno. Alguns estudos indicam que grupos hidroxila, carboxila e outros estão ligados a defeitos que causam buracos na estrutura. Já os defeitos sem a presença de ligações incompletas, como defeitos de Stone-Wales (formação de pentágonos e heptágonos) ou buracos reconstruídos, alteram localmente a densidade dos elétrons π e aumentam a reatividade local, pois possuem comprimentos de ligações nas áreas de deformação diferentes daquelas da estrutura perfeita. Além disso, os defeitos levam a uma re-hibridização local de orbitais σ e π , que novamente alteram a estrutura eletrônica [3,8].

Sendo assim, a reatividade e os grupos oxigenados do GO podem ser úteis na imobilização de espécies carregadas positivamente [3]. Nesse contexto, essas características tornam o GO ou rGO um material promissor na formação de nanocompósitos. E um material com diferentes propriedades que pode ser interessante quando utilizado como um nanocompósito são as nanopartículas (NPs) de metais ou óxidos metálicos, por exemplo. A síntese de NPs de diferentes materiais é bem estabelecida e explorada para muitas aplicações, por outro lado, as suas propriedades aliadas às propriedades do grafeno abrem novas fronteiras de aplicação, sendo possível explorar os efeitos sinérgicos dos componentes individuais na obtenção de novos materiais [9].

1.2. Nanopartículas de óxidos de cobre (Cu_xONPs)

Recentemente, os nanomateriais de óxidos de metais, mais especificamente os óxidos de cobre, receberam considerável atenção em diversas áreas, pois apresentam uma ampla gama de aplicações na ciência e na indústria por causa de suas propriedades redox, ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas exclusivas [23,24]. Esses materiais têm sido aplicados das mais diversas formas em dispositivos fotovoltaicos, como catalisadores e fotocatalisadores, sensores e biossensores, dispositivos optoeletrônicos, baterias, supercondutores, em armazenamento magnético, dispositivos ópticos, dispositivos electrocrômicos, revestimentos, entre outros [23,24,33–35,25–32].

As nanopartículas de óxidos de cobre (Cu_xONPs) são particularmente desejáveis devido às propriedades físicas e químicas que possuem no tamanho nanométrico [25,31,34] e a sua grande área superficial [25,31,34,36]. Características que podem levar a

uma maior absorção de fótons em dispositivos fotovoltaicos, resultando em maior eficiência, ou em sensores por exemplo, essas áreas de superfície significam uma maior probabilidade de adsorção de espécies, levando a uma melhor resposta [36], além de outras características do material, como os tipos de óxidos metálicos, formatos e distribuição homogênea que podem auxiliar na resposta final do sensor. Além disso, ao comparar esse material com as NPs de metais nobres ou de óxidos de metais nobres como prata, ouro e platina, as Cu_xONPs são uma alternativa econômica, sem toxicidade e de recursos abundantes [28,32,33,37–40].

As Cu_xONPs existem em duas fases semicondutoras, óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu_2O), e possuem estruturas cristalinas monoclinicas e cúbicas, respectivamente, sendo ambos semicondutores do tipo p [24,25,27,30,31,41]. Esses semicondutores possuem *band gap* de 2,0 eV e 1,2 eV, respectivamente [23,24,30,35,42]. O Cu_2O é um dos semicondutores de óxido metálico mais estudados.[33,36,43].

Sabe-se da literatura que as propriedades dos nanomateriais são geralmente dependentes do seu tamanho e forma [44]. Diferentes morfologias de Cu_xONPs já foram sintetizadas incluindo nanofios [25,36], nanocubos [45], nanoesferas [24], dentre outros [29,33]. Portanto o preparo dessas partículas com controle do tamanho, da distribuição homogênea, da forma externa, da estrutura interna e da composição química é uma etapa crucial na síntese desses materiais [46]. Muitos métodos já foram estudados para a preparação de diferentes NPs de cobre, incluindo sol-gel [27], redução sono-química [44,47,48], redução térmica [49], redução química [40,50–55], químico-mecânico [56], eletrólise [57], decomposição térmica [23,58] eletrodeposição [59], dentre outras [23,27,28,30,35,39,44]. Entre esses métodos, a redução química é uma das mais usadas, por ser simples, econômica e rentável [38,39,46]. Um método de redução química envolve geralmente a redução de sais metálicos em um solvente específico pela adição de um agente redutor ao sistema [40]. Esse método é mais comum nas sínteses de NPs metálicas, porém as CuNPs (nanopartículas de cobre metálico) quando sintetizadas em sistema aquoso, temperatura e pressão atmosférica ambiente são propensas à oxidação [38,39,60], e estudos mostram que a geração inevitável de camadas superficiais de óxidos de cobre é termodinamicamente mais estável que o cobre metálico [40,60]. Nesse caso o método de redução química pode ser utilizado facilmente na formação de Cu_xONPs , sendo um processo rápido e de alto rendimento para sintetizar nanomateriais de alta qualidade e em larga escala.

Além disso, umas das etapas mais importantes na obtenção de Cu_xONPs , é evitar a formação de agregados. A agregação pode ser controlada através do uso de diferentes agentes de proteção ou passivantes [38,39]. Diferentes materiais já foram utilizados para revestir nanopartículas com objetivo de conservar seu tamanho nanométrico e suas propriedades, porém um destaque dos últimos anos tem sido o uso de nanomateriais de carbono para esse fim. As camadas de carbono podem servir como estabilizantes de tamanho e forma, e além disso possibilitam a formação de nanocompósitos entre Cu_xONPs e nanoestruturas de carbono (NCs) [37].

Recentemente, vários metais, óxidos metálicos e NPs de semicondutores foram incorporados às estruturas do grafeno com o objetivo de obter propriedades sinérgicas devido à formação do compósito [9]. É importante mencionar que as NPs decoram diretamente nas folhas de grafeno, e não são necessários ligantes moleculares para fazer a ponte entre as NPs e o grafeno.

1.3. Nanocompósitos entre grafeno e nanopartículas de óxido cobre (rGO/ Cu_xONPs)

Quando se trata de síntese de nanocompósitos de grafeno com NPs de óxidos metálicos algumas questões são importantes, como: (1) a obtenção das folhas individualizadas do grafeno; (2) a obtenção das NPs de forma uniforme nas folhas do grafeno; (3) conhecer/estabelecer o mecanismo de ligação dos NPs nas estruturas bidimensionais; (4) compreender o papel de grupos funcionais quando se utiliza GO ou rGO na formação das estruturas; e (5) conhecer os tipos de interação entre as NPs e o grafeno, e seu efeito na propriedade e aplicação pretendida [9]. Muitos métodos de síntese diferentes são encontrados na literatura para a preparação de nanocompósitos de grafeno e NPs. Dentre esses, destacam-se três diferentes abordagens:

Método 1. O rGO já sintetizado é misturado com as NPs já formadas para a fabricação de nanocompósitos. A incorporação de NPs na estrutura do material e a dispersabilidade do rGO em vários solventes são considerações importantes para a preparação do nanocompósito, pois nesse caso a natureza hidrofóbica do rGO limita o processo a solventes orgânicos capazes de dispersar o material obtido [9];

Método 2. Mistura das NPs com a dispersão de GO, e em seguida é realizada a etapa de redução. Nesse tipo de síntese, ao utilizar diretamente as NPs já formadas, as

NPs impedem a agregação do rGO no processo de redução. A incorporação de NPs pode ser por adsorção física, interação eletrostática ou ligação covalente com o rGO. As possibilidades de agregação das NPs podem ser contornadas utilizando NPs funcionalizadas, que podem formar ligações covalentes com o rGO [9];

Método 3. Semelhante ao método 2, este método consiste na mistura da dispersão de GO agora com os precursores que vão formar as NPs, e em seguida é realizada a etapa de redução, que terá a função dupla de reduzir o GO a rGO, e o cátion do precursor à NP metálica. A principal vantagem da técnica é o contato direto entre as folhas de grafeno e os sais metálicos. A distribuição homogênea de NPs na folha do rGO ocorre devido à nucleação de NPs *in situ*. Os grupos funcionais presentes no GO (ácidos carboxílicos, hidroxilas e epóxidos) podem ser utilizados como sítios locais de nucleação no GO para controlar o tamanho, morfologia e cristalinidade das NPs sintetizadas [9,61]. Além disso, os defeitos da rede no cristal são locais termodinamicamente instáveis de alta energia que favorecem a nucleação e capturam as nanopartículas [9].

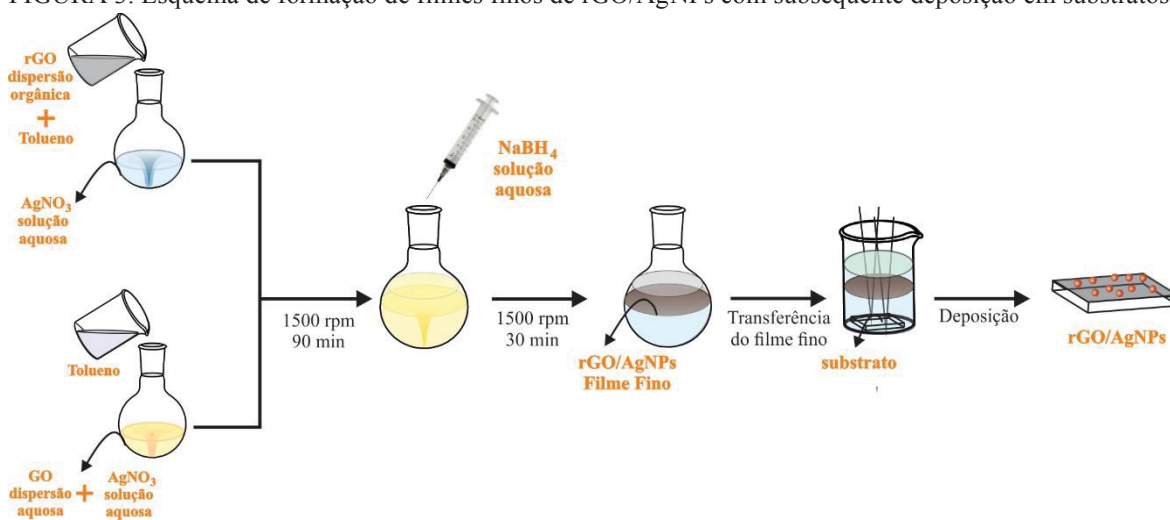
As vantagens do método 3 em relação aos demais é a obtenção de um compósito em somente uma etapa, e essa síntese *in situ* já demonstrou que o material obtido possui uma interação mais efetiva entre os componentes. Como exemplos da literatura que já produziram esses tipos de compósitos, podemos citar trabalhos desenvolvidos por Stark et al.[62,63], que apresentam CuNPs imobilizadas por poucas camadas de grafeno através da síntese de chama, e apresentaram aumento de estabilidade térmica e da condutividade elétrica. Outra síntese foi no trabalho de Jaleh et al.[64], onde o nanocompósito entre CuNPs e rGO foi formado misturando CuNPs pré-preparadas ao rGO a 110 °C durante 12 h (método 1). Outro exemplo foi o de Zhang et al.[65], que obteve nanocompósitos de Cu/rGO utilizando o NaBH₄ como redutor a 100 °C por 24 h (método 3).

Também são encontrados trabalhos utilizando Cu_xONPs com grafeno como o de Guo et. al.[66] que formaram o nanocompósito rGO/Cu₂O utilizando dietileno glicol como solvente e agente redutor, obtendo como resultado uma ótima atividade catalítica na reação de redução de oxigênio (método 3). Já a investigação realizada por Rahmanifar et. al.[67] foi da síntese de CuONPs por sonoquímica, que em seguida foram ancoradas no GO através de precipitação eletrostática (método 2). Nesse caso o nanocompósito obtido apresentou melhores resultados supercapacitivos e menor resistência à transferência de carga [67].

Apesar de existirem diferentes métodos de síntese e obtenção de nanocompósitos, a busca por diferentes rotas de síntese que sejam mais simples é um dos objetivos ao se trabalhar com esses materiais. Muitas das rotas mencionadas encontradas na literatura requerem condições rigorosas, como alta temperatura, consumo de energia e grande tempo de síntese, trazendo dificuldades para a aplicação prática [37]. Baseado nas propriedades já descritas e no método 3 de obtenção de nanocompósitos, é possível realizar a redução das folhas de grafeno de forma simultânea com a formação das Cu_xONPs através do uso de agentes redutores [64,68].

Ainda na abordagem de diferentes sínteses, o nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR)) descreveu uma rota de preparação de nanocompósitos entre nanopartículas de prata (AgNPs) e grafeno [69]. Nesse trabalho, diferentes nanocompósitos foram obtidos através de sínteses que ocorrem na interface entre dois líquidos imiscíveis e em duas rotas diferentes (FIGURA 3). Na primeira rota o rGO está na fase orgânica e o precursor das AgNPs na fase aquosa e na segunda rota ambos os precursores dos nanocompósitos (GO e AgNO_3) estão na fase aquosa. Após a adição do NaBH_4 , a redução do Ag^+ na estrutura do rGO ou a redução simultânea e controlada de GO e cátions Ag^+ é obtida. Em ambos os casos, um filme fino e auto suportado na interface líquido-líquido é obtido e que pode ser depositado facilmente em diferentes tipos de substratos. Essa é uma rota simples de obtenção de nanocompósitos que apresenta além das vantagens de ser realizada de forma rápida e em temperatura e atmosfera ambiente, o fato de o material já ser obtido na forma um filme fino que dispensa qualquer processamento para deposição em substratos.

FIGURA 3. Esquema de formação de filmes finos de rGO/AgNPs com subsequente deposição em substratos.



Fonte: Figura adaptada da referência [69]

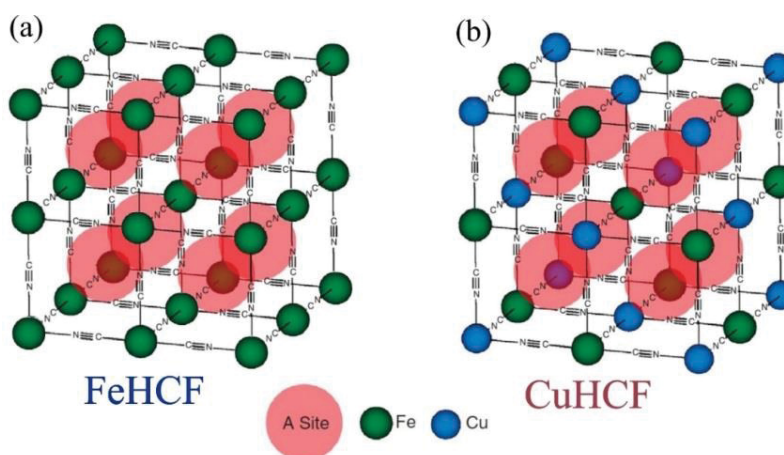
Baseado nesse método, é possível realizar o mesmo tipo de síntese, mas agora aplicada na formação de um nanocompósito homogêneo entre rGO e Cu_xONPs , que além de poder ser obtido na forma de filmes finos, também pode apresentar efeitos sinérgicos dos seus componentes individuais [64].

Além disso, ao obter um material que apresente as características mencionadas, esse nanocompósito pode ser utilizado para um novo tipo de aplicação, como precursores para a síntese de outros materiais complexos, como os hexacianoferratos. Nesse contexto, um material de grande interesse de ser obtido na forma de nanocompósitos com rGO é o hexacianoferrato de cobre (CuHCF). Esse composto possui interessantes aplicações na área de energia e dentre os diferentes tipos de síntese já existentes para esse material, utilizar as Cu_xONPs como um precursor e o rGO como um estabilizador é um método inédito, que será apresentado nesse trabalho.

1.4. Hexacianoferrato de Cobre (CuHCF)

O hexacianoferrato de ferro, conhecido como Azul da Prússia (AP) (FIGURA 4a) é um dos mais antigos e estudados materiais de valência mista. Aproveitando sua estrutura aberta, o AP permite múltiplas modificações de sua composição química sem romper a estrutura cristalina do sistema. Essas mudanças levam a uma série de novos compostos, geralmente chamados análogos do azul da Prússia (AAP). Os AAPs constituem uma vasta família de compostos com uma fórmula geral $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{In}, \text{Ga}$ ou Cd ; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}$ ou Mn ; $\text{A} =$ um cátion monovalente ou bivalente) [70–72].

FIGURA 4. Estrutura do hexacianoferrato de ferro (Azul da Prússia) (a) e do hexacianoferrato de cobre (CuHCF) (b).



Fonte: Adaptado da referência[73]

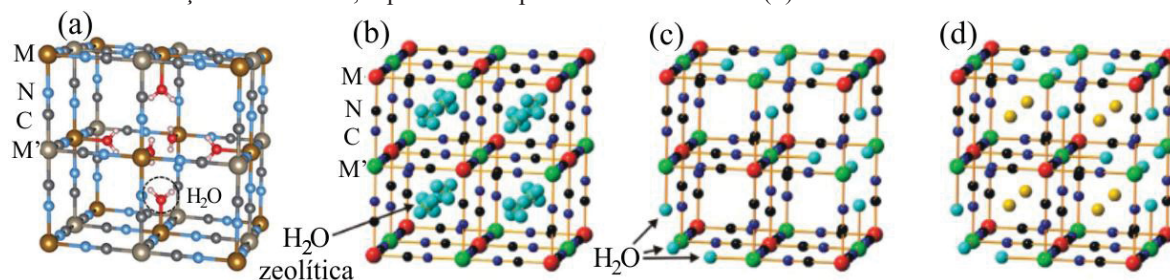
Muitos desses compostos exibem condutividade iônica, propriedades redox, atividade eletrocatalítica, capacidade de imobilização em superfícies de eletrodos e eletrocromismo [71,73,82–86,74–81]. Existe um grande interesse nas propriedades redox desses materiais em relação as possíveis aplicações [87], incluindo eletroquímica em estado sólido [88], dispositivo eletrocromico [27,89,90], sistemas de armazenamento de energia [75,79,80], armazenamento de hidrogênio [91], sensores[92], eletrocatalise [93], dentre outras [71,72,87].

O hexacianoferrato de cobre (CuHCF) (FIGURA 4b) é um AAP onde o Fe^{III} é substituído por Cu^{II} . Dentre todos os AAP, o CuHCF possui características únicas, pois tem a capacidade de apresentar reações redox reversíveis em vários eletrólitos de suporte contendo Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , etc. Esse comportamento é devido à estrutura zeolítica do CuHCF que permite diferentes íons fluírem em sua rede, sendo um processo necessário para o equilíbrio de carga durante as reações redox [70–72,82–86].

Os átomos de ferro da estrutura cristalina do AP ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se alternam nos locais de uma rede cúbica centrada na face e são interconectados por pares $\text{C}\equiv\text{N}$, onde o Fe^{III} está ligado com seis átomos de nitrogênio e o Fe^{II} está ligado a seis átomos de carbono (FIGURA 5) [71,77,78,87,94]. Os octaedros ($\text{M}(\text{NC})_6$ e $\text{M}'(\text{CN})_6$, onde $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{M}' = \text{Fe}^{\text{II}}$) ligados formam uma estrutura tridimensional de unidades $-\text{NC}-\text{M}'-\text{CN}-\text{M}-\text{NC}-$ de repetição linear, onde a borda do cubo é formada por Fe^{III} (FIGURA 5, representado por M) [71,95]. O CuHCF ($\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$), possui uma estrutura análoga a do AP, na qual Cu^{II} ocupa os sítios coordenados por nitrogênio (FIGURA 5, representado por M), enquanto o Fe^{III} ocupa os sítios coordenados por carbono (FIGURA 5, representado por M') e os vazios ou cavidades na estrutura constituem locais para moléculas de água e/ou íons [71,73].

As moléculas de água ocupam parcialmente três sítios diferentes; (i) coordenado aos metais no centro da cavidade da estrutura (FIGURA 5a), (ii) dentro das cavidades (não-ligada), que é chamada de "água zeolítica" (FIGURA 5b) e (iii) coordenada aos metais e quebrando a sequência da estrutura cristalina, causando defeitos na estrutura (FIGURA 5c). As águas chamadas de zeolíticas são também conhecidas como intersticiais, e as águas ligadas diretamente na estrutura (i e iii) são chamadas de "águas coordenadas" ou substitucionais [71,77,78,87,94]. O número máximo de moléculas de água na célula unitária é 14, sendo 8 nas cavidades zeolíticas e 6 águas coordenadas [71,73,77,96]. As esferas amarelas presentes na FIGURA 5d representam os íons de intercalação.

FIGURA 5. Representação das águas intersticiais e substitucionais nas estruturas dos hexacianometalatos, onde pode ser visualizada as moléculas de águas coordenadas (a,c,d), as águas zeolíticas (b) e a presença de íons de intercalação na estrutura, representados pelas esferas amarelas (d).

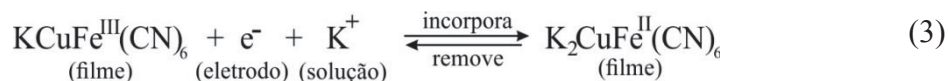


Fonte: Adaptada das referências [71] e [77].

A água zeolítica residual ajuda a reduzir as forças eletrostáticas do material com a do cátion de intercalação, facilitando a inserção de íons e aumentando a cinética de difusão [70,86,97]. Já as águas substitucionais, combinadas com várias opções possíveis de intersticiais (águas e íons), permitem o ajuste efetivo das propriedades eletrônicas e iônicas do AP e AAP. Especificamente para materiais de armazenamento de energia, obter canais de difusão tridimensional grandes para os íons, que depende das combinações de metais de transição na estrutura do material, torna possível limitar a difusão dos íons no interior da cavidade e aumentar a mobilidade [77]. A estrutura aberta do CuHCF oferece um grande espaço intersticial para hospedar grandes íons, e a ligação íons-CN não é forte, facilitando a intercalação de diferentes íons na estrutura do material. Então a estrutura dos CuHCF se torna promissora para utilização em dispositivos de armazenamento de energia [77].

Outra forma de melhorar as propriedades do CuHCF está relacionada ao seu uso em nanoescala. Os nanomateriais oferecem excelentes perspectivas para a obtenção de eletrodos de alta sensibilidade devido à grande área superficial [98], e o tamanho pequeno das partículas pode reduzir as distâncias de difusão dos íons no filme fino [70].

Diferentes reações eletroquímicas de intercalação de íons são encontradas da literatura [71,96], devido à proporção M/M' e às quantidades de águas zeolíticas e coordenadas que o material pode possuir, e ainda os diferentes íons que são capazes de fluir por essa rede. Não serão apresentadas nesse documento todas as reações encontradas na literatura devido à complexidade de algumas, mas a seguir, na equação (3) [99] está uma representação simplificada de um processo de intercalação de íons:



Nessa reação, os íons de potássio (que são provenientes do sal iônico utilizado na síntese desses materiais) são trocados reversivelmente entre o filme e a solução aquosa, isto é uma consequência da estrutura zeolítica do filme de CuHCF com canais através dos quais o K^+ pode passar [86,99]. Os CuHCF exibem várias composições e estruturas, mas os HCM de metais bivalentes como Cu, Ni e Co têm sido frequentemente descritos como grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$, com um parâmetro de rede de aproximadamente $10,09\text{\AA}$, e a distância de ligação de Fe–C, Cu–N e C–N de $1,92\text{\AA}$, $1,92\text{\AA}$ e $1,21\text{\AA}$, respectivamente, com o tamanho do canal de $3,2\text{\AA}$, e os sítios intersticiais com um diâmetro de $4,3\text{\AA}$ [96,100].

No caso de AP, os diâmetros de seus canais são menores [101] e muitos íons, como o Na^+ não podem se mover através de sua rede. Nesse âmbito os eletrodos de CuHCF têm vida útil longa e maior estabilidade em soluções de pH fisiológicos em comparação com eletrodos de AP modificados, levando a sensores uma maior estabilidade operacional [77–80,85,102].

Convencionalmente, as nanopartículas de AP são obtidas misturando as soluções de Fe^{3+} e $[Fe(CN)_6]^{4-}$, mas o processo de reação rápida dificulta o controle sobre o tamanho e a forma [94]. Já os filmes finos de CuHCF são tipicamente formados por eletrodeposição (voltametria potenciostática, galvanostática e/ou cíclica) [95]. Eles podem ser depositados eletroquimicamente em substratos condutores em uma solução contendo o CuHCF, ou utilizando solução de $[Fe(CN)_6]^{3-}$, solução de Cu^{2+} e eletrólito. Dos vários métodos de eletrodeposição, a voltametria cíclica é mais amplamente utilizada. Nesse processo, o aumento na densidade de corrente do filme indica a eletrodeposição, e no processo de oxidação e redução, a dissolução e a eletrodeposição de filmes ocorrem alternadamente formando filmes compactos e bem distribuídos [83,95].

Entretanto, os HCM apresentam algumas limitações: possuem baixa estabilidade eletroquímica, baixa estabilidade em pHs neutro ou básicos [76,77,86], e baixa condutividade eletrônica, o que limita seu emprego de forma isolada em dispositivos [103,104]. Uma das maneiras de aumentar significativamente a estabilidade e condutividade desses materiais é através da preparação de nanocompósitos formados por HCM e NCs [94,105,106].

Devido às propriedades elétricas das NCs, os compósitos do tipo NC/AAP apresentam maior estabilidade eletroquímica, além de grandes melhoras em relação aos seus componentes individuais.

1.5. Nanocompósitos entre grafeno e hexacianoferrato de cobre (rGO/CuHCF)

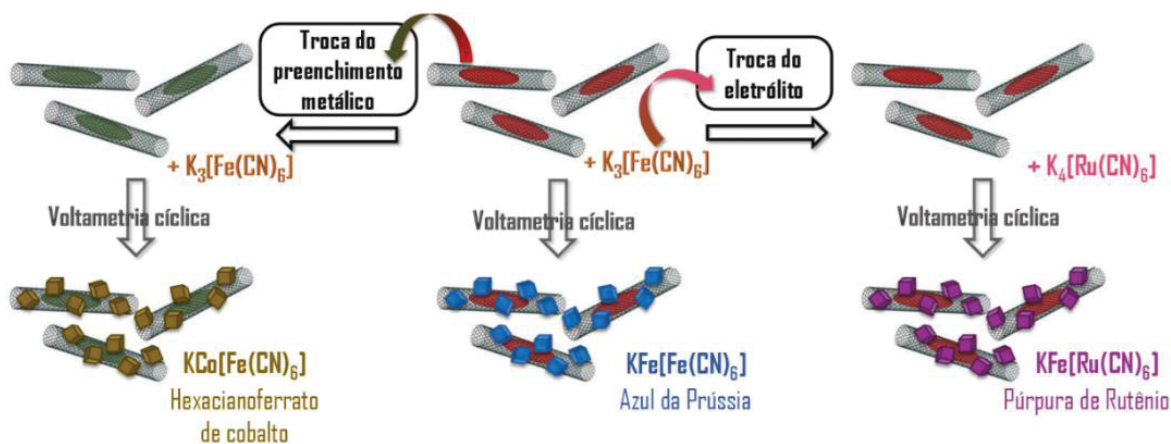
Diversos trabalhos mostram eletrodos de NCs modificados com AP e AAP aplicados em baterias e capacitores, onde os compósitos apresentam processos de carga e descarga rápidos e reversíveis, e altas densidades de carga [107–109]. A estabilidade do (A)AP nestes nanocompósitos vem sendo atribuída à interação com as NCs, o que significa que melhores materiais são obtidos quando esta interação é otimizada [94,105,110].

O nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma rota diferenciada na formação de compósitos entre NTCs e (A)AP. Nessa rota, com base em uma reação heterogênea entre espécies de ferro que estão presentes em amostras de NTCs e íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução, é possível formar o NTC/AP [89,111]. Entre as várias vantagens dessa rota, destaca-se o alto controle cinético da eletrodeposição do AP, o contato íntimo entre os componentes, responsável por sua alta estabilidade e desempenho, e a possibilidade de preparação dos materiais como filmes finos e transparentes, o que amplia sua aplicação potencial.

A rota foi originalmente descrita para a eletrodeposição de AP sobre eletrodos de pasta de NTCs preenchidos com espécies de ferro, as quais através de sucessivas voltametrias cíclicas reagem com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução para formar o AP no nanocompósito [112]. Esse material apresentou excelente estabilidade química e eletroquímica, resultando em um sensor com alta sensibilidade e seletividade para H_2O_2 [2]. Para avaliar as propriedades ópticas, esse material foi depositado na forma de filmes finos sobre substrato de ITO, onde as características inerentes da rota, com compósitos de alta estabilidade, foram mantidas [111]. A metodologia de processamento de materiais na forma de filmes finos em interfaces líquido-líquido, também desenvolvida no GQM-UFPR, possibilitou a formação de compósitos entre NTCs, AP e dióxido de titânio (TiO_2), o qual foi empregado pela primeira vez como fotoânodo de células solares sensibilizadas por corante (DSSC), demonstrando a potencialidade dos HCMs nesse setor [113].

Posteriormente, essa rota foi adaptada para a preparação de filmes finos de compósitos do tipo NTC/AAP por duas vias distintas: i) através da substituição do sal em solução por $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$, o análogo púrpura de Rutênio (PR), de fórmula $\text{Fe}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$, foi preparado, formando o compósito NTC/PR [89]; ii) utilizando-se NTCs diferentes, com preenchimento constituído de espécies de cobalto ao invés de ferro, e a solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o análogo hexacianoferrato de cobalto (CoHCF), de fórmula $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, pôde ser sintetizado [114,115]. Essa rota tornou-se uma rota genérica na formação de NTC/AAP e a FIGURA 6 [115] mostra um esquema da rota original de formação do compósito NTC/AP e sua adaptação para a formação dos análogos.

FIGURA 6. Esquema da rota de formação do composto NTC/AP e adaptação para compostos NTC/AAP.



Fonte: Imagem retirada da referência[115]

Recentemente, os compostos NTCs/(A)AP obtidos por esse método foram avaliados como cátodos de baterias aquosas de intercalação, mostrando resultados significativos para emprego em baterias de íon-Na, com alta estabilidade ao longo de 2 mil ciclos de carga e descarga e capacidades específicas de até 150 mAh g^{-1} [115,116]. Visando a preparação de dispositivos totalmente baseados em nanocompósitos NTC/AAP desenvolvidos no grupo, sabe-se que os CuHCF são excelentes candidatos para serem utilizados como ânodos nesse tipo de bateria.

Baseado nas rotas descritas e na ampla experiência no nosso grupo de pesquisa no desenvolvimento desses nanocompósito, sabe-se que a rota genérica descrita na FIGURA 6 pode ser expandida, obtendo uma rota diferenciada na formação do CuHCF. Utilizando também da experiência em formação de nanocompósito homogêneos de rGO com NPs, descritas no item 1.3, pode-se obter um nanocompósito de rGO com Cu_xONPs . Esse nanocompósito formado, poderá ser aplicado na rota genérica de formação dos AAP estabilizados por NCs, onde os NTCs preenchidos com espécies de ferro ou cobalto utilizados na rota original serão substituído pelo nanocompósito de rGO/ Cu_xONPs , e através da ciclagem utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução um novo nanocompósito será obtido, o rGO/CuHCF.

Os CuHCF têm recebido interesse importante como candidatos a baterias aquosas de íons de sódio ou potássio, devido à rota de síntese em temperatura ambiente, cinética de reação rápida e alto potencial de trabalho [76]. Além disso, materiais com esta estrutura podem ser usados em eletrólitos aquosos baratos, seguros e altamente condutores. Além de sua excelente capacidade de retenção em altas densidades de corrente, o CuHCF tem um

ciclo de vida alto [73,74,82,84–86]. Obter esses materiais de forma estável e homogênea é o objetivo principal do nosso trabalho, para posterior aplicação em baterias.

Atualmente, as baterias de lítio são consideradas uma das tecnologias mais promissoras para sistemas de armazenamento de energia, devido à sua longa vida útil e alta densidade de energia [70,99,117]. No entanto, devido ao alto custo, à baixa abundância de lítio, à impossibilidade de operação com eletrólitos aquosos (necessitando solventes orgânicos que afetam a segurança do dispositivo), e às dificuldades na reciclagem, o atual cenário energético está em direção a uma mudança progressiva com o uso de fontes de energia renováveis e melhores sistemas de armazenamento [70,76,77,117]. Deste modo, estão sendo investigadas novas tecnologias de baterias não-lítio, onde diferentes átomos hóspedes ionizantes são empregados para a transferência de carga. Em particular, está sendo estudado o uso de elementos como sódio, potássio, magnésio e cálcio, devido ao fato de apresentarem propriedades vantajosas, como: recursos abundantes na terra, permitirem sua aplicação em eletrólitos aquosos e confiabilidade na bateria [73,118,119]. Evidentemente, o desenvolvimento de tecnologias não-lítio requer a adoção de novas classes de materiais para cátodos, ânodos e eletrólitos, que fornecerão as propriedades estruturais, eletrônicas e de difusão iônica necessárias para os portadores de [74–80,102].

Dessa forma, novos sistemas de materiais de baterias de baixo custo, eficientes, duráveis e de alta potência serão necessários para uso em conexão com a rede. O emprego de HCMs como materiais para baterias é uma aplicação emergente que tem observado um crescimento exponencial [71]. Duas revisões recentes, em revistas de altíssima relevância na área foram publicadas sobre o tema [77,120]. Apesar disso, ainda existem muitos fatores a serem explorados e otimizados, visando o seu emprego em dispositivos de armazenamento de energia. Muitos dos trabalhos nessa área avaliam os HCM em meio orgânico, seguindo as tecnologias anteriores de baterias de íon-Li [78,80].

Em contrapartida, as baterias aquosas têm se apresentado como uma alternativa promissora, mais barata e sustentável [71,96]. Dessa maneira, ainda é necessária a consolidação da performance dos HCMs nesses sistemas. Ainda nesse aspecto, grande parte dos trabalhos avaliam o comportamento dos HCMs em meia cela, enquanto que para a sua real aplicação é necessária a construção de dispositivos completos, onde parâmetros como natureza do cátodo e do ânodo, potencial de corte, concentração e pH do eletrólito, densidade de massa, geometria do dispositivo, entre outros, devem ser otimizados [76]. As mesmas considerações se estendem na utilização de diferentes compósitos baseados em HCM, onde a natureza dos materiais compósitos bem como a proporção entre os

componentes também são fatores importantes. A potencialidade de aplicação dos HCM em baterias (e outros dispositivos de geração e armazenamento), somado à falta de trabalhos que explorem esses materiais na forma de dispositivos completos proporciona um amplo campo de pesquisa ainda praticamente inexplorado [77,80].

Nesse contexto, o CuHCF possui uma excelente capacidade de retenção em altas densidades de corrente [73], e a natureza zeolítica do CuHCF permite a difusão e o armazenamento de várias espécies [72,73]. Em um trabalho da literatura, durante um ciclo galvanostático, num potencial entre 0,8 e 1,2 V e a uma densidade de corrente de 17 A, obteve-se 94,6% da capacidade de descarga inicial ($52,2 \text{ mAhg}^{-1}$) após 10.000 ciclos e 83% após 40.000 ciclos para esse material [86]. Em comparação, as baterias comerciais de íons de lítio raramente duram mais que algumas centenas de ciclos [78]; as baterias de chumbo-ácido podem durar até cerca de mil ciclos de descarga superficial com 50% de retenção, e por fim, as melhores baterias de fluxo de vanádio atingem cerca de 5.000 ciclos de descarga com 70% de retenção [86]. Esses resultados da literatura demonstram a capacidade do CuHCF em ser utilizado na fabricação de dispositivos para essa aplicação.

A proposta desse projeto consiste na adaptação da rota de preparação de NTC/AAP desenvolvida no GQM-UFPR para o desenvolvimento de nanocompósitos entre rGO/Cu_xONPs, para serem posteriormente utilizados como precursores para a preparação de CuHCF/rGO, visando aplicação como eletrodo de baterias.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivos Gerais*

Os objetivos gerais desse trabalho estão centrados na preparação de filmes finos e transparentes de nanocompósitos entre nanopartículas de óxido de cobre e óxido de grafeno reduzido pelo método interfacial líquido-líquido; sua utilização posterior como precursores para a eletrodeposição de hexacianoferratos de cobre e o estudo da potencialidade de aplicação desses materiais em baterias de íons metálicos.

2.2. *Objetivos Específicos*

2.2.1. Síntese de filmes finos de nanocompósitos entre óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de óxido de cobre pelo método interfacial, com diferentes razões rGO/Cu_xO;

2.2.2. Caracterização de todos os materiais preparados no item 2.2.1 por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, análise térmica, medidas de condutividade e medidas eletroquímicas;

2.2.3. Estudo de eletrossíntese do hexacianoferrato de cobre utilizando os filmes preparados no item 2.2.1 como precursores, variando pH, faixa de potencial, velocidade de varredura e concentração de eletrólito, visando nanocompósitos entre as nanoestruturas de carbono e o CuHCF;

2.2.4. Caracterização dos materiais preparados no item anterior pelas técnicas citadas no item 2.2.2;

2.2.5. Estudo da viabilidade de preparação de baterias com os melhores materiais preparados no item 2.2.3.

3. METODOLOGIA

3.1. *Materiais*

Grafite (90%, Graflake), permanganato de potássio (KMnO_4 , synth, 99%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Anidrol), ácido clorídrico (HCl , 37% Panreac), nitrato de sódio (NaNO_3 , Vetec), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Vetec), tolueno (99,9%, Sigma Aldrich ou (99%, Neon), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Vetec), borohidreto de sódio, 98%, Acros Organic), cloreto de potássio (KCl , Vetec), ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Vetec) foram usados como recebidos. As dispersões e algumas soluções foram preparadas utilizando água deionizada usando um sistema de purificação ultra-pura milli-Q com $R=18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, e outras soluções foram preparadas utilizando água destilada.

3.2. *Limpeza dos Substratos*

Os substratos em que os filmes foram depositados passaram por um rigoroso processo de limpeza. Os substratos de vidro, quartzo, ITO ou silício de diferentes tamanhos foram colocados em uma solução aquosa de Extran 10% por 20 minutos em banho de ultrassom. Em seguida os substratos foram lavados com água destilada e levados ao banho de ultrassom por 20 minutos. Depois os substratos foram colocados em um béquer contendo isopropanol e levados ao banho de ultrassom por mais 20 min, e finalmente os substratos foram secos em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. *Preparo do Óxido de Grafeno (GO)*

A síntese do grafeno inicia-se pela obtenção do óxido de grafite (Gr-O)[13,14]. Para obter o Gr-O foram misturados 2,0 g de grafite, 1,0 g de NaNO_3 e 46 mL de H_2SO_4 98% sob forte agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse tempo foi adicionado lentamente 6,0 g de KMnO_4 , e o sistema foi deixado sob agitação vigorosa por 75 minutos. Em seguida foram adicionados lentamente 92 mL de água destilada à temperatura ambiente, e a seguir mais 280 mL de água destilada quente (aproximadamente 100°C). Para finalizar a reação, foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2O_2 (30%) e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. Em seguida o sólido resultante foi filtrado, lavado com uma solução aquosa de HCl (10%) e

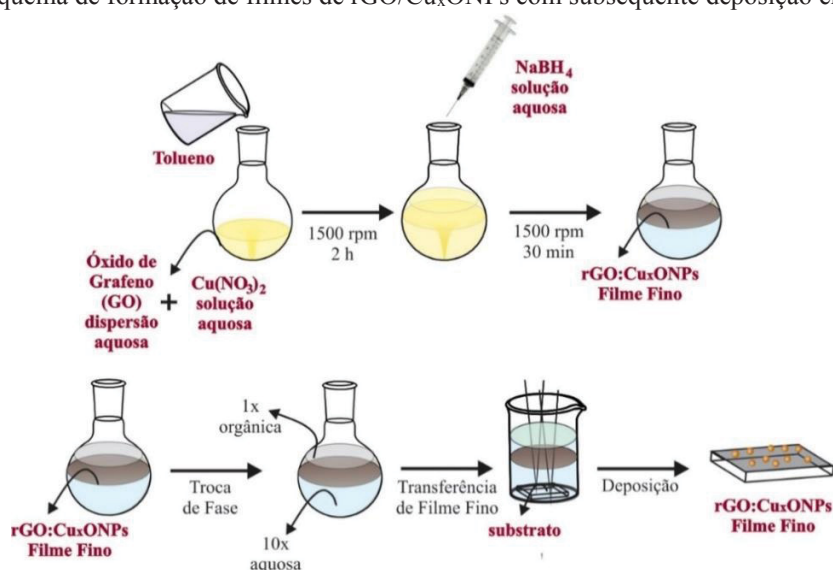
com água destilada por várias vezes. O sólido obtido foi seco a 60 °C por 24 horas e caracterizado.

A segunda etapa consiste na obtenção do óxido de grafeno (GO). A dispersão de GO a partir do Gr-O foi realizada adicionando o Gr-O em água na proporção de 1 mg para cada mL, e foi utilizado banho de ultrassom durante 90 minutos. A dispersão formada foi então centrifugada a 3000 rpm durante 90 minutos, e o sólido resultante descartado. Obteve-se uma dispersão de cor marrom, característica do GO.

3.4. Síntese dos Nanocompósitos entre rGO/Cu_xONPs

A síntese de filmes finos de rGO/Cu_xONPs foi baseada em um processo desenvolvido no nosso grupo de pesquisa para preparo de rGO/AgNPs em uma única rota de reação [69], cujo esquema de formação dos filmes finos está representado na FIGURA 7 [121–125].

FIGURA 7. Esquema de formação de filmes de rGO/Cu_xONPs com subsequente deposição em substratos.



Fonte: Autor

Para a síntese dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs, GO e Cu(NO₃)₂ foram usados como precursores. O procedimento usado para essa síntese foi: em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado uma solução aquosa de concentração conhecida de Cu(NO₃)₂, e uma dispersão de GO (0,02 mg mL⁻¹), num total de 30 mL de fase aquosa. Para formar a interface do sistema líquido-líquido (L/L), 20 mL de tolueno foi adicionado, e esse sistema foi mantido sobre agitação magnética durante duas horas a 1500 rpm. Depois desse tempo uma concentração conhecida de NaBH₄ foi adicionada ainda com o sistema em agitação para formar as Cu_xONPs e reduzir o GO para rGO, essa reação durou

30 minutos. As proporções molares de GO:Cu(NO₃)₂ estudadas foram [1:0,5], [1:1], [1:2] e [1:4]. A concentração de NaBH₄ usada foi de 4, 8, 16 e 32 mg mL⁻¹ para todas as proporções de GO:Cu(NO₃)₂ estudadas. Como amostras de controle, as reduções das folhas de GO foram realizadas nas mesmas concentrações de NaBH₄ e no sistema interfacial, porém sem a presença do precursor de cobre. No final, vinte diferentes filmes foram obtidos, e todas as condições estão apresentadas na TABELA 1.

Após o término do tempo de síntese houve a formação de um filme na interface L/L, e as fases orgânica e aquosa foram trocadas, simplesmente retirando uma das fases com pipeta Pasteur e adicionando novamente tolueno ou água deionizada, deixando-se o sistema agitando por mais 10 min. Esse processo foi realizado uma vez para a fase orgânica e 10 vezes para a fase aquosa, para garantir que todo o redutor tenha sido retirado do sistema e a reação tenha finalizado. A seguir o conteúdo do balão foi transferido, para um béquer de 50 mL contendo os substratos desejados no fundo (vidro, quartzo, silício e ITO). Com auxílio de uma haste os substratos foram encaixados, e estes foram retirados do béquer puxados na direção do filme na interface (FIGURA 7), levando a uma deposição homogênea dos filmes sobre esses substratos. Posteriormente, esses foram secos em uma estufa a 100 °C por 6 horas. A deposição desse material foi de somente uma camada para caracterização e aplicação.

TABELA 1. Condições de obtenção dos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs. Nomenclatura das amostras, razão entre GO/Cu(NO₃)₂ (m/m) e concentração dos precursores e do agente redutor utilizado.

Reação	Amostras	Proporção GO/Cu(NO ₃) ₂	Razão GO/Cu ²⁺	[GO] mg mL ⁻¹	[Cu(NO ₃) ₂] mg mL ⁻¹	[NaBH ₄] mg mL ⁻¹
Reação w	rGO w	-	-	0,02	-	4
	rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 w	[1:0,5]	5,9	0,02	0,01	
	rGO/Cu _x ONPs 1:1 w	[1:1]	2,9	0,02	0,02	
	rGO/Cu _x ONPs 1:2 w	[1:2]	1,5	0,02	0,04	
	rGO/Cu _x ONPs 1:4 w	[1:4]	0,7	0,02	0,08	
Reação x	rGO x	-	-	0,02	-	8
	rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	[1:0,5]	5,9	0,02	0,01	
	rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	[1:1]	2,9	0,02	0,02	
	rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	[1:2]	1,5	0,02	0,04	
	rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	[1:4]	0,7	0,02	0,08	
Reação y	rGO y	-	-	0,02	-	16
	rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 y	[1:0,5]	5,9	0,02	0,01	
	rGO/Cu _x ONPs 1:1 y	[1:1]	2,9	0,02	0,02	
	rGO/Cu _x ONPs 1:2 y	[1:2]	1,5	0,02	0,04	
	rGO/Cu _x ONPs 1:4 y	[1:4]	0,7	0,02	0,08	
Reação z	rGO z	-	-	0,02	-	32
	rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 z	[1:0,5]	5,9	0,02	0,01	
	rGO/Cu _x ONPs 1:1 z	[1:1]	2,9	0,02	0,02	
	rGO/Cu _x ONPs 1:2 z	[1:2]	1,5	0,02	0,04	
	rGO/Cu _x ONPs 1:4 z	[1:4]	0,7	0,02	0,08	

Fonte: Autor

3.5. Eletrodeposição de CuHCF

A eletrodeposição de CuHCF foi feita a partir dos filmes rGO/Cu_xONPs depositados sobre ITO como precursor, e foi realizada por voltametria cíclica sucessiva na presença de eletrólitos de suporte KCl e K₃[Fe(CN)₆], e os parâmetros de deposição foram estudados. As variáveis estudadas foram: pH, faixa de potencial, velocidade de varredura e concentração de K₃[Fe(CN)₆]. As condições de eletrodeposição no estudo das variáveis e os filmes usados para cada estudo estão apresentados na Tabela 2. A solução de KCl em 0,1 mol L⁻¹ foi mantida constante em todos os estudos.

TABELA 2. Variáveis estudadas e filmes finos de rGO/Cu_xONPs utilizados na eletrodeposição do rGO/CuHCF.

Amostras de rGO/Cu _x ONPs	Variável Estudada	pH	Faixa de potencial (V)	Velocidade de Varredura (mVs ⁻¹)	K ₃ [Fe(CN) ₆] (mmol L ⁻¹)
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	pH	2	0,0 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	pH	4	0,0 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	pH	7	0,0 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Faixa de Potencial	2	0,0 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Faixa de Potencial	2	0,0 – 1,4	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Faixa de Potencial	2	-0,3 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Faixa de Potencial	2	-0,3 – 1,4	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Vel. de Varredura	2	0,0 – 1,0	20	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Vel. de Varredura	2	0,0 – 1,0	50	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Vel. de Varredura	2	0,0 – 1,0	70	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	Vel. de Varredura	2	0,0 – 1,0	100	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,10
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,25
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,50
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,75
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,10
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,25
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,50
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,75
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,10
rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,25
rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,50
rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,75
rGO/Cu _x ONPs 1:2 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	1,00
rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,10
rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,25
rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,50
rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	0,75
rGO/Cu _x ONPs 1:4 x	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2	0,0 – 1,0	20	1,00

Fonte: Autor

3.6. Avaliação dos filmes como eletrodo de bateria

Filmes de rGO/CuHCF 0,5x foram avaliados quanto às suas propriedades como eletrodos para baterias, na presença de diferentes cátions, utilizando como eletrólitos soluções aquosas de LiCl, NaCl ou KCl, a 0,1 mol L⁻¹. A faixa de potencial foi escolhida de acordo com os processos redox que foram obtidos nos perfis voltamétricos. Nas curvas de carga e descarga (CD) diferentes correntes foram aplicadas, sendo: 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1 e 2 Ag⁻¹. Para o cálculo da capacidade específica dos nanocompósitos, foi determinada a massa do filme do precursor. Em um substrato previamente pesado, o filme foi depositado e seco, em seguida, o substrato+filme foi pesado e essas etapas de deposição, secagem e pesagem foram realizadas diversas vezes. Pela diferença da massa total e a massa do substrato, a massa do filme foi determinada em função da área. A massa calculada para o filme de rGO/Cu_xONPs 1:0,5x foi de 26,7 µg cm⁻². Esse valor também foi utilizado para definir as densidades de corrente aplicadas nas curvas CD, visto que, assim como a capacidade, a corrente deve ser normalizada pela massa para poder ser comparada.

3.7. Caracterização

Todos os materiais obtidos em todas as etapas descritas previamente foram caracterizados por diferentes técnicas:

3.7.1. Difratomia de raios X: em modo normal para pós e no modo ângulo rasante para filmes finos, em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000) operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA para modo normal e tensão de 40 kV e corrente de 40 mA quando equipado com acessório de filme fino. Para a realização das medidas dos filmes finos estes foram suportados em substrato de vidro;

3.7.2. Espectroscopia Raman: em um aparelho Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de 1µm (lente objetiva de 50x). As medidas foram efetuadas com laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) com potência de incidência de 25%, num total de 25 acumulações com tempo de acumulação de 30s e a faixa espectral analisada foi de 130 a 3500 cm⁻¹; E também foi realizado análises no microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R do centro de microscopia da UFPR (CME-UFPR), com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm, nos lasers de 532 nm e 638,2 nm com resolução de 0,02 cm⁻¹; Para o cálculo da razão I_D/I_G foram obtidos no mínimo oito espectros para cada amostra

em diferentes regiões do filme fino, em seguida foi realizada a deconvolução Lorentziana para todos os espectros na região de 1000 a 2000 cm^{-1} , obtendo todos os valores de intensidade, meia altura e área de cada banda nessa região. Com todos esses dados a razão média de I_D/I_G foi calculada e o erro foi obtido.

3.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): as imagens foram feitas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, usando detector In Beam e detector backscattering, tensão de 10 kV em diferentes ampliações. A análise de espectroscopia de energia dispersiva foi realizada no mesmo equipamento, utilizando o acessório de EDS Oxford, detector de elétrons secundários (SE), a 10 kV de tensão;

3.7.4. Espectroscopia UV-Vis: foi realizado no modo transmitância e reflectância, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm;

3.7.5. Análise Termogravimétrica (TGA/DSC): medidas de TGA/DSC foram realizadas em um equipamento TG TA Instruments, em ar sintético, até 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 5 °C/min;

3.7.6. Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento Bruker INVENIO-R com acessório de ATR, utilizando purga de nitrogênio, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} ;

3.7.7. Análise de Condutividade: As medidas de resistividade de folha foram realizadas com um equipamento de quatro pontas da marca Jandel Universal Probe, com espaçamento entre as pontas de 1,0 mm, pressão de 10 mN por ponta e valores de corrente elétrica entre 10 nA e 1 μA . Cada filme fino depositado sobre substrato teve a resistividade de folha medida em dez regiões diferentes de cada amostra.

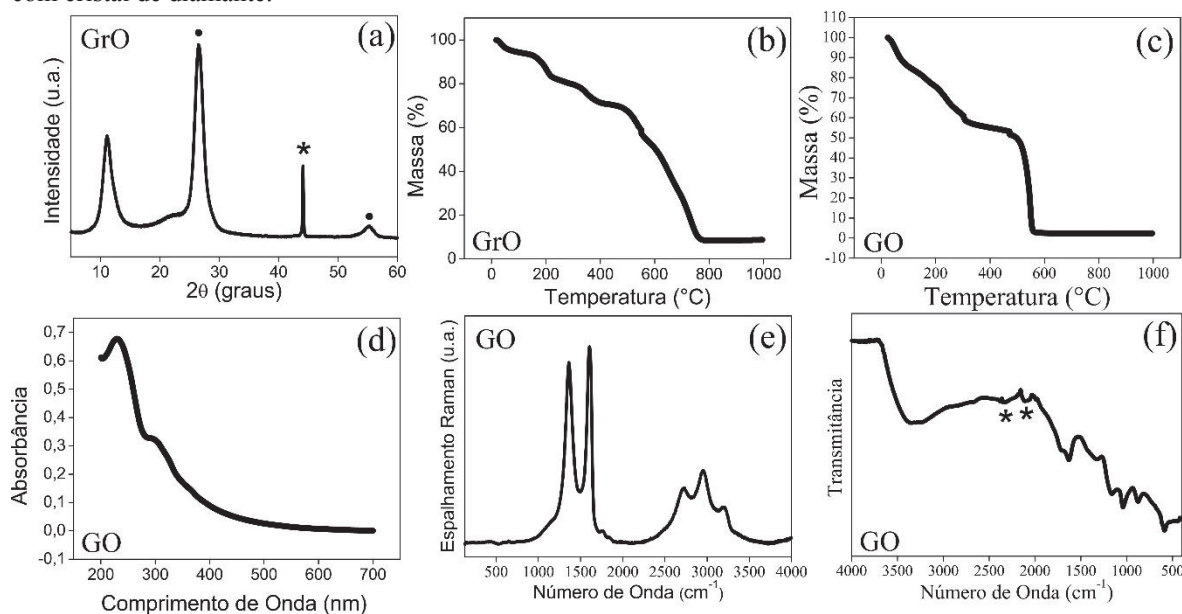
3.7.8. Estudos Eletroquímicos: foram realizados em um potenciostato AUTOLAB, controlado pelo programa GPES versão 4.9. O sistema utilizado consiste em uma cela eletroquímica composta de três eletrodos, sendo um eletrodo de platina como auxiliar, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol L^{-1}), e os filmes fabricados como eletrodos de trabalho em substrato ITO.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização do óxido de grafeno

A formação dos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs se inicia com o preparo do GO. O GO foi obtido através da oxidação do grafite *bulk* formando o Gr-O por ação de agentes oxidantes. O Gr-O obtido foi caracterizado por DRX (FIGURA 8a) e por TGA (FIGURA 8b) para confirmar o grau de oxidação. Após a caracterização, esse material foi exfoliado para obter o GO e caracterizado por TGA, e espectroscopias Uv-vis, Raman e FTIR (FIGURA 8c-f).

FIGURA 8. (a) Difratoograma de raio X do óxido de grafite (Gr-O); (b) curva de TGA do Gr-O; (c) curva de TGA do óxido de grafeno (GO); (d) espectro UV-Vis do GO; (e) espectro Raman do GO e (f) espectro de FTIR do GO. O * em (a) representa o sinal devido ao porta amostras de alumínio e as esferas representam os sinais do grafite puro, o * em (f) representa o sinal do acessório de modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante.



Fonte: Autor

Na FIGURA 8a são observados três picos característicos do Gr-O. Dois picos presentes em aproximadamente $d = 3,36$ e $d = 1,67$ são característicos do grafite puro (representados pelos círculos pretos na FIGURA 8a), referindo-se ao conjunto de planos (002) e (004) respectivamente e indicam a distância interplanar aproximada de 0,34 nm entre as folhas de grafeno nessa estrutura, indicando que nem todo o grafite é oxidado pelo processo [14,126]. Em aproximadamente $d = 8,04$ tem o aparecimento de outro pico relacionado à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos oxigenados ou

ainda à água adsorvida [14,126]. Por meio desse difratograma, pode ser avaliado o grau de oxidação do material, pela relação de intensidade entre os picos de $d=8,04$ (Gr-O) e $d=3,36$ (grafite). O pico em marcado com asterisco é atribuído ao alumínio [127] que se refere ao porta amostra utilizado durante a análise. Por meio da TGA (FIGURA 8b), foram observadas diferentes perdas de massa. A primeira perda de massa de 5,7% entre 25 e 100°C é atribuída a água adsorvida na estrutura do Gr-O [14–16]; na região de 100 à 250 °C ocorre a perda de massa de 12,7% relacionada aos grupos funcionais oxigenados de menor estabilidade, ou seja, grupos presentes em regiões de maior reatividade e defeitos nas folhas [5,14–16]; na faixa de 250 a 450 °C uma perda de massa de 11,5% devido à decomposição dos grupos funcionais mais estáveis [5,14,15], e esses grupos funcionais são decompostos na forma de CO₂; e por fim na região de 450 à 800 °C uma perda de massa de 61,5% devido à decomposição do esqueleto carbônico [14,16]. No Gr-O obtido é possível observar a maior porcentagem de estrutura carbônica (61,5%), a porcentagem referente aos grupos oxigenados (24,2%) e o resíduo remanescente dessa síntese que permaneceu em aproximadamente 8,7%, e se deve a resíduos de óxido de manganês que não foram totalmente eliminados no processo.

A obtenção do GO ocorreu através da esfoliação do Gr-O em água deionizada. Processos muito semelhantes aos observados no TGA do Gr-O também são demonstrados no TGA do GO (FIGURA 8c). As perdas de massa referentes a água, grupos funcionais, estrutura carbônica e resíduo foram de 14,5%, 27,9%, 53,9% e 2,4% respectivamente. Os valores de perda de massa são semelhantes aos encontrados para o Gr-O, devido apresentar uma estrutura semelhante, entretanto o resíduo diminuiu consideravelmente, demonstrando que o processo de esfoliação ajuda a retirar resíduos de óxido de manganês remanescentes.

A dispersão de GO apresenta cor amarelo claro e o seu espectro UV-Vis (FIGURA 8d) é caracterizado pela presença de duas bandas, uma em 230 nm, atribuída à transição $\pi-\pi^*$ de ligações C=C da estrutura aromática, e outra em aproximadamente 300 nm relacionada à transição $n-\pi^*$ de ligações C=O [5,14,15]. Essa última banda é característica do GO. Na FIGURA 8e está apresentado o espectro Raman do GO, que também é representativo para o Gr-O, onde é encontrada uma banda característica desses materiais em aproximadamente 1595 cm⁻¹, conhecida como banda G, que é atribuída a carbonos grafíticos devido ao modo vibratório E_{2g} [1,15,18,128]. Essa banda é encontrada normalmente em 1580 cm⁻¹ e quando deslocada para maiores números de onda indica um menor grau de grafitação da amostra [126,129]. Outra banda é a banda D em 1357 cm⁻¹, que não é ativa no grafeno original, porém pode ser encontrada quando o material

apresenta defeitos estruturais ou domínios grafiticos parcialmente desordenados [1,15,18,128]. A intensidade dessa banda é elevada principalmente pelo chamado efeito de borda, que é causado pela presença de ligações incompletas nas bordas das folhas [1,3,14,15]. Outra banda em aproximadamente 2700 cm^{-1} é conhecida como banda 2D ou G' também é observada, essa banda também é atribuída a materiais grafiticos e está relacionada a organização estrutural do grafeno no plano bidimensional [1,18,126]. Por fim mais duas bandas são observadas, conhecidas como banda D+G (em 2930 cm^{-1}) e G'' (em 3220 cm^{-1}), que se referem a modos combinados das bandas já descritas, e são comuns nos materiais que passaram por esse tipo de oxidação/esfoliação [126,129].

Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FIGURA 8f). No espectro de FTIR do GO foi possível identificar as seguintes bandas de grupos funcionais oxigenados: ν_{OH} C–OH na região de 3600 a 3300 cm^{-1} atribuído aos grupos hidroxila do GO e água residual adsorvida; $\nu_{\text{C=O}}$ de COOH em 1716 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ dos domínios grafiticos em 1622 cm^{-1} ; a banda em 1360 cm^{-1} foi associada a ν_{OH} de COOH; as bandas de absorção em 1212 e 1040 cm^{-1} são atribuídas às $\delta_{\text{C-OH}}$ de alcóxidos e $\nu_{\text{C-O-C}}$ de epóxidos, respectivamente [5,15,37,68,130]. Além disso, $\nu_{\text{C-O-C}}$ de epóxidos em cerca de 800 a 900 cm^{-1} puderam ser identificados [131]. As bandas na região de 2500 a 2000 cm^{-1} , que estão marcada com um asterisco, são provenientes da absorção do cristal de diamante no acessório de modo de reflexão total atenuada (ATR) utilizado na análise. Com um dos precursores já caracterizados, a próxima etapa consistiu na obtenção dos nanocompósitos entre o rGO e as Cu_xONPs .

4.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos de rGO/ Cu_xONPs

Nessa etapa foi realizada a formação das Cu_xONPs simultaneamente com a redução do GO através da ação do NaBH_4 . A FIGURA 9 apresenta as fotos da reação de formação do nanocompósito, evidenciando suas mudanças de cores. Nessas imagens, pode-se ver:

- i. a imagem dos materiais precursores durante a agitação (FIGURA 9a), onde GO e os íons de Cu(II) estão na fase aquosa, e essa fase apresenta uma coloração amarelo claro proveniente do GO em concentração baixa;

- ii. em seguida, uma quantidade de redutor é adicionada rapidamente ao sistema utilizando uma seringa (FIGURA 9 b-g) [39,40], e a mudança de cor pode ser observada durante a adição do redutor (de 1 a 5 segundos), pois a dispersão começa a adquirir tons alaranjados (FIGURA 9 b-e) característico da formação de nanopartículas de cobre metálicas (CuNPs) [38,39]. A reação de formação de CuNPs está representada na equação (4) [38]:



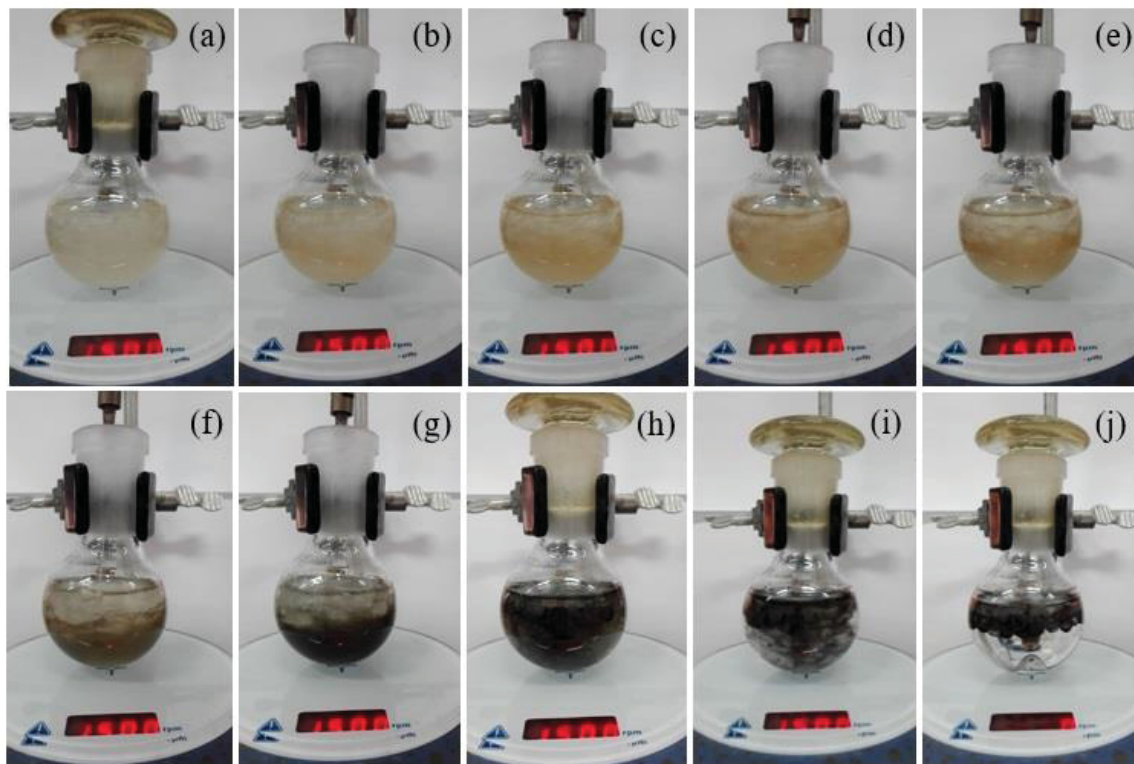
- iii. ainda durante a adição do NaBH₄ (FIGURA 9f-g) a coloração começa adquirir tons mais escuros, característico da redução do GO para rGO [4,132] e/ou da oxidação das CuNPs para Cu_xONPs [133,134], representada nas equações (5) e (6) a seguir:



- iv. após a adição do NaBH₄ (FIGURA 9 h-i) nota-se um efeito de migração do produto sólido para interface L/L, isso acontece espontaneamente visando uma diminuição da alta energia interfacial entre os líquidos imiscíveis, então o material formado tende a se auto organizar e formar um filme homogêneo suportado na interface L/L;
- v. por fim, na FIGURA 9j, a reação está completa e com o cessar da agitação é possível ver o filme auto suportado entre as fases, e a coloração da fase aquosa que inicialmente era amarelo claro, nesse momento está incolor.

A proposta de formação inicial de nanopartícula metálica e posterior oxidação é baseada na evolução das cores durante o processo, e na hipótese de que o NaBH₄ está inicialmente reduzindo o Cu²⁺ a Cu⁰, que em meio oxidante, em pequenos tamanhos de partícula (alta superfície) e em altos valores de pH (o pH da fase aquosa após a reação é de 9, devido à hidrólise dos subprodutos resultantes da oxidação do BH₄⁻), tende a se oxidar. A presença de Cu₂O (que será discutida posteriormente) também favorece essa hipótese. Entretanto, a formação direta de óxido a partir do precursor Cu²⁺, ao menos em alguma proporção, não pode ser totalmente descartada.

FIGURA 9. Fotos digitais da reação para formação dos nanocompósitos. (a) antes da adição do NaBH_4 ; (b) durante a adição do NaBH_4 ($t=0$); (c) 1 segundo durante a adição do NaBH_4 ; (d) 2 segundos; (e) 3 segundos; (f) 4 segundos, (g) 5 segundos; (h) 1 minuto após a adição do NaBH_4 ; (i) 15 minutos e (j) após 30 minutos de reação e sem agitação.



Fonte: Autor

Esse resultado indica que a maior parte das folhas de GO foi reduzida perdendo grande parte de sua característica hidrofílica e sua estabilidade na fase aquosa [17], resultando na migração do nanocompósito para a interface L/L que é termodinamicamente mais estável [124,135]. O filme interfacial formado é altamente flexível e elástico, essa característica resulta da estabilização das partículas na interface óleo/água, devido à minimização da energia livre do sistema pela presença de muitas forças de interação (van der Waals, forças estéricas e eletrostáticas) entre o nanocompósito e os dois líquidos [124]. Neste caso, a energia livre é representada pela tensão interfacial entre o tolueno e a água (36 mN m^{-1}) [124,135]. Essas características demonstram o importante papel da natureza líquida da interface, levando a formação de nanocompósitos altamente homogêneos e transparentes quando depositados em substratos como pode ser visto na FIGURA 10.

FIGURA 10. Fotografia digital dos filmes finos depositados sobre substratos de vidro, obtidos pela reação interfacial líquido-líquido em diferentes proporções (1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:4), onde a concentração de NaBH_4 aumenta de cima para baixo e a concentração de cobre aumenta da esquerda para a direita.

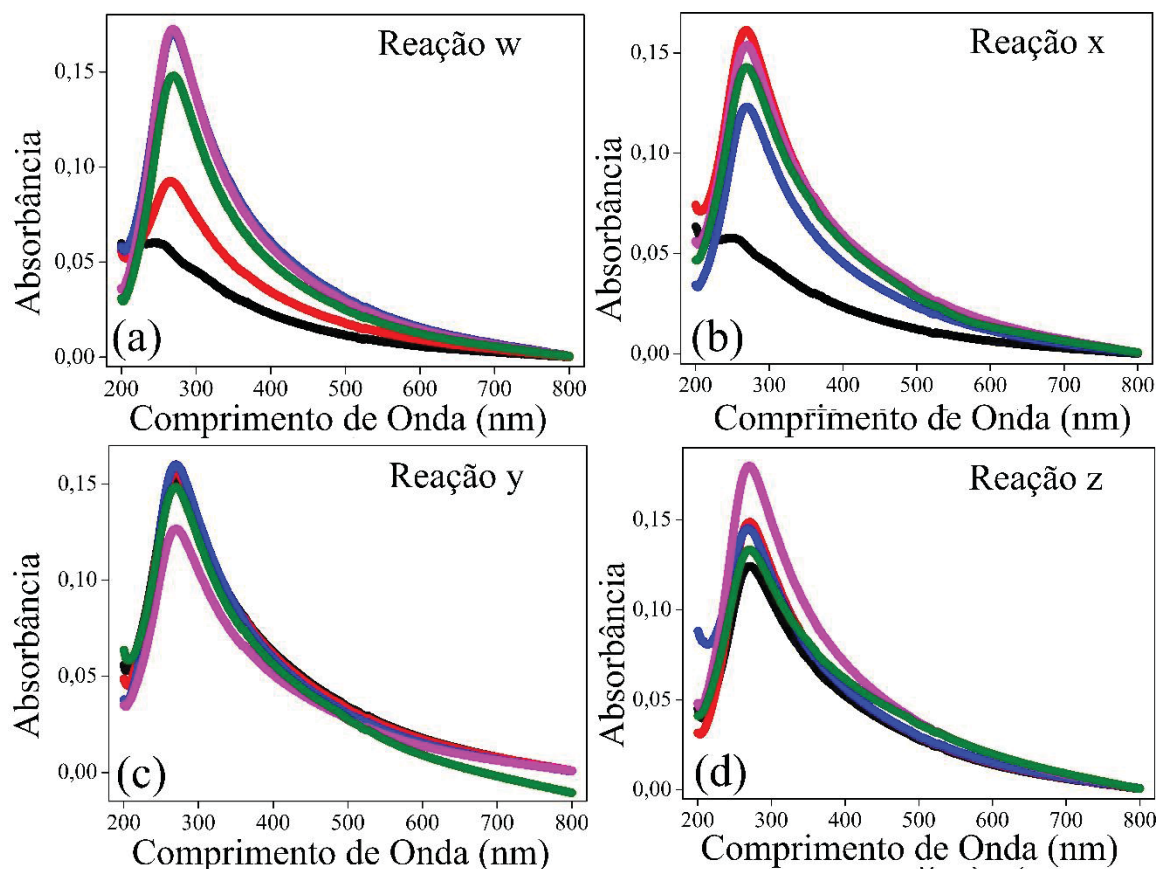
	rGO/ Cu_xONPs				
	rGO	1:0,5	1:1	1:2	1:4
Reação w 120 mg NaBH_4					
Reação x 240mg NaBH_4					
Reação y 480mg NaBH_4					
Reação z 960mg NaBH_4					

Fonte: Autor

Cada linha na FIGURA 10 representa diferentes concentrações de NaBH_4 e, em cada coluna (marcada como rGO ou rGO/ Cu_xONPs na imagem), estão apresentados os filmes que foram sintetizados nas mesmas proporções iniciais de GO e Cu^{2+} . A concentração de cobre aumenta da esquerda para a direita e a concentração do agente redutor de cima para baixo. A transparência e a qualidade óptica desses filmes são aparentes e estes possuem a coloração cinza. Os espectros UV-Vis dos filmes acima estão apresentados na FIGURA 11.

Na FIGURA 11 é observada a redução do GO a rGO, a qual é marcada pelo desaparecimento da banda em 300 nm e pelo aparecimento de uma nova banda em 270 nm. Essa banda é atribuída a transição $\pi-\pi^*$ e pode ser observada na maioria dos espectros (FIGURA 11a-d), indicando a restauração da conjugação eletrônica em folhas de grafeno [5,14,15,132].

FIGURA 11. Espectros de UV-Vis dos filmes obtidos pela da reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): Preto, rGO; Vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; Azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; Rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; Verde, rGO/Cu_xONPs 1:4.

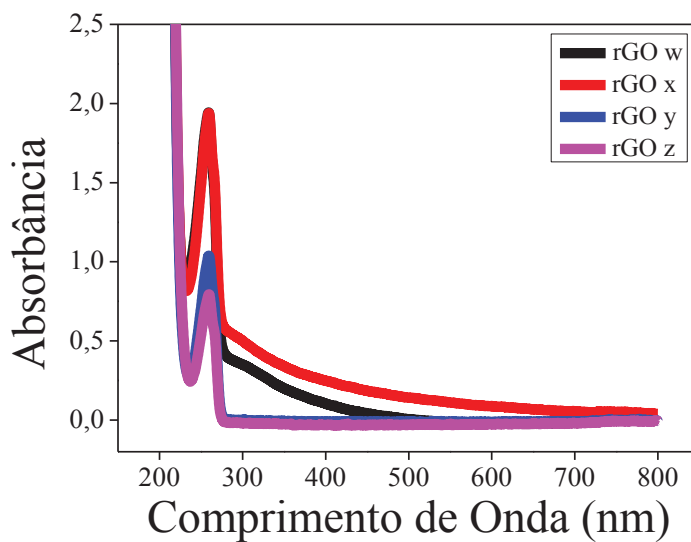


Fonte: Autor

Iniciando a comparação das imagens digitais dos filmes finos (FIGURA 10) e seus espectros UV-Vis (FIGURA 11) pela coluna do rGO, observa-se que com o aumento da concentração de NaBH₄ os filmes se tornam mais escuros, característica que resulta da maior redução nas folhas GO. Tal afirmação pode ser confirmada ao analisar os filmes rGOw e rGOx. Esses filmes foram reduzidos com menor concentração de agente redutor e ao término da reação a fase aquosa desses filmes permaneceu amarela. Ao adquirir os espectros UV-Vis dessa fase aquosa (FIGURA 12) e desses filmes (FIGURA 11a e FIGURA 11b, curvas pretas), observa-se a presença das bandas características do GO em 230 e 300 nm, como discutido anteriormente (FIGURA 8d). A presença dessas bandas demonstra que os grupos oxigenados ainda estão presentes e mantém a estabilidade dessas dispersões em água [17], ou seja, a baixa quantidade de NaBH₄ utilizada não foi suficiente para reduzir todo GO presente em solução. Ainda no espectro da fase aquosa (FIGURA 12) a banda em 270 nm também é encontrada. Essas bandas são atribuídas às folhas de GO que foram reduzidas, mas permaneceram na fase aquosa ou por serem muito pequenas e/ou

por não possuíam energia suficiente para chegar à interface. Os espectros da fase aquosa das reações para preparação de todos os filmes foram obtidos, e em nenhum outro se detectou a presença de GO não-reduzido. Todos apresentaram o perfil visto nas curvas rosa e azul da FIGURA 12.

FIGURA 12. Espectros UV-Vis da fase aquosa remanescente após a reação de redução do GO nas concentrações de 120 mg (preto), 240 mg (vermelho), 480 mg (azul) e 960 mg (rosa) de NaBH₄.



Fonte: Autor

Outro grupo interessante de filmes é a reação w (120 mg de NaBH₄, 1ª linha da FIGURA 10). Nesse grupo, observa-se que, à medida que a razão de rGO:Cu diminui, os filmes ficam mais escuros. Experimentalmente, também é observado que para cada reação a velocidade na qual os nanocompósitos se formam e se auto organizam na interface também é maior com o aumento da concentração de cobre presente no meio de reacional. Este resultado pode ser atribuído à interação prévia dos íons Cu(II) com os grupos oxigenados de folhas de GO. À medida que a concentração de cobre aumenta, mais íons interagem com grupos oxigenados e causam a desestabilização das folhas de GO em água e facilitam sua redução.

Nas reações conduzidas com maior quantidade de NaBH₄ (reações x, y e z), as colorações dos filmes dos nanocompósitos não seguem nenhuma tendência. Conclui-se que a partir dessa concentração a quantidade de NaBH₄ é suficiente para reduzir ambos os precursores presentes, sendo que a coloração obtida é proveniente do grau de redução das folhas, da presença em diferentes proporções das NPs e da espessura do filme formado. O valor da transmitância dos filmes em 550 nm variou de 92,8 a 97% (todos os valores são encontrados na TABELA 3).

TABELA 3. Transmitância dos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs em 550 nm.

Amostras	Reação w	Reação x	Reação y	Reação z
rGO	97,2 %	97,0 %	93,6 %	94,4 %
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5	96,4 %	94,2 %	93,9 %	94,4 %
rGO/Cu _x ONPs 1:1	94,3 %	95,5 %	94,3 %	94,4 %
rGO/Cu _x ONPs 1:2	94,3 %	94,2 %	94,9 %	93,3 %
rGO/Cu _x ONPs 1:4	95,3 %	94,8 %	92,8 %	93,3 %

Fonte: Autor

Os espectros UV-vis são uma forte evidência de que o GO foi reduzido para rGO usando NaBH₄ à temperatura ambiente e que a presença do cobre auxilia esse processo, obtendo filmes com excelente transmitância ótica.

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica importante na caracterização de NPs. A literatura demonstra que nanopartículas metálicas exibem uma banda no visível devido à oscilação coletiva de elétrons de condução na superfície. Esse efeito é conhecido como ressonância plasmônica de superfície, e é o efeito que caracteriza a presença de nanopartículas no material [136,137]. Já os espectros de nanopartículas de semicondutores são alterados devido à presença do band-gap nesses materiais. Essa característica faz com que os espectros sejam deslocados para valores de maior energia (*blue shift*). Muitos artigos da literatura mostram que CuNPs apresentam uma absorção máxima em aproximadamente 570 nm [38,49], mas essa banda desaparece quando as partículas são oxidadas, e uma banda em aproximadamente 360 nm aparece que é atribuída a Cu₂ONPs [23,24] ou em 410 nm atribuída a CuONPs [133], que são semicondutores. Nenhuma dessas bandas foi observada nos espectros UV-Vis dos filmes, devido à sobreposição da absorção referente ao rGO. Entretanto, uma análise minuciosa dos espectros das amostras com maior quantidade de cobre pode demonstrar a presença de um ombro e uma assimetria na região de aproximadamente 400 nm, que pode a princípio ser relativa à presença de CuO (bastante visível nas curvas verde e rosa na reação z, FIGURA 11).

A condutividade dos filmes obtidos foi analisada a partir de valores de resistividade de folha (R_s) (quanto menor a resistência de folha mais condutor é o material), medidos através da técnica de 4 pontas. Os valores encontrados estão apresentados na TABELA 4.

TABELA 4. Resistência de folha dos filmes de rGO e dos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs.

Amostras	Reação w ($\Omega\Box^{-1}$)	Reação x ($\Omega\Box^{-1}$)	Reação y ($\Omega\Box^{-1}$)	Reação z ($\Omega\Box^{-1}$)
rGO	-	-	5,32 x10 ⁵	*1,03 x10 ⁹
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5	*6,40 x10 ⁹	3,49 x10 ⁵	1,51 x10 ⁵	2,01 x10 ⁵
rGO/Cu _x ONPs 1:1	1,15 x10 ⁵	1,90 x10 ⁵	2,55 x10 ⁵	*6,22 x10 ⁹
rGO/Cu _x ONPs 1:2	0,68 x10 ⁵	2,00 x10 ⁵	8,47 x10 ⁵	1,24 x10 ⁵
rGO/Cu _x ONPs 1:4	2,29 x10 ⁵	4,03 x10 ⁵	*7,61 x10 ⁹	*5,72 x10 ⁹

(-) Valores não mensuráveis; (*) Valores encontrados na escala de 10⁹ $\Omega\Box^{-1}$ Fonte: Autor

Os filmes de rGO possuem altos valores de R_s . Os filmes que não apresentam sinal nessa análise (filmes rGOw e rGOx) são os mesmos que possuem bandas de GO características, e como discutido anteriormente, esses são formados de folhas isolantes e não apresentam condutividade. Por outro lado, ao avaliar os resultados para os nanocompósitos, pode-se confirmar também por essa técnica que a presença de cobre auxilia na redução das folhas de rGO, devido ao fato de que os nanocompósitos apresentam valores de R_s menores que os observados para os filmes similares de rGO.

Os nanocompósitos rGO/Cu_xONPs 1:0,5 apresentam menor R_s com o aumento da concentração de NaBH₄, indicando a formação de filmes condutores. Nesse conjunto de amostras a concentração de cobre é a limitante da reação, então com o aumento do NaBH₄, mais agente redutor estará disponível para formar o rGO. Porém quando essa análise é feita em filmes de rGO/Cu_xONPs 1:1, 1:2 e 1:4, o que acontece é o inverso. Nestes filmes, nota-se que, com baixas concentrações de redutor, a condutividade é maior. Sendo que esses valores mudam tanto com o aumento do NaBH₄ como o aumento das proporções de GO:Cu²⁺.

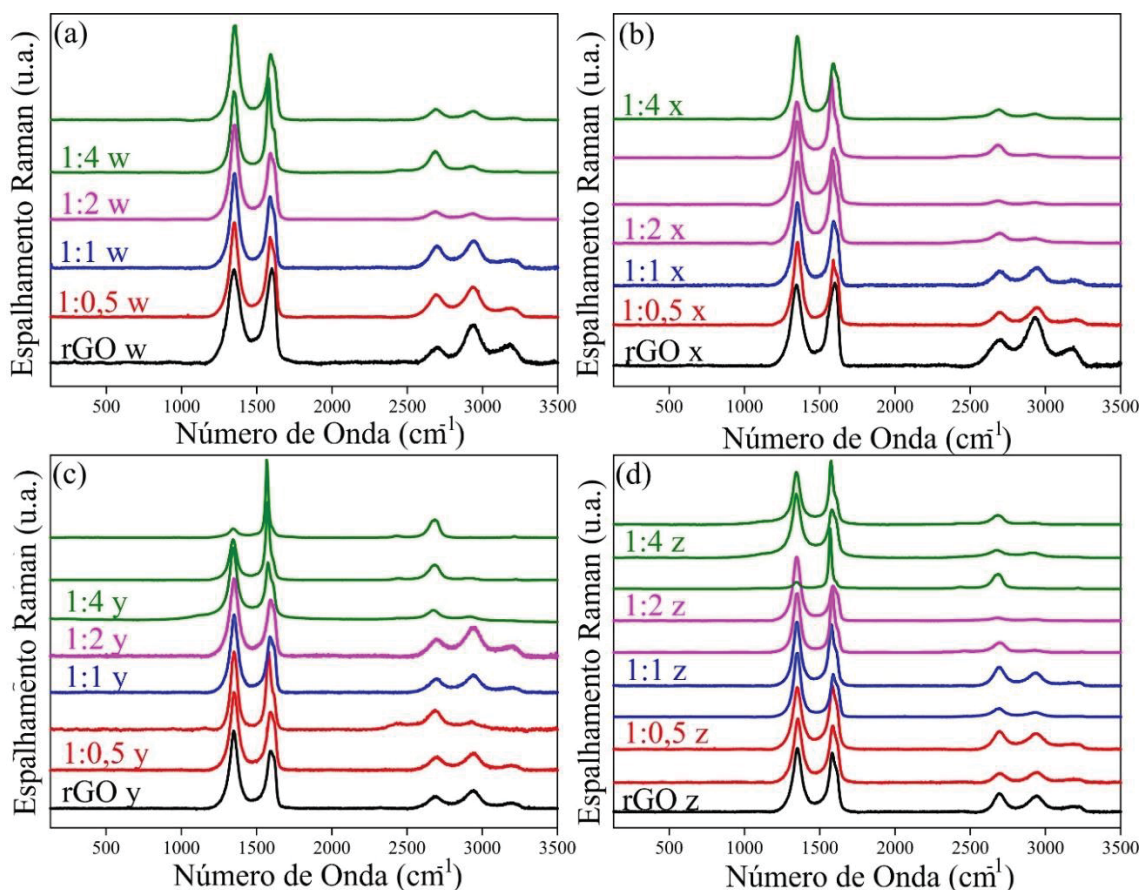
Ao aumentar a concentração do cobre, a redução de folhas de GO é facilitada. No entanto, em proporções muito altas de GO:Cu²⁺, os filmes se tornam mais resistivos devido à formação de mais partículas que competem pelo mesmo redutor. Por outro lado, o aumento do redutor torna o R_s da maioria desses nanocompósitos ainda maior. Esse efeito é atribuído à formação de grandes quantidades de Cu_xONPs, que alteram a condutividade desses filmes, devido o predomínio dessas NPs no material formado. Por fim, a maioria dos nanocompósitos apresentaram baixos valores de R_s demonstrando que a presença das NPs apresenta um efeito sinérgico de condutividade entre o rGO e as Cu_xONPs na maioria dos filmes.

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, e os espectros representativos, utilizando o laser de 514,5 nm e 632,8 nm, estão apresentados nas Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/CuxONPs 1:4y (Erro! Autoreferência de indicador não válida.c, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 14, respectivamente. Todos os espectros apresentam as bandas características do GO ou rGO, discutidas anteriormente. A TABELA 5 apresenta um resumo dos dados obtidos por espectroscopia Raman. Todos os valores encontrados na TABELA 5 foram obtidos através de deconvolução das bandas na região de 1000 a 2000 cm^{-1} utilizando o laser de 514,4 nm, como exemplificado na FIGURA 15.

Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/Cu_xONPs 1:4y (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.**c, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 13. Espectros Raman representativos para cada nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs utilizando laser em 514,4 nm divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; verde, rGO/Cu_xONPs 1:4.



Fonte: Autor

Os espectros obtidos têm características em comum. Quando comparado aos espectros das amostras de GO, há um aumento na intensidade da banda D em relação à banda G (que pode ser mensurado pela razão das intensidades dessas duas bandas, I_D/I_G).

Esse efeito é bem conhecido na literatura e é considerado evidência da redução do GO para rGO, que ocorre devido à formação de regiões contendo defeitos de Stone-Wales (pentágonos e heptágonos) na estrutura hexagonal de carbono sp^2 no rGO, bem como devido à presença de ligações incompletas no interior da folha, levando à formação de ilhas de grafeno [3,14]. Outra explicação para a mudança de intensidade da banda D para a banda G é a interação das folhas rGO com Cu_xONPs , fazendo com que os domínios sp^2 diminuam de tamanho após a redução [37,64,68,128]. Na Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/ Cu_xONPs 1:4y (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.c**, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 13, algumas amostras (principalmente as com maiores concentrações de cobre e de redutor, espectros verde e rosa Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/ Cu_xONPs 1:4y (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.c**, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 13c e 13d) possuem espectros com uma grande diferença de intensidade da banda D para a banda G e grandes intensidade na banda 2D, bem característicos de grafeno com excelente qualidade estrutural. Esses espectros demonstram que existem regiões nessas amostras onde as folhas apresentam menores defeitos estruturais, sendo mais uma evidência que a presença do cobre ajuda a reduzir esse material.

Nas amostras estudadas, os filmes apresentam a banda D com diferentes intensidades, demonstrando que a presença do cobre durante a redução pode alterar a maneira pela qual a estrutura carbônica desse material será reconstituída. A intensidade da banda D é principalmente aumentada pelo efeito de borda causado pela presença de ligações incompletas nas bordas das folhas, então menores intensidades também indicam a formação de folhas reduzidas com estrutura mais organizada [1,3,14].

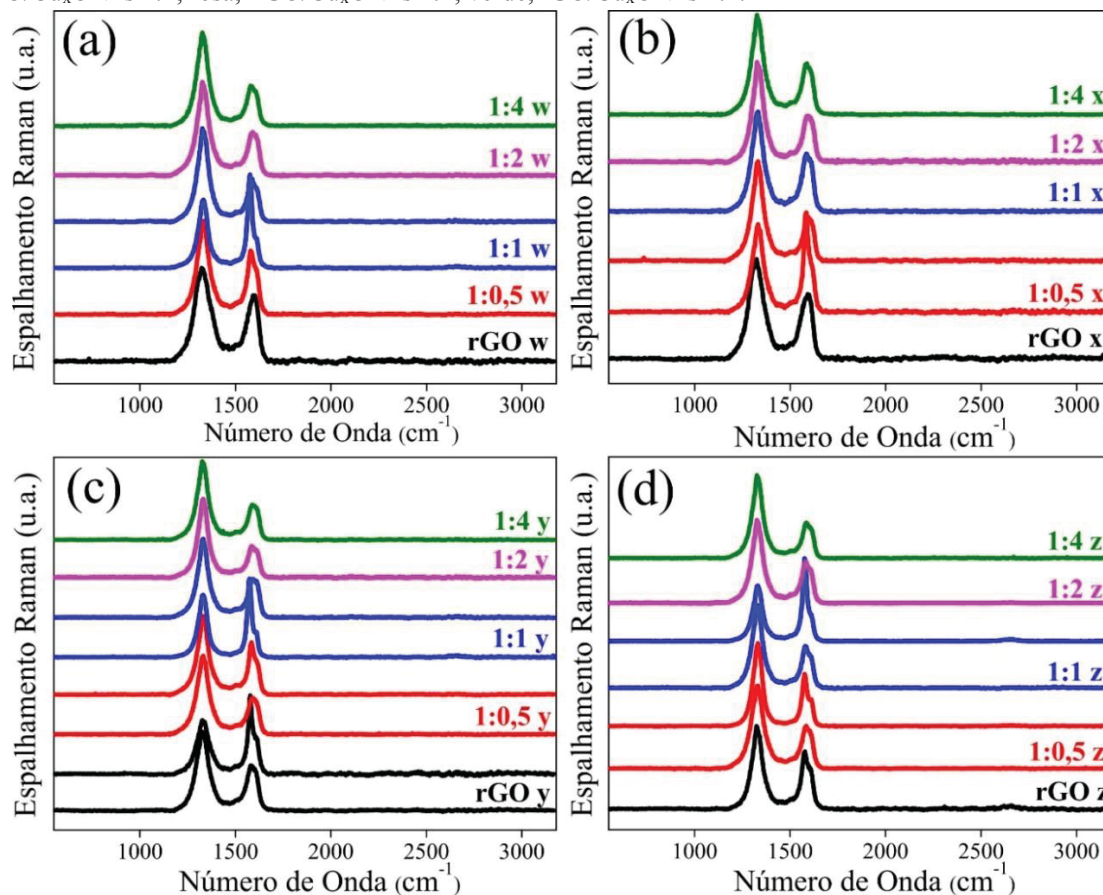
A banda D' em aproximadamente 1617 cm^{-1} , que se deve a desordem ou defeitos na estrutura [126], pode ser encontrada na maioria dos filmes, mas não foi observada para

os filmes rGO_w, rGO_x e rGO/Cu_xONPs 1:0,5_w (Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/Cu_xONPs 1:4_y (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.c**, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 13a e Nessa análise foram obtidos mais de 10 espectros em diferentes regiões do filme para cada amostra. Ao analisar a **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, observa-se que algumas amostras apresentam mais de um espectro representativo, por exemplo, três espectros para amostra rGO/Cu_xONPs 1:4_y (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.c**, verde), isso significa que os três espectros são representativos, ou seja, foram espectro observados em várias regiões do filme.

FIGURA 13b). Ao observar os espectros desses filmes e comparar com resultados já discutidos, conclui-se também por espectroscopia Raman que esses filmes não foram reduzidos efetivamente.

FIGURA 14. Espectros Raman dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs utilizando laser em 632,8 nm divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; azul, rGO/Cu_xONPs 1:1; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:2; verde, rGO/Cu_xONPs 1:4.



Fonte: Autor

Os espectros Raman em 632,8 nm (

FIGURA 14) apresentam as bandas D, G e D' como já discutido para os espectros em 514,4 nm, porém as bandas a partir de 2700 cm⁻¹ não são observadas. Alguns espectros com banda D em menor intensidade em comparação com a banda G também são observados.

TABELA 5. Número de onda dos espectros Raman das bandas D, G e D' nos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs e seus respectivos valores de I_D/I_G, em 514,5 nm.

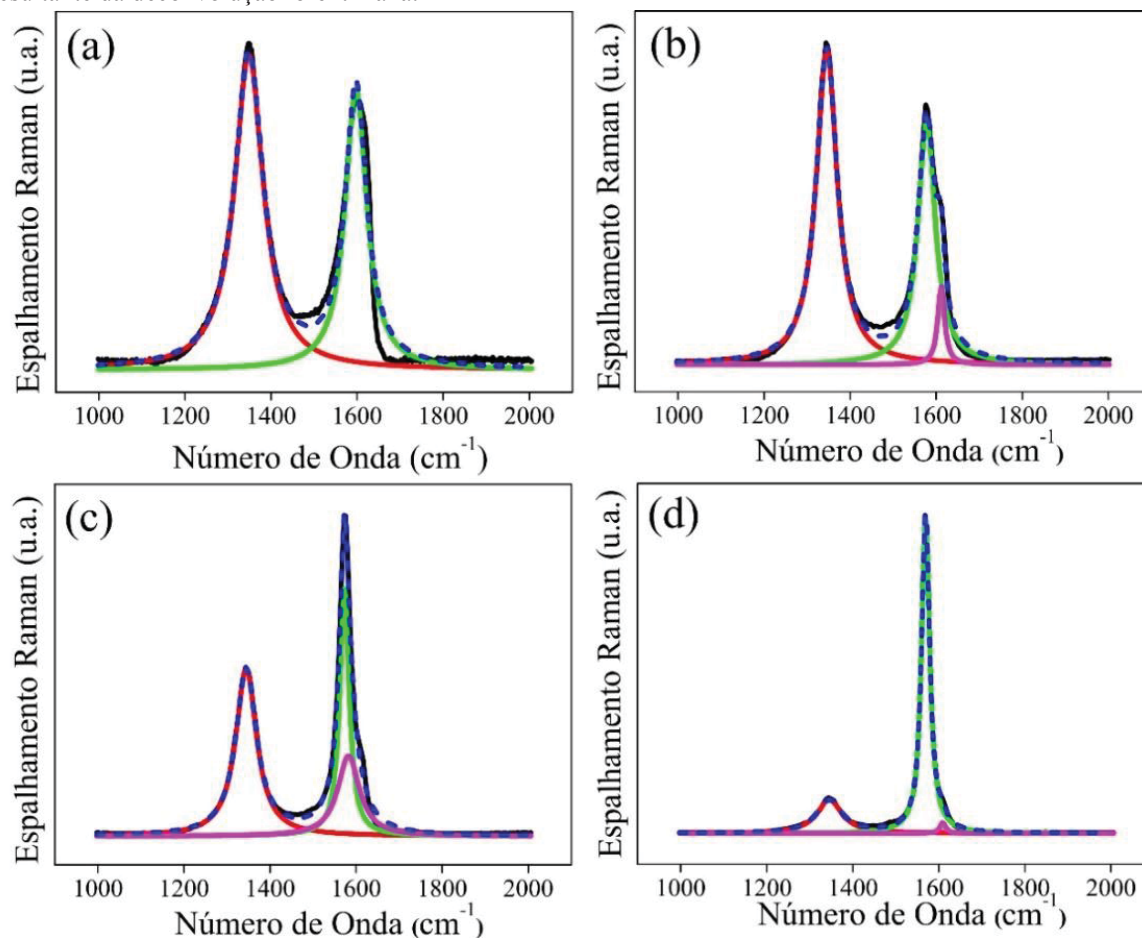
Amostras	Banda D	Banda G	Banda D'	I _D /I _G
rGO w	1359	1609	-	0,97 ± 0,06
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 w	1369	1617	-	1,49 ± 0,06
rGO/Cu _x ONPs 1:1 w	1351	1588	1618	1,42 ± 0,02
rGO/Cu _x ONPs 1:2 w	1351	1585	1617	1,42 ± 0,15
rGO/Cu _x ONPs 1:4 w	1351	1587	1619	1,45 ± 0,08
rGO x	1350	1591	-	0,87 ± 0,02
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5 x	1352	1590	1619	1,38 ± 0,06
rGO/Cu _x ONPs 1:1 x	1352	1586	1617	1,41 ± 0,12

rGO/Cu_xONPs 1:2 x	1352	1586	1617	1,37±0,26
rGO/Cu_xONPs 1:4 x	1351	1587	1618	1,51±0,08
rGO y	1351	1590	1619	1,38±0,02
rGO/Cu_xONPs 1:0,5 y	1352	1587	1619	1,38±0,16
rGO/Cu_xONPs 1:1 y	1351	1587	1619	1,54±0,13
rGO/Cu_xONPs 1:2 y	1350	1588	1617	1,47±0,07
rGO/Cu_xONPs 1:4 y	1347	1578	1605	1,14±0,43
rGO z	1351	1586	1616	1,40±0,17
rGO/Cu_xONPs 1:0,5 z	1351	1588	1617	1,44±0,25
rGO/Cu_xONPs 1:1 z	1350	1585	1616	1,43±0,28
rGO/Cu_xONPs 1:2 z	1349	1586	1617	1,54±0,25
rGO/Cu_xONPs 1:4 z	1347	1578	1612	0,98±0,46

Fonte: Autor

Os valores de I_D/I_G apresentados na TABELA 5 confirmam a discussão já realizada. Para os filmes rGO_w e rGO_x (espectros semelhantes à FIGURA 15a) os valores de I_D/I_G médio foi de 0,97 e 0,87, respectivamente. Com o espectro desses filmes pode-se confirmar que são formados predominantemente por folhas de GO. A maioria dos filmes que se encontram entre a proporção de 1:0,5, 1:1 e 1:2 apresentaram I_D/I_G médio em torno de 1,44 e espectros semelhantes a FIGURA 15b. Esses valores acima de 1 são normais para esse tipo de material, pois durante a oxidação e esfoliação, as folhas de grafeno são danificadas, e quando esse material é reduzido, parte de sua estrutura conjugada é refeita, mas permanece com defeitos e alguns grupos oxigenados. E ainda são encontrados filmes como o rGO/Cu_xONPs 1:4_y e 1:4_z que possuem I_D/I_G médio de 1,14 e 0,98 respectivamente, esses filmes apresentam regiões como os da FIGURA 15b (I_D/I_G de 1,44) e também regiões com a presença de folhas de rGO com poucos defeitos, representadas pelos espectros da FIGURA 15c com I_D/I_G de 0,67 e da FIGURA 15d com I_D/I_G de 0,18, tornando os a média de I_D/I_G desses filmes menores.

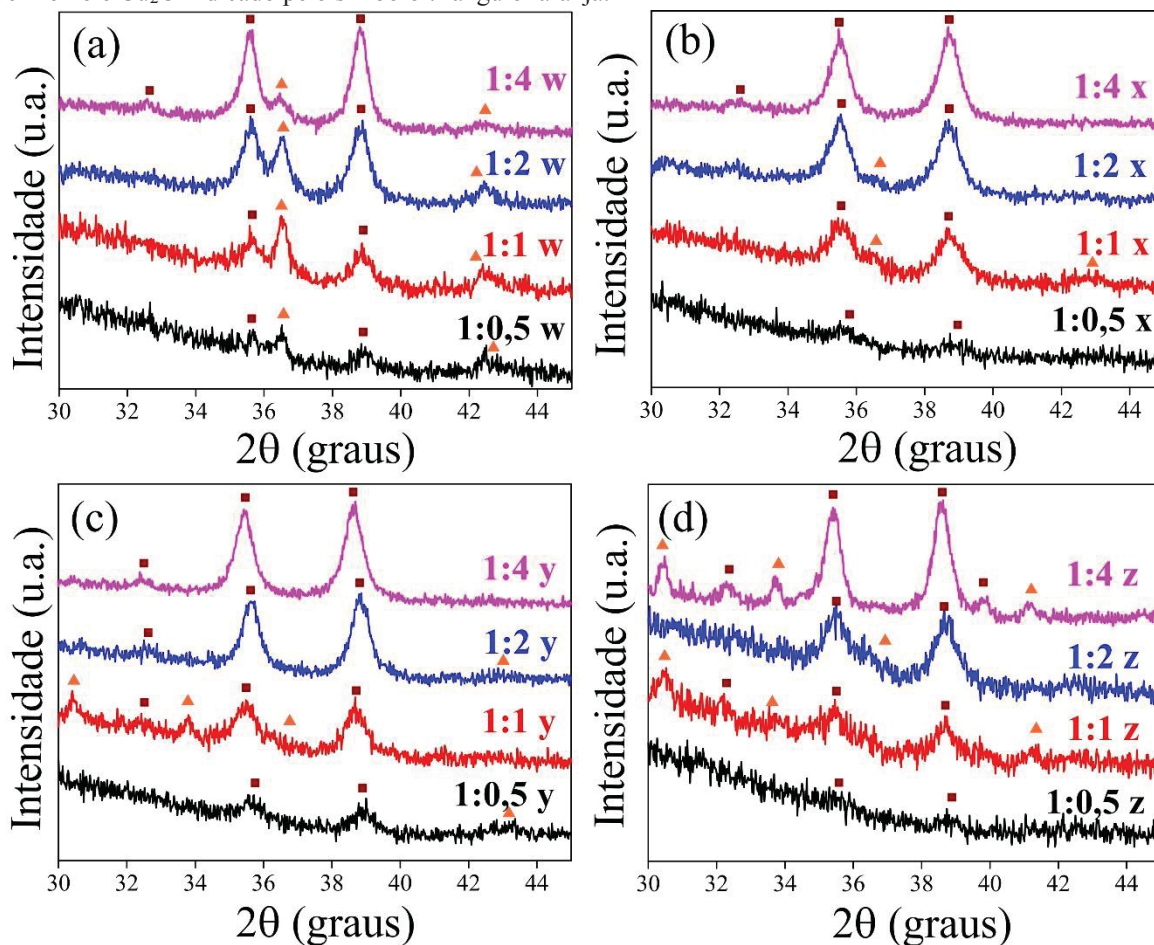
FIGURA 15. Deconvolução representativa da região das bandas D, G e D' nos espectros Raman dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs em 514,5 nm. Amostras (a) rGO/Cu_xONPs 1:0,5 w e (b-d) rGO/Cu_xONPs 1:4 y: preto, espectro das amostras; vermelho, Banda D; verde, Banda G; rosa, Banda D'; azul (pontilhado), resultante da deconvolução lorentziana.



Fonte: Autor

Para identificar as espécies de cobre presentes nessas amostras, foram realizadas análises por difratometria de raios X (DRX) (FIGURA 16) e análise térmogravimétrica (TGA) (FIGURA 17) dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs.

FIGURA 16. Difratogramas de raio X dos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs, utilizando acessório de pó, divididos em reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d): preto, rGO/Cu_xONPs 1:0,5; vermelho, rGO/Cu_xONPs 1:1; azul, rGO/Cu_xONPs 1:2; rosa, rGO/Cu_xONPs 1:4. CuO indicado pelo símbolo quadrado vermelho e Cu₂O indicado pelo símbolo triângulo laranja.



Fonte: Autor

Para obter os difratogramas das amostras de nanocompósitos na forma de pó, quatro reações para cada filme foram realizadas e o material obtido foi recolhido e seco. As amostras obtidas através da reação w (FIGURA 16a) mostram quatro picos diferentes, dois em $d = 2,46$ e $d = 2,10$ (devido aos planos (111) e (200) do Cu₂O, JCPDS 05-0667) [28,29,42,66], e dois em $d = 2,51$ e $d = 2,32$ (devido aos planos (002) e (111) do CuO, JCPDS 45-0937) [26,31,32,67,138], indicando que a reação com menor quantidade de NaBH₄ forma uma mistura entre CuO e Cu₂O. Analisando a intensidade relativa dos picos atribuídos a ambos os óxidos nessa amostra, é possível notar que a fração de CuO aumenta com o aumento de Cu(II) disponível, sendo resultado da limitação do agente redutor nessa síntese.

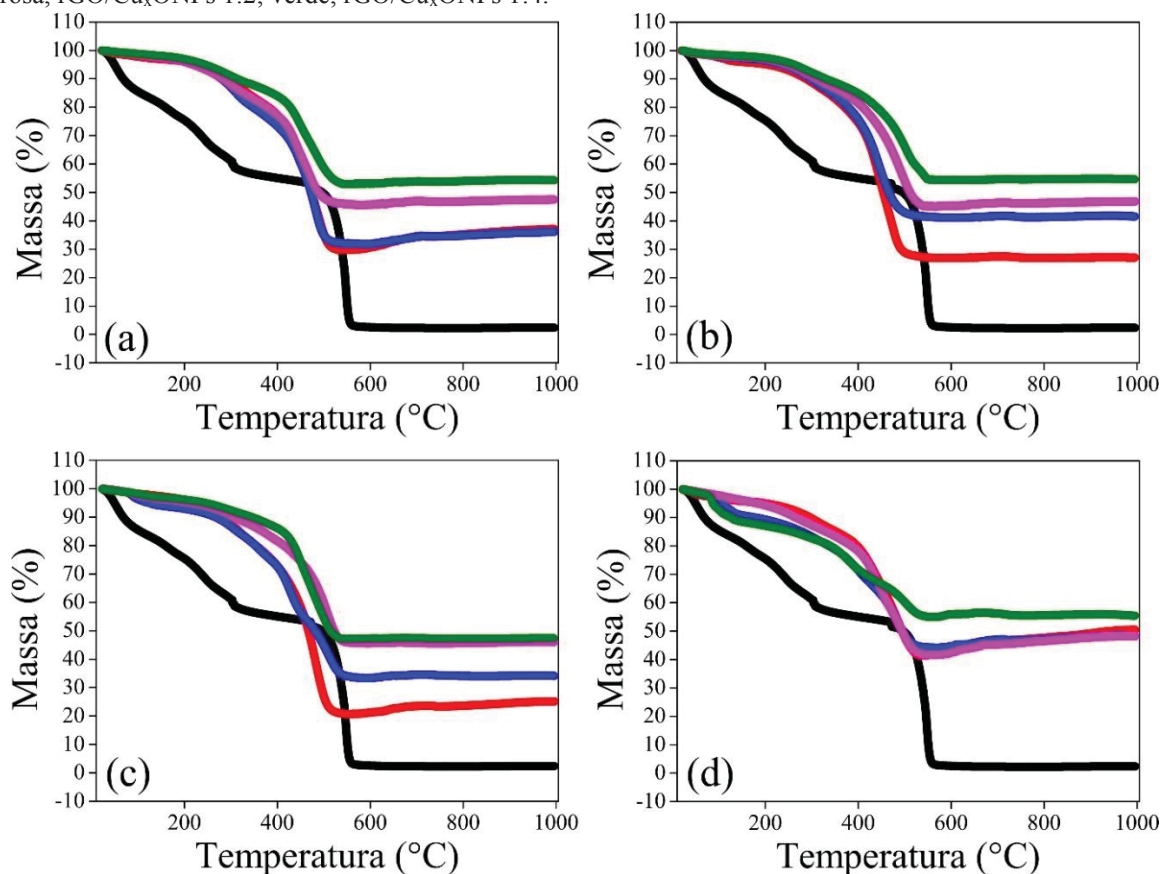
As demais amostras (FIGURA 16b-d) também apresentam os picos atribuídos ao CuO, e algumas amostras mostram sinais pouco intensos de Cu₂O. Também foi possível encontrar picos diferentes no $d = 2,97$ (FIGURA 16c-d), que podem ser atribuídos ao plano

crystalino de Cu_2O (110) [42,66]. Outros planos atribuídos ao CuO são $d=2,75$ e $d=2,28$ (FIGURA 16d) (110) [32,67,138] e (111) [66], respectivamente. Estes resultados demonstram que essas amostras são predominantemente formadas por CuONPs , e a presença de Cu_2ONPs pode ser encontrada na maioria dos nanocompósitos obtidos.

Outra observação é a largura dos picos de difração, esses picos são muito maiores que seus respectivos sólidos *bulk*. Isso é uma forte evidência de que esses materiais foram formados com partículas em escala nanométrica [37].

Análise termogravimétrica foi realizada para obter a razão final de $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ obtida em cada síntese estudada. Por meio das curvas de TGA (FIGURA 17), foi observada perda de massa de 25 a 150 °C atribuída à água adsorvida na estrutura dos nanocompósitos [15]. Na região de 150 a 360 °C, há perda de massa relacionada aos grupos funcionais oxigenados [14,15]. Na região de 360 a 600 °C, é atribuída a perda de massa de toda a estrutura carbônica desses materiais. Nos nanocompósitos, a redução com a presença de cobre recuperou o plano basal do carbono de maneira mais organizada, exigindo mais energia ($\sim 400^\circ\text{C}$) para perder a estrutura de carbono desses materiais.

FIGURA 17. Curvas termogravimétricas das amostras reação w (a), reação x (b), reação y (c) e reação z (d) de 25 a 1000°C em atmosfera oxidante; preto, GO; vermelho, $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:0,5; azul, $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1; rosa, $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:2; verde, $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:4.



Fonte: Autor

Pelo resíduo remanescente é possível obter a razão aproximada entre a quantidade de rGO e de óxidos de cobre das amostras, considerando que em atmosfera oxidante, o resíduo é formado majoritariamente por CuO. Algumas curvas apresentam pequeno ganho de massa acima de 600 °C, provavelmente relacionado à oxidação do Cu₂O a CuO. As proporções de C/Cu foram calculadas pela quantidade de cobre presente no resíduo (considerando-se que o resíduo é formado majoritariamente por CuO) e a quantidade de carbono mensurada na perda de massa na faixa de 360 a 600 °C (atribuída à decomposição da estrutura carbônica, sem a presença dos grupos oxigenados). Para efeito comparativo, a proporção inicial C/Cu utilizada para a síntese dos nanocompósitos foi também calculada de forma similar, levando-se em conta os dados apresentados na TABELA 6 e utilizando o mesmo procedimento com relação à quantidade de carbono presente no GO (perda de massa entre 360 e 600 °C na curva de TGA do GO puro – dados presentes na coluna Proporção C/Cu inicial, na TABELA 6). Um resumo de todos os dados calculados através das curvas TGA das amostras encontram-se na TABELA 6.

TABELA 6. Perdas de massa obtidas por TGA do GO, rGO e dos nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs de 25 a 1000°C em atmosfera de ar sintético e proporção de rGO:CuO.

Amostras	25-150°C	Grupos Oxigenados	Estrutura Carbônica	Resíduo	Razão C/Cu inicial	Razão C/Cu final
GO	14,5%	27,9 %	53,9%	2,4%	-	-
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5w	3,0 %	15,7 %	51,2 %	37,2 %	3,19	1,72
rGO/Cu _x ONPs 1:1w	2,2 %	18,6 %	47,4 %	36,2 %	1,59	1,63
rGO/Cu _x ONPs 1:2w	2,5 %	14,8 %	37,0 %	47,5 %	0,80	0,98
rGO/Cu _x ONPs 1:4w	1,9 %	10,9 %	34,2 %	54,3%	0,40	0,79
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5x	4,0 %	12,9 %	55,9 %	27,1 %	3,19	2,58
rGO/Cu _x ONPs 1:1x	2,6 %	13,1 %	42,8 %	41,6 %	1,59	1,29
rGO/Cu _x ONPs 1:2x	2,3 %	11,1 %	41,4 %	46,9 %	0,80	1,11
rGO/Cu _x ONPs 1:4x	1,9 %	9,3 %	34,4 %	54,7 %	0,40	0,79
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5y	2,6 %	17,9 %	58,5 %	25,2 %	3,19	2,91
rGO/Cu _x ONPs 1:1y	5,9 %	18,6 %	42,1 %	34,2 %	1,59	1,54
rGO/Cu _x ONPs 1:2y	3,7 %	14,7 %	36,0 %	46,1 %	0,80	0,98
rGO/Cu _x ONPs 1:4y	3,0 %	9,7 %	40,0 %	47,4 %	0,40	1,06
rGO/Cu _x ONPs 1:0,5z	4,2 %	11,0 %	43,4 %	50,7 %	3,19	1,07
rGO/Cu _x ONPs 1:1z	9,2 %	11,9 %	34,6 %	48,3 %	1,59	0,90
rGO/Cu _x ONPs 1:2z	3,9 %	12,7 %	41,8 %	48,3 %	0,80	1,07
rGO/Cu _x ONPs 1:4z	11,5 %	7,1 %	26,4 %	55,4 %	0,40	0,60

Fonte: Autor

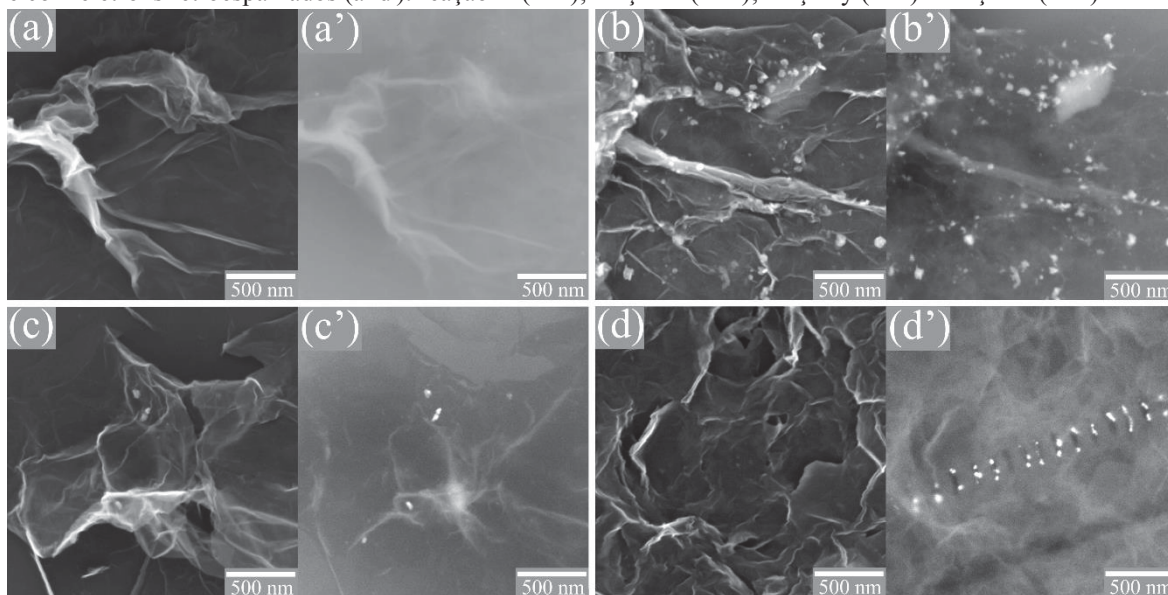
As razões finais de C/Cu calculadas demonstram que, com poucas exceções, esses valores ficaram próximos aos valores iniciais. Algumas amostras como rGO/Cu_xONPs 1:0,5w e rGO/Cu_xONPs 1:0,5z foram obtidas em razão muito maior que a esperada, enquanto outras como a rGO/Cu_xONPs 1:4y em razão menos que a esperada. Levando-se

em conta as várias condições de contorno adotadas na realização desses cálculos, os resultados são bastante satisfatórios.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas utilizando dois diferentes detectores de elétrons, e estão apresentadas nas FIGURA 18-21. As imagens do lado esquerdo (por exemplo a, b, c, ...) foram adquiridas com detector de elétrons secundários (SE) e as imagens do lado direito (por exemplo a', b', c', ...) foram obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados (BSE), no mesmo campo. Nas imagens de BSE, regiões contendo elementos pesados (altos valores de Z) espalham melhor os elétrons do feixe primário, fazendo com que apareçam mais brilhantes na imagem. Sendo assim, utilizando esses detectores, ao analisar a amostra, pode-se ver claramente pelo detector de SE a morfologia do material, e utilizando o detector de BSE pode-se encontrar mais facilmente a presença de Cu_xONPs nos filmes, que aparecem com brilho mais intenso.

As imagens de MEV revelaram que o rGO consiste em folhas finas, contendo dobras e bordas definidas [18], facilmente detectadas em todas as amostras. Em geral, nas FIGURA 18-21 pode-se ver a presença de NPs de diferentes tamanhos e formas. Todas essas partículas estão envolvidas por uma estrutura característica das folhas de grafeno, onde todas as amostras são homogêneas, demonstrando que o rGO é um bom agente estabilizador. As imagens foram agrupadas de modo que as mesmas proporções de rGO/ Cu_xONPs ficassem juntas para comparação.

FIGURA 18. Imagens de MEV das amostras de rGO/ Cu_xONPs 1:0,5, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d').

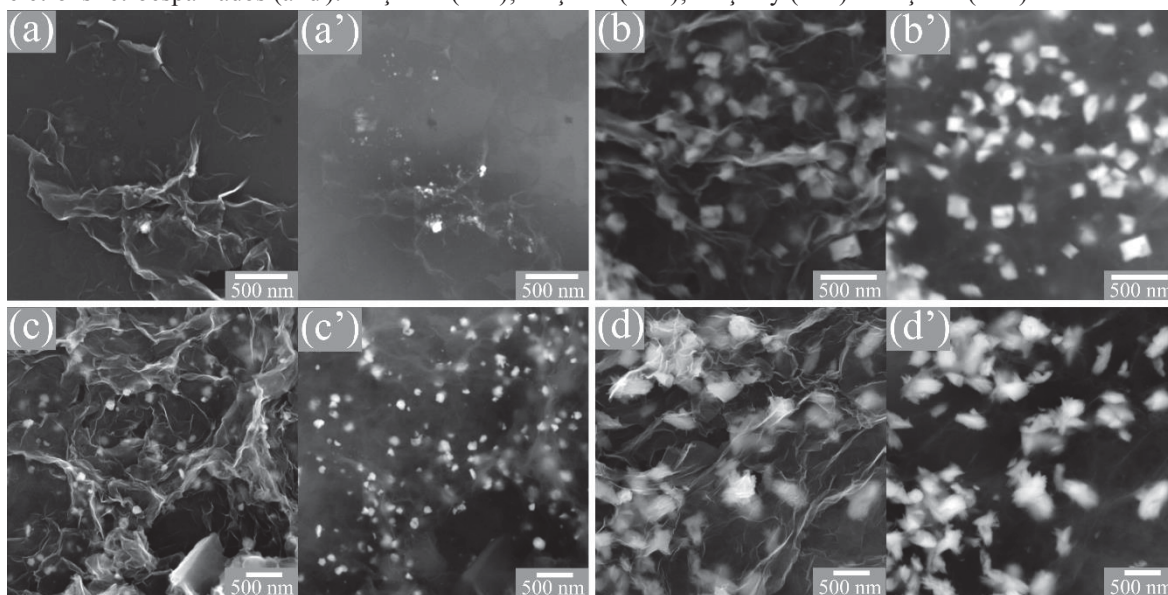


Fonte: Autor

Imagens específicas das folhas de rGO não estão apresentadas, mas podem ser representadas pela FIGURA 18a/a'. Como já mencionado, as folhas de rGO são compostas somente de carbono e não apresentam brilho intenso na imagem formada por BSE, e é possível notar a presença de dobras e bordas.

As imagens da FIGURA 18 a/a'-d/d' são respectivamente das amostras rGO/Cu_xONPs 1:0,5 w-z. Essas amostras foram sintetizadas com uma concentração muito pequena de cobre, e pode ser visto nestas imagens que houve a formação de pequenas Cu_xONPs predominantemente esféricas, com a presença de poucas esferas maiores.

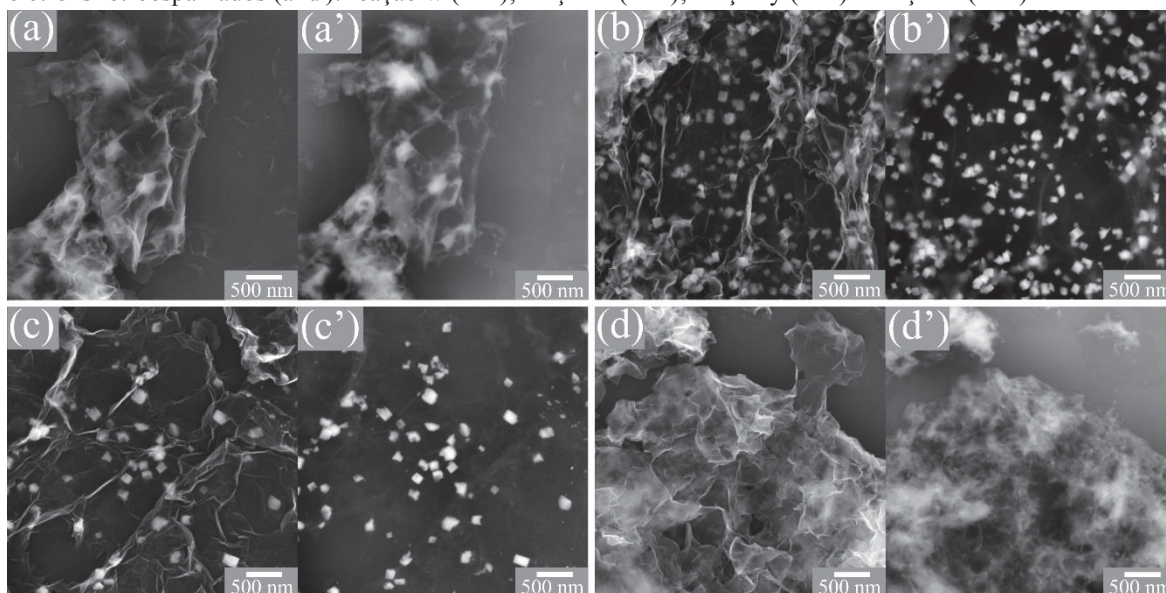
FIGURA 19. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:1, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d').



Fonte: Autor

As imagens mostradas na FIGURA 19 a/a'-d/d' são respectivamente para as amostras rGO/Cu_xONPs 1:1 w-z. Essas imagens mostram que o aumento da concentração de cobre intensifica o número de partículas presentes na amostra, e as formas observadas nessas amostras também são diferentes. Esferas menores (1:1w) (FIGURA 19a/a') e maiores (1:1y) (FIGURA 19c/c'), cubos (1:1x) (FIGURA 19b/b') e elipses (1:1z) (FIGURA 19d/d') foram encontradas em diferentes amostras de proporção 1:1.

FIGURA 20. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:2, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'); reação x (b/b'); reação y (c/c') e reação z (d/d').

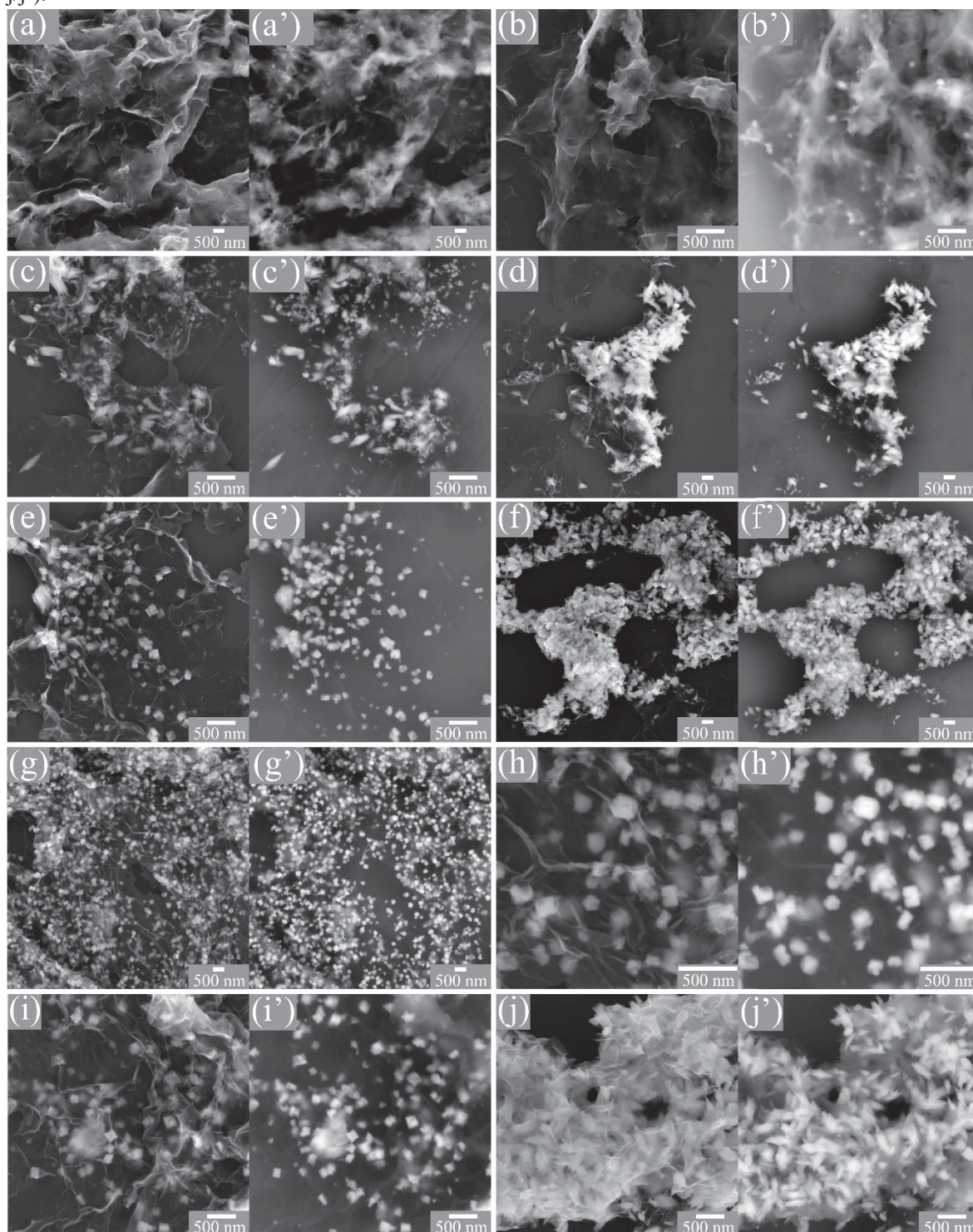


Fonte: Autor

As imagens mostradas na FIGURA 20a/a'-d/d' são respectivamente para as amostras rGO/Cu_xONPs 1:2 w-z. Quando a concentração de cobre nas sínteses aumentou bastante, foi encontrada uma mistura de várias formas. Cubos e um aglomerado de partículas foi o predominante para essa proporção.

A maioria dos filmes do nanocompósito rGO/Cu_xONPs 1:4 (FIGURA 21) mostram uma distribuição muito homogênea, exceto na FIGURA 21c/c' (1:4x) onde pode ser observado o efeito de duas nucleações [39] ocorrendo na amostra. Devido à alta concentração de cobre na amostra, dois formatos diferentes de nanopartículas são formados na mesma folha de rGO, grandes elipses e pequenas esferas. Os demais filmes apresentam NPs distribuídas de forma mais homogênea, sendo aglomerados de pequenas partículas para 1:4w, cubos e elipses para 1:4y e no filme de 1:4z todos os formatos são encontrados em diferentes folhas.

FIGURA 21. MEV das amostras de rGO/Cu_xONPs 1:4, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'): reação w (a/a'-b/b'); reação x (c/c'-d/d'); reação y (e/e'-f/f') e reação z (g/g'-j/j').



Fonte: Autor

A homogeneidade desses filmes demonstra o efeito de interação que o cobre tem com o GO na reação, e como sua presença auxilia na formação do rGO. Ao partir de pequenas concentrações de cobre, a quantidade de Cu_xONPs formada é pequena, pois o

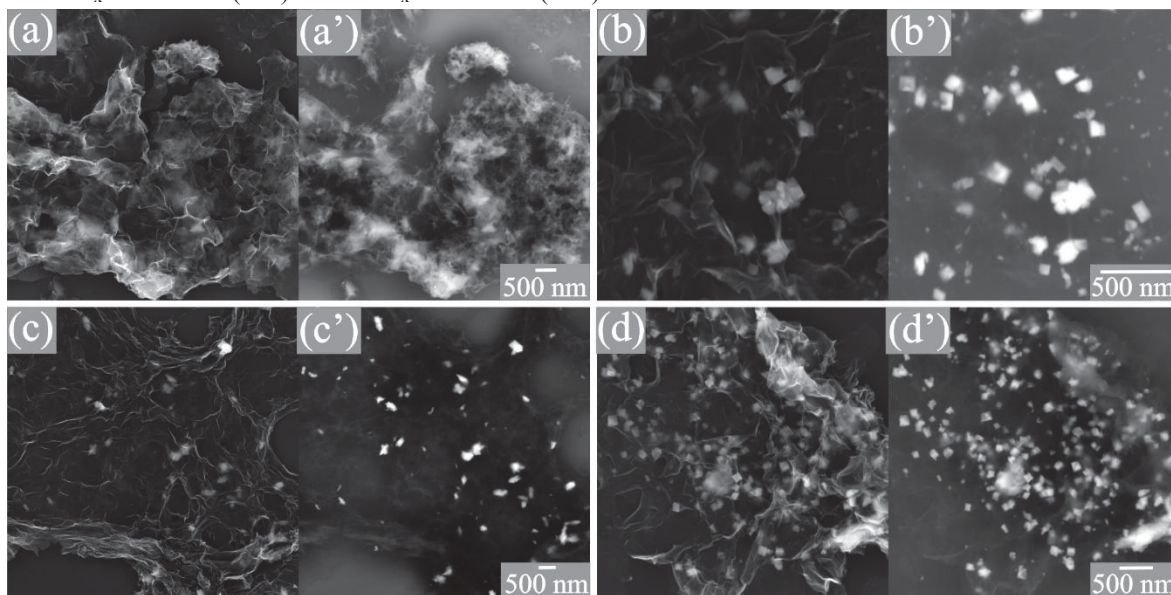
cobre é o agente limitante da reação. Já o aumento da quantidade de cobre no sistema forma mais partículas e partículas visualmente maiores. Esse efeito também é atribuído as maiores concentrações de NaBH_4 , demonstrando que quando o agente redutor é o limitante do processo, também são formadas poucas ou pequenas partículas. Entretanto, ao usar uma maior quantidade de NaBH_4 para uma mesma proporção de cobre, essa concentração é capaz de reduzir o rGO e ainda formar Cu_xONPs maiores e em maior quantidade. Embora os grupos funcionais no GO e no rGO possuam locais reativos preferenciais para a nucleação e ancoragem das NPs [385], durante a redução podem coexistir folhas de GO e rGO que têm locais de nucleação diferentes e que podem gerar morfologias de NPs diferentes [9].

Além dessas observações, nota-se que ao formar grandes quantidades de NPs (altas concentrações de Cu^{2+} e NaBH_4), as folhas de rGO formam um filme mais descontínuo. Essa característica é atribuída à forma que esse material protege as NPs, envolvendo-as por completo e diminuindo o contato entre as folhas. Por fim, esse efeito pode ser também observado nos valores de R_s (TABELA 4) discutidos anteriormente, onde os filmes perdem parte de sua condutividade também pela descontinuidade do filme obtido.

Ao comparar as morfologias encontradas nos filmes com os resultados de DRX, é possível correlacionar a morfologia esférica (partículas menores) ao Cu_2O e as demais morfologias ao CuO . Considerando os difratogramas de raios X da reação w (FIGURA 16a), que apresentam os picos mais intensos para as Cu_2ONPs , observa-se que essas amostras predominam o formato de pequenas partículas ou pequenos aglomerados de partículas. Essa atribuição também pode ser encontrada em outras amostras (FIGURA 22) que apresentam um pequeno sinal de Cu_2O no DRX, por exemplo a amostra 1:2z (FIGURA 22a), formada por pequenos aglomerados de partículas, e as amostras 1:1x (FIGURA 22b), 1:1z (FIGURA 22c) e 1:4z (FIGURA 22d) que possuem pequenas partículas (Cu_2O) no meio das diferentes formas (CuO).

Esses resultados demonstram que diferentes concentrações de cobre e NaBH_4 formam diferentes formatos de CuONPs , e as morfologias de esferas, cubos e elipses já foram demonstradas em outros trabalhos da literatura para espécies de CuO [24,41,139].

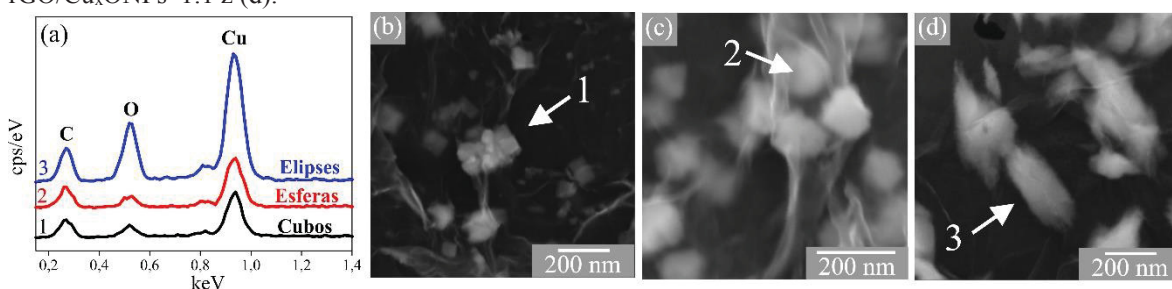
FIGURA 22. MEV das amostras que apresentam Cu_2ONPs nos filmes, obtidas com elétrons secundários (a-d) e com elétrons retroespalhados (a'-d'); $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:2z (a/a'), $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1x (b/b'), $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1z (c/c') e $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:4z (d/d').



Fonte: Autor

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica complementar ao analisar morfologia e composição dos materiais. Então, espectros pontuais de EDS para os formatos de elipses, esferas maiores e cubos foram obtidos e estão mostrados na FIGURA 23.

FIGURA 23. Espectros pontuais obtidos por EDS (a) para as morfologias de cubos (b), esferas maiores (c) e elipses (d) encontradas no nanocompósitos de $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1x (b), $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1y (c) e $\text{rGO}/\text{Cu}_x\text{ONPs}$ 1:1 z (d).

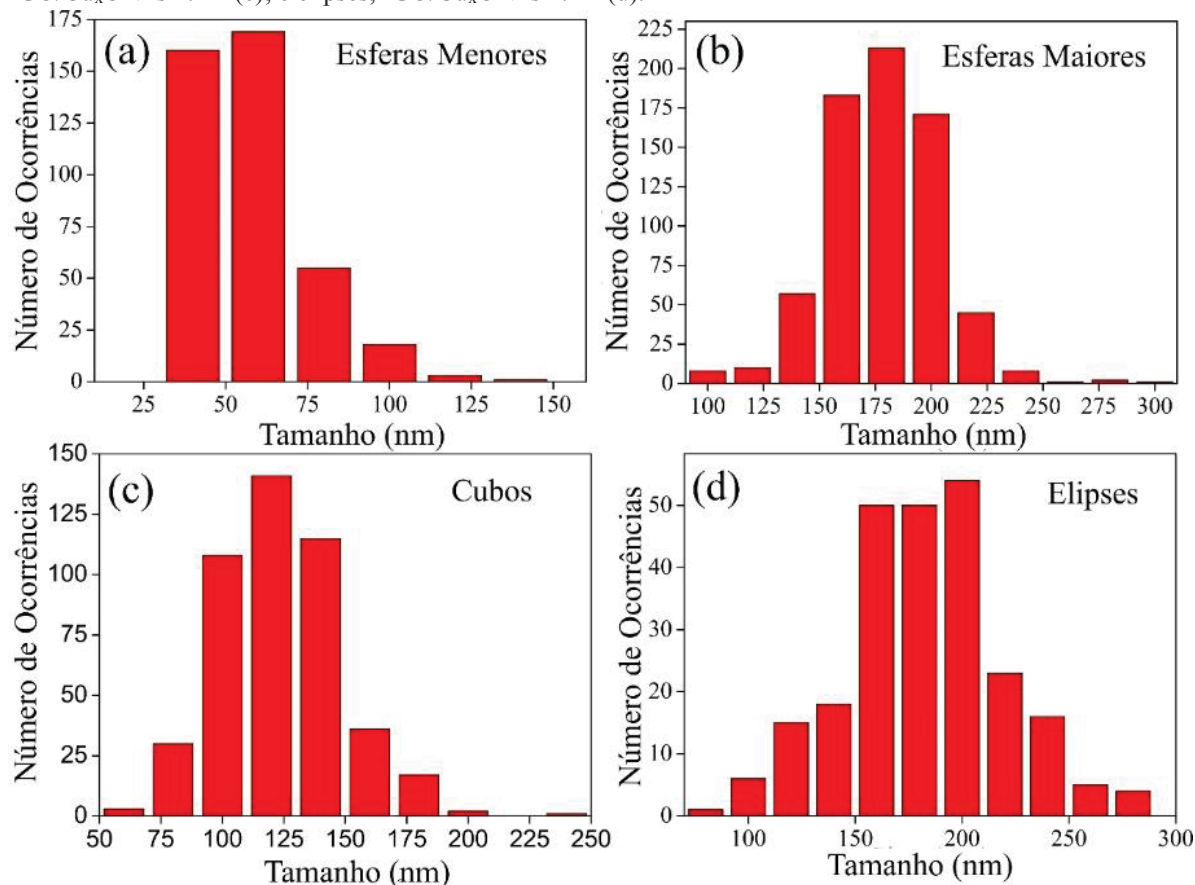


Fonte: Autor

Através dessa análise também é possível concluir que as amostras são formadas por óxido de cobre, com os sinais característicos de cobre e oxigênio, além logicamente do carbono devido ao rGO. Denota-se também que em regiões contendo essas esferas maiores, em muitas dessas partículas já são encontradas algumas faces bem definidas e até vértices, sendo possível supor que o crescimento dessas partículas pode iniciar através de

uma esfera e tender a formar um cubo. Já para o formato de elipse analisado, não é observado nenhuma tendência no crescimento dessas NPs, sendo possível supor que as elipses são formadas diretamente nessa morfologia, diferentes dos cubos. Os tamanhos médios das formas obtidas foram calculado e estão mostrados na FIGURA 24.

FIGURA 24. Histogramas das nanopartículas com os principais formatos encontrados nos nanocompósitos rGO/Cu_xONPs: esferas menores, rGO/Cu_xONPs 1:0,5 x (a); esferas maiores, rGO/Cu_xONPs 1:1 y (b); cubos, rGO/Cu_xONPs 1:1 x (c); e elipses, rGO/Cu_xONPs 1:1 z (d).



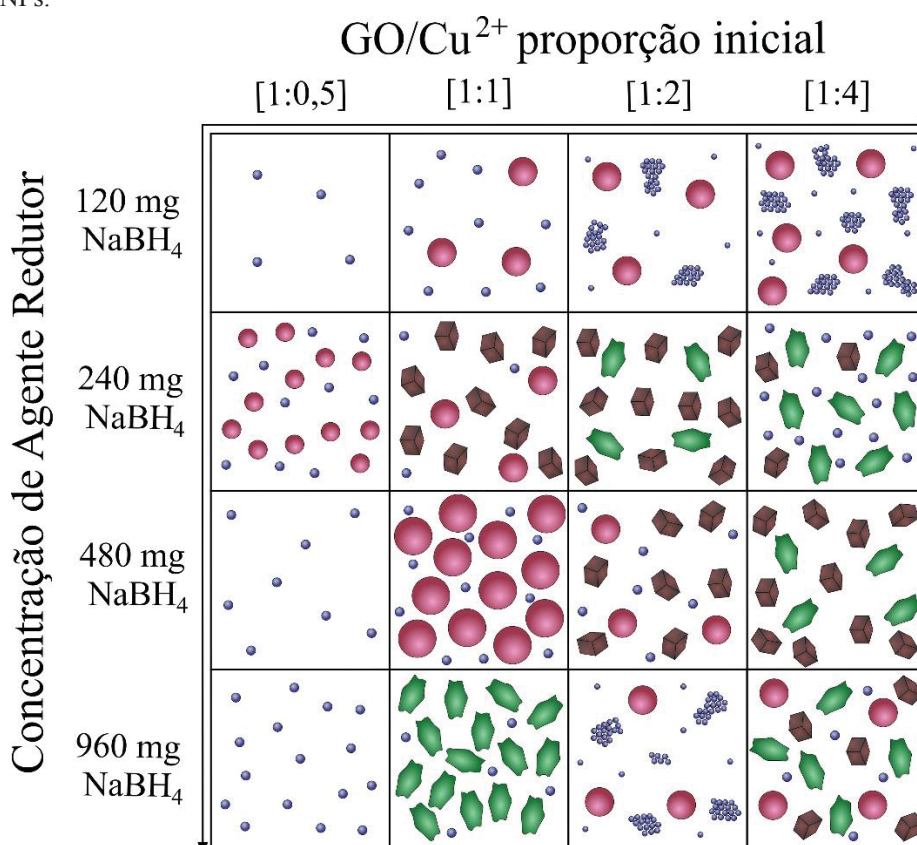
Fonte: Autor

Os tamanhos médios obtidos foram de 57 nm para as esferas menores, 179 nm para as esferas maiores, 120 nm para os cubos e 200 nm para elipses. Esses gráficos da FIGURA 24 também demonstram a homogeneidade dos filmes formados, sendo esferas menores o formato mais homogêneo e elipse o mais heterogêneo.

Os nanocompósitos de rGO/Cu_xONPs foram obtidos por uma síntese simples entre GO e Cu(II), e os filmes finos formados apresentaram diferentes morfologias e tamanhos variados. A FIGURA 25 é uma representação de todas as morfologias encontradas para cada amostra estudada. Nota-se que a heterogeneidade das amostras aumenta com o aumento da concentração de cobre e com o aumento da concentração do agente redutor.

Nos conjuntos de amostras que formam a reação w (120 mg NaBH_4), formam principalmente esferas menores com a presença de esferas maiores. Na reação x (240 mg NaBH_4), a presença de cubos e elipses começa a ser observada. A presença de elipses é vista principalmente em altas concentrações de Cu(II) e NaBH_4 (960 mg). Através dessa comparação, pode-se perceber que a maioria dos filmes é formada por CuONPs de diferentes formatos, com a presença em maiores ou menores quantidade de Cu_2ONPs .

FIGURA 25. Representação gráfica dos formatos de partículas encontrados nos nanocompósitos de $\text{rGO/Cu}_x\text{ONPs}$.



Fonte: Autor

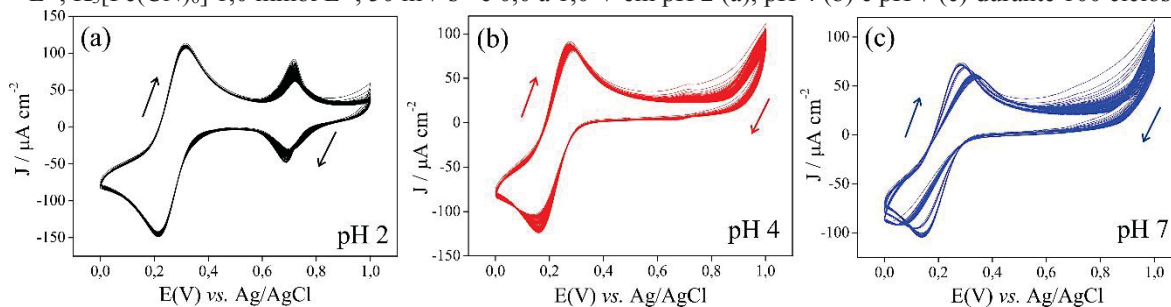
Os filmes formados apresentaram NPs bem distribuídas pelas folhas de rGO , e essa característica é ideal para inúmeras aplicações, por exemplo na área de catálise [38,64], como substrato para SERS [37], dentre outras. Mas, por outro lado, outra aplicação potencial para essas NPs é seu uso como precursor na síntese de novos materiais. No nosso caso, alguns dos filmes caracterizados foram escolhidos para a formação de CuHCF , onde foi possível realizar estudos para chegar na melhor condição de eletrodeposição.

4.3. Síntese e caracterização dos nanocompósitos de rGO/CuHCF

Um dos filmes (rGO/Cu_xONPs 1:1x) foi escolhido para realizar o estudo de eletrodeposição de CuHCF. A escolha desse filme foi baseada nos valores de R_s que a reação x obteve, quando comparada com as demais reações. Além disso esse filme apresenta nanopartículas com diferentes morfologias e bem distribuídas sobre o rGO. Essa eletrodeposição é baseada em uma rota desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa [89,111–113,116,140–144]. Relembrando, nos trabalhos já desenvolvidos no nosso grupo, a reação eletroquímica heterogênea ocorre entre espécies metálicas e de óxidos metálicos que estão presentes dentro de nanotubos de carbono presentes no eletrodo, e uma solução aquosa adequada contendo metalocianetos [2,90,111,145,146]. Já para a síntese do CuHCF, a eletrodeposição foi semelhante, no qual como precursor de cobre foi utilizado as Cu_xONPs estabilizadas por rGO. A síntese eletroquímica do CuHCF foi realizada utilizando a voltametria cíclica e o primeiro parâmetro estudado foi o pH. Nesse estudo, utilizou os pHs 2, 4 e 7, e as demais condições de eletrodeposição foram baseadas na literatura [95]: faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e 100 ciclos voltamétricos, todos apresentados na

FIGURA 26.

FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos do estudo de pH para formar o rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ e 0,0 à 1,0 V em pH 2 (a), pH 4 (b) e pH 7 (c) durante 100 ciclos.



Fonte: Autor

Observando todos os voltamogramas cíclicos da FIGURA 26, percebemos a presença de dois pares redox no pH 2 (

FIGURA 26a). Em pH 2 é observado um par redox em $E_{1/2} = 0,3$ V, devido ao conhecido processo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que está presente na solução. Além desse, de acordo com o aumento dos ciclos, um segundo par redox fica claro em $E_{1/2} = 0,7$ V, cuja intensidade aumenta de acordo com o número de ciclos, em um comportamento típico de uma eletrodeposição. À medida que o CuHCF é formado, o processo redox referente ao Fe(II)/Fe(III) que acontece na estrutura do material é observado, e é esse o processo reversível encontrado em 0,7 V. Essa reação redox envolvendo o CuHCF está representada na equação (7) [83,87,147,148].



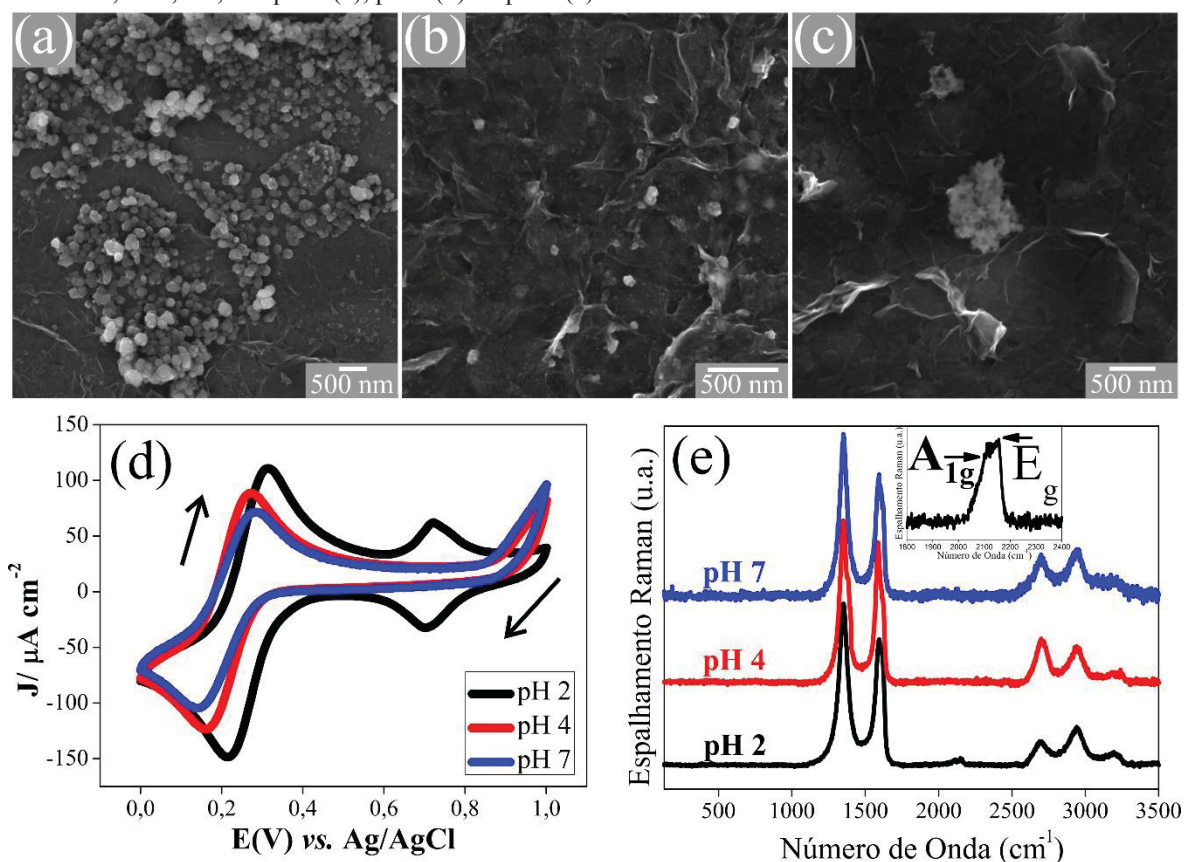
Na

FIGURA 26, observa-se que o segundo par redox, referente ao CuHCF, só é formado em pH 2. Em pH 4 (FIGURA 26b) inicialmente se observa um pequeno sinal redox em 0,7 V, que desaparece logo nos primeiros ciclos, e em pH 7 (

FIGURA 26c) não há nenhum sinal de eletrodeposição. Esses primeiros resultados demonstram que o CuHCF não apresenta estabilidade nos pHs 4 e 7, onde se observa somente o sinal do processo do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ da solução aquosa. Em pH ácido o CuHCF permanece estável sobre o rGO, entretanto com o aumento do pH se observa a instabilidade já conhecida desse material. Além disso também há desprotonação de grupos funcionais que ainda permanecem no rGO, podendo ser uma interação menos efetiva com o CuHCF. O resultado discutido em função do voltamograma cíclico pode ser confirmado por Raman e MEV. A FIGURA 27 apresenta o voltamograma cíclico de número 100, os espectros Raman e as imagens de MEV para a amostra resultante após 100 ciclos em cada pH estudado.

Os espectros Raman desses filmes (FIGURA 27e) apresentam todas as bandas características do rGO, como discutido anteriormente, e as bandas características da formação do CuHCF, em baixa intensidade, na região de 1800 à 2400 cm^{-1} , que aparece de forma muito sutil somente no espectro do filme obtido em pH 2 (FIGURA 27e, preto, detalhe no *inset* da FIGURA 27e). Essas bandas em 2115 e 2150 cm^{-1} , são referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ na estrutura do CuHCF, e são atribuídas aos modos A_{1g} e E_g do sistema de simetria O_h [115,149], e quando estão em solução são encontradas em menores frequências [149,150]. O CuHCF ao ser eletrodepositado forma uma estrutura rígida, e a densidade eletrônica é redistribuída entre os átomos, aparecendo em maiores frequências [115,149]. Outro fator que pode influenciar esses deslocamentos de banda é a presença do rGO como estabilizante durante a coordenação do cobre com o nitrogênio, a presença de defeitos na estrutura e a presença de oxigênio [110,151–153]. Estas bandas são encontradas com baixa intensidade nas amostras obtidas em pH 2, mas não estão presentes nas outras amostras (FIGURA 27e, vermelho e azul).

FIGURA 27. Imagens de MEV (a-c), 100° voltamograma cíclico (d) e espectros Raman (e) do filme fino de rGO/Cu_xONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em K₃[Fe(CN)₆] 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mVs⁻¹ e 0,0 a 1,0 V, nos pH 2 (a), pH 4 (b) ou pH 7 (c).



Fonte: Autor

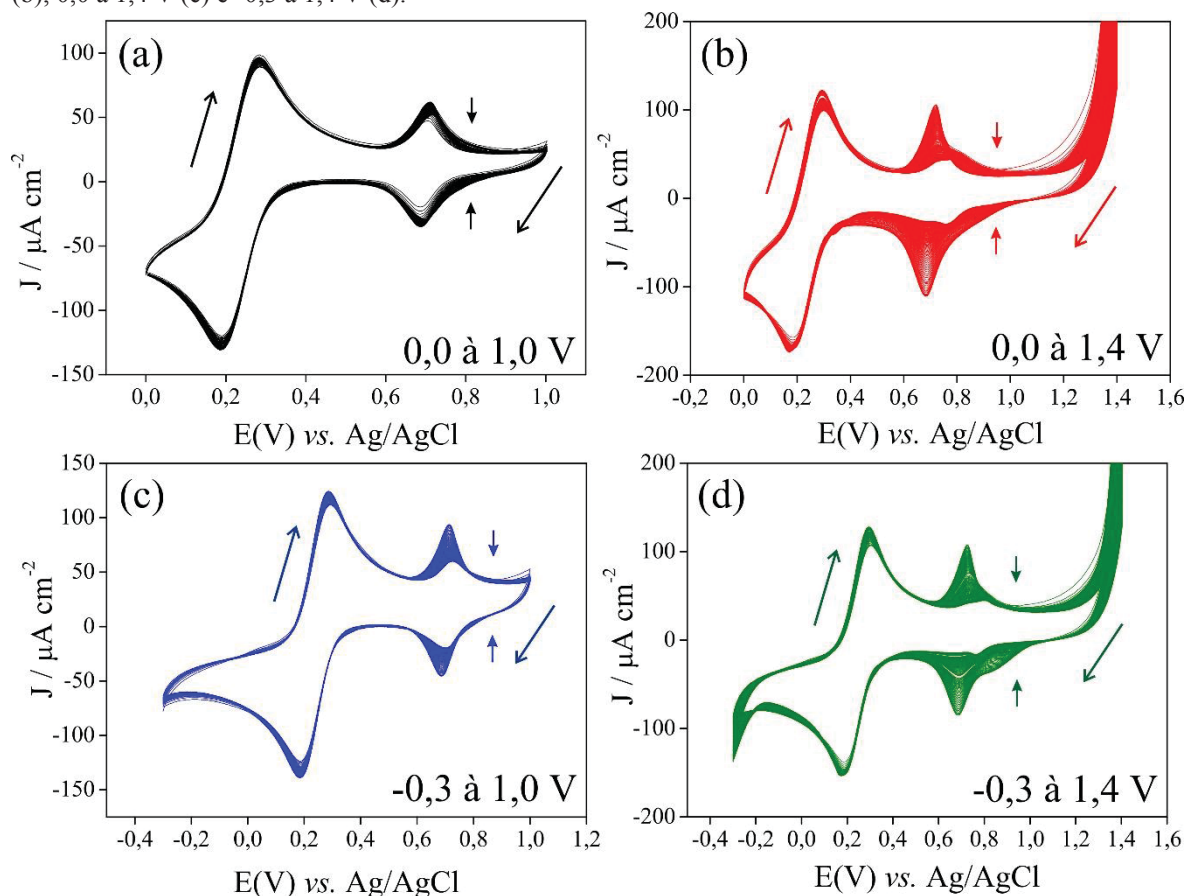
Outra característica que também confirma a formação do CuHCF é a formação de novas estruturas pelas folhas de rGO. A morfologia mais característica na formação de HCMs são cubos, porém na FIGURA 27a pode-se notar que esse material foi formado como glóbulos, que estão distribuídos de forma homogênea por toda a folha de rGO. Também é interessante notar que nas imagens das amostras obtidas em pH 4 e 7, ainda é observado somente a presença de Cu_xONPs (FIGURA 27 b e c), e em pH 7 as partículas são encontradas na forma de aglomerados, demonstrando que a ciclagem nesse pH além de não formar o CuHCF ainda modificou a morfologia do filme fino. A partir desse estudo, foi estabelecido o pH 2 como ideal para a eletrodeposição.

Em seguida, um estudo de faixa de potencial foi realizado. Neste estudo, quatro faixas de potencial foram variadas, e o pH 2 e a velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ foram mantidos constantes. Também foram realizados 100 ciclos de eletrodeposição, e os voltamogramas cíclicos estão apresentados na FIGURA 28.

Para esse estudo foi escolhido quatro faixas de potencial. A primeira faixa foi a conhecida da literatura (0,0 a 1,0 V) [86,95]. As demais faixas foram escolhidas de acordo

com conhecimento prévio de outros trabalhos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa. Para diferentes trabalhos realizados no GQM [111,116,140,141,143,144], a faixa de potencial para eletrodeposição do AP é de -0,3 a 1,4 V. Sendo assim, essa foi a segunda faixa de potencial escolhida e as demais foram intervalos entre as duas primeiras faixas mencionadas (0,0 a 1,4 V e -0,3 a 1,0 V).

FIGURA 28. Os 100 voltamogramas cíclicos do estudo de faixa de potencial para formar rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, pH 2, 50 mV s⁻¹ e em 0,0 a 1,0 V (a), -0,3 a 1,0 V (b), 0,0 a 1,4 V (c) e -0,3 a 1,4 V (d).



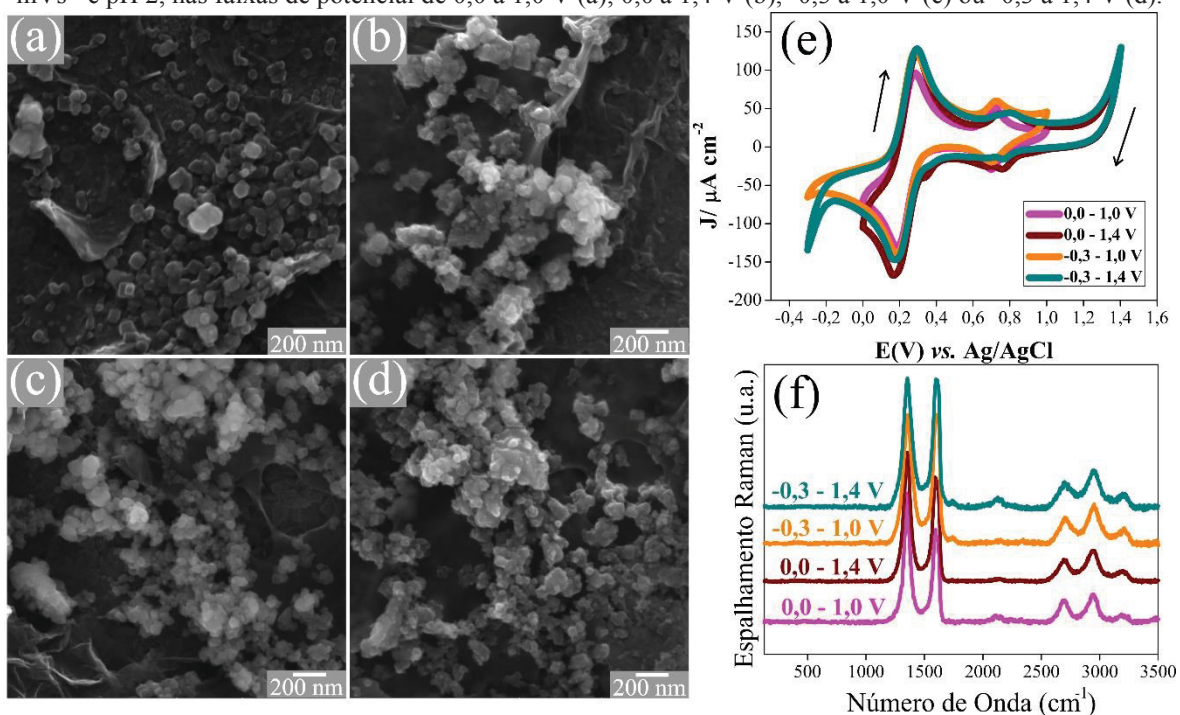
Fonte: Autor

Nos voltamogramas obtidos, observa-se em todos os casos os pares redox atribuídos à formação de CuHCF. As setas apresentadas nos voltamogramas cíclicos das FIGURA 28b-d demonstram que a eletrodeposição é crescente para os primeiros 20 ciclos, e em seguida a densidade de corrente começa decrescer. O mesmo também acontece para a eletrodeposição em 0,0 a 1,0 V (FIGURA 28a), porém nesse caso a densidade de corrente decresce somente nos últimos ciclos, demonstrando ser a faixa mais estável dentre as estudadas para a eletrodeposição. Outro aspecto a ser observado nos voltamogramas, é a formação de mais um processo redox para as faixas de 0,0 a 1,4 V e -0,3 a 1,4 V,

demonstrando que ciclagens com faixas de potencial que se estendem até 1,4 V formam o CuHCF em $E_{1/2} = 0,7$ V e $E_{1/2} = 0,8$ V, indicando diferentes regiões do filme, sendo uma eletrodeposição mais heterogênea. Esses dados podem estar relacionados com CuHCFs formados com diferentes estruturas ou a lixiviação que pode ocorrer nesses filmes

Para confirmar as informações observadas nos voltamogramas, foram comparados os voltamogramas cíclicos de número 100, os espectros Raman e as imagens de MEV para cada faixa de potencial estudado (FIGURA 29).

FIGURA 29. Imagens de MEV (a-d), 100º voltamograma cíclico (e) e espectros Raman (f) do filme fino de rGO/CuxONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em $K_3[Fe(CN)_6]$ 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mVs⁻¹ e pH 2, nas faixas de potencial de 0,0 a 1,0 V (a), 0,0 a 1,4 V (b), -0,3 a 1,0 V (c) ou -0,3 a 1,4 V (d).



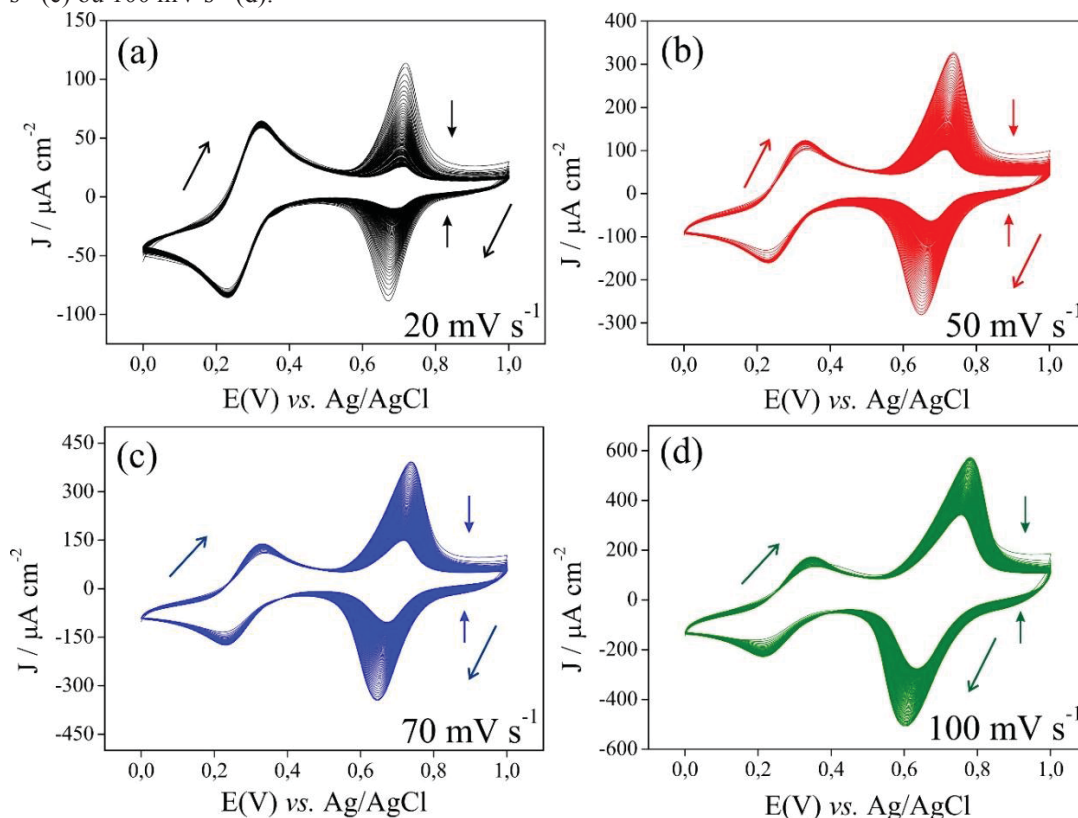
Fonte: Autor

Na comparação dos voltamogramas cíclicos (FIGURA 29e), não é possível ver diferença de densidade de corrente no par redox para o CuHCF nas faixas de 0,0 a 1,0 V e -0,3 a 1,0 V. Já as outras duas faixas apresentam dois processos na formação do CuHCF como já discutido. Todos os espectros Raman (FIGURA 29f) exibiram em baixa intensidade as bandas características do CuHCF. As imagens de MEV evidenciaram a formação do CuHCF na forma de cubos homogeneamente dispersos sobre o rGO (FIGURA 29a-d). Nesse caso, a escolha da faixa de potencial foi baseada na homogeneidade da amostra (FIGURA 29a-d). As faixas de potencial de 0,0 a 1,4 V e -0,3 a 1,4 V (FIGURA 29 b e d) formaram grandes aglomerados cúbicos, demonstrando que a

eletrodeposição do CuHCF em dois potenciais ocorre de forma heterogênea, sendo uma estrutura do CuHCF crescendo sobre a outra, e não predominantemente sobre o rGO (evidenciado pela presença de pequenos cubos sobre cubos maiores, claramente observados na FIGURA 29b e FIGURA 29d). A faixa de -0,3 a 0,0 V (FIGURA 29c), apesar de muito parecida em outras caracterizações com a 0,0 a 1,0 V, também apresentou uma morfologia de aglomerados, mas agora de aglomerados esféricos. Essa morfologia esférica já foi demonstrada no estudo anterior, mas esse resultado demonstra que a faixa estendida para potenciais negativos (-0,3 V) também provoca a formação de aglomerados. Desse modo, a faixa escolhida como ideal para eletrodeposição do CuHCF foi a de 0,0 a 1,0 V. Essa faixa já é utilizada na literatura para eletrodeposição desse material, além de ser a faixa que apresentou maior homogeneidade, sendo obtida esferas distribuídas por todas as folhas de rGO (FIGURA 29a) e ainda uma eletrodeposição mais estável (100 ciclos de eletrodeposição da FIGURA 28a).

O último estudo relacionado aos parâmetros de eletrodeposição foi o de velocidade de varredura. Nesse estudo foi utilizado pH 2, faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V e 100 ciclos de eletrodeposição. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão na FIGURA 30.

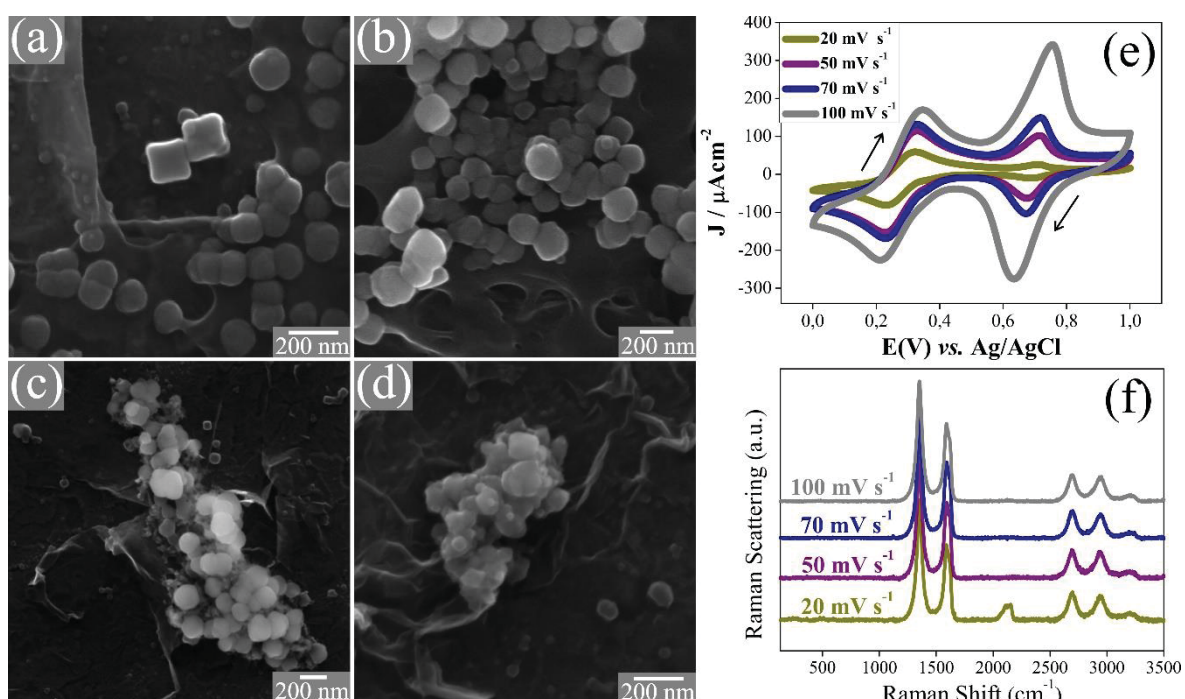
FIGURA 30. Os 100 voltamogramas cíclicos do estudo de velocidade de varredura para formar rGO/CuHCF, realizado em KCl 0,1 mol L⁻¹, K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, pH 2, 0,0 a 1,0 V e 20 mV s⁻¹ (a), 50 mV s⁻¹ (b), 70 mV s⁻¹ (c) ou 100 mV s⁻¹ (d).



Fonte: Autor

A FIGURA 30, mostra voltamogramas cíclicos muito semelhantes, e que a eletrodeposição do CuHCF ocorre no mesmo potencial ($E_{1/2}=0,7$ V) para todas as velocidades. Nesses casos, a eletrodeposição também é decrescente, demonstrando a instabilidade nessas deposições. Por fim os valores de corrente são muito maiores com o aumento da velocidade de varredura, porque é característico da técnica. Para concluir qual a melhor velocidade de varredura a ser utilizada, os espectros Raman e morfologia foram avaliadas (FIGURA 31).

FIGURA 31. Imagens de MEV (a-d), 100° voltamograma cíclico (e) e espectros Raman (f) do filme fino de rGO/Cu_xONPs 1:1x após 100 ciclos voltamétricos em K₃[Fe(CN)₆] 1,00 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 2 e 0,0 a 1,0 V, nas velocidades de varredura de 20 mV s⁻¹ (a), 50 mV s⁻¹ (b), 70 mV s⁻¹ (c) ou 100 mV s⁻¹ (d).



Fonte: Autor

Os espectros Raman para essa amostra obtiveram um sinal muito intenso na banda referente ao ligante C≡N para a velocidade de 20 mV s⁻¹ (FIGURA 31f). As demais velocidades não obtiveram sinal significativo. Já a morfologia dessas amostras, apresentou aglomerados esféricos isolados em diferentes pontos das folhas de rGO para as velocidades de 70 e 100 mV s⁻¹ (FIGURA 31c e d). Quando comparadas com as velocidades de 20 e 50 mV s⁻¹ (FIGURA 31 a e b), essas apresentaram filmes homogêneos com o formato esférico, porém na amostra a 20 mV s⁻¹ já foi possível encontrar a presença de alguns cubos bem estruturados. Apesar das semelhanças nas velocidades de 20 e 50 mV s⁻¹, esses resultados demonstraram que em menores velocidades a eletrodeposição é mais

homogênea e a banda do estiramento ciano é mais pronunciada. Desse modo, a velocidade de 20 mV s^{-1} foi selecionada como ideal para obter o CuHCF.

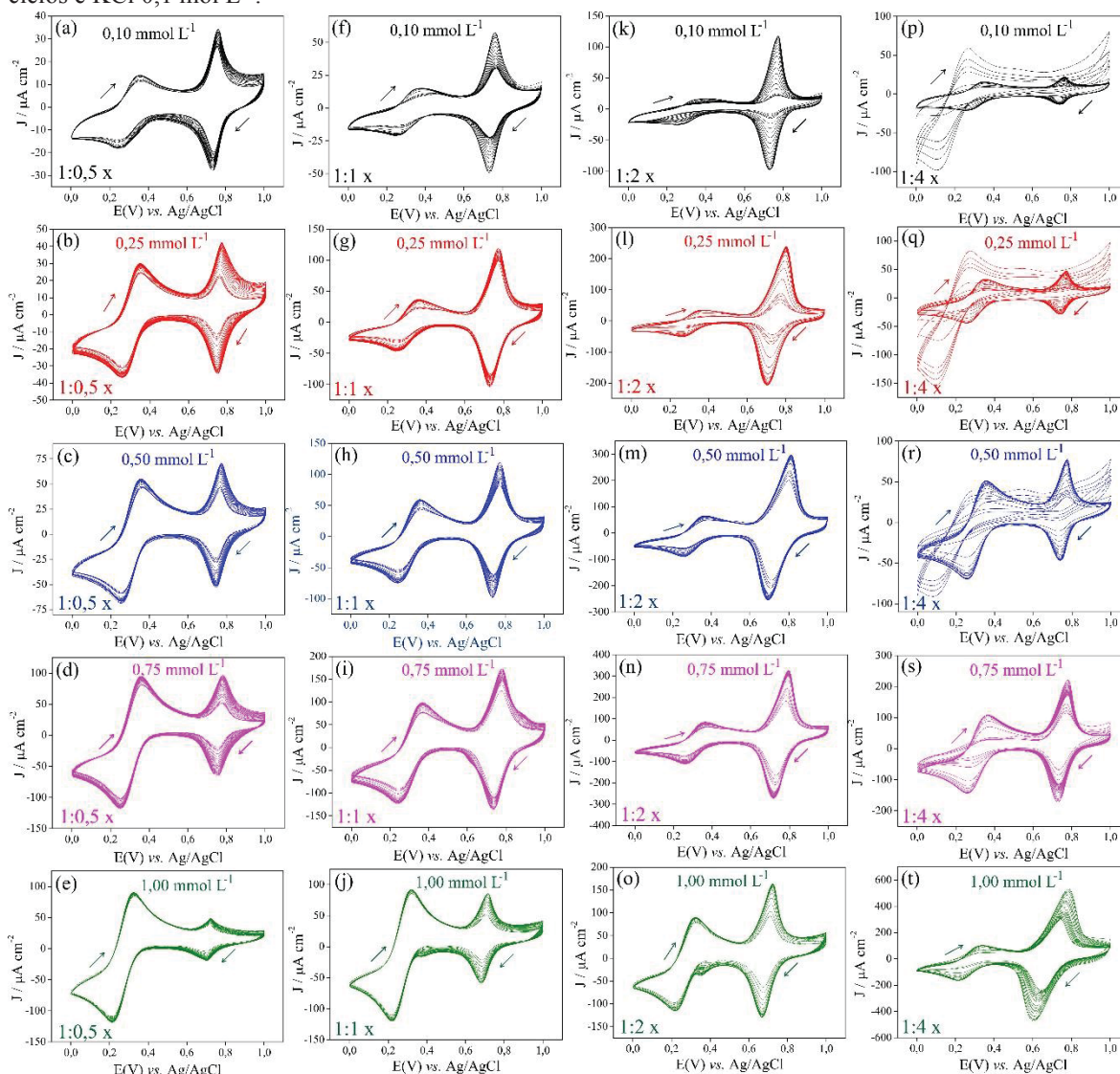
Esses estudos permitiram chegar as condições de pH 2, faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V e 20 mV s^{-1} de velocidade de varredura como ideais para formação do CuHCF. Entretanto, como observado nos voltamogramas apresentados, a eletrodeposição não apresenta elevada estabilidade até o último ciclo de deposição. Nesse caso, para tentar contornar essa condição, estudos de concentração de ferro foram realizados.

Diferente do estudo voltamétrico, o estudo de concentração do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi realizado em mais de um filme. Nesse caso, foi considerado que filmes com diferentes proporções entre rGO/ Cu_xONPs podem precisar de diferentes concentrações de Fe(III) durante a eletrodeposição. Para isso, o conjunto de filmes escolhidos foi o da reação x (rGO/ Cu_xONPs 1:0,5x, 1:1x, 1:2x e 1:4x). Além dos quatro filmes, cinco diferentes concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram utilizadas em cada filme, totalizando vinte diferentes eletrodeposições. As concentrações estudadas foram 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, mantendo constante a solução de KCl em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, as condições de eletrodeposição já estudadas e os 100 ciclos voltamétricos (FIGURA 32).

O conjunto de filmes da reação x foi o escolhido primeiro por ser o conjunto com valores mais estáveis de resistência de folha e segundo pela variedade de morfologias presentes nesses filmes (como resumida na FIGURA 25), ou seja, o filme de rGO/ Cu_xONPs 1:0,5x apresenta pequenas esferas. O filme de rGO/ Cu_xONPs 1:1x tem a presença mais pronunciada de cubos, o filme de rGO/ Cu_xONPs 1:2x tem cubos e elipses e no filme de rGO/ Cu_xONPs 1:4 x predominam esferas menores e elipses.

Na FIGURA 32, cada linha (e cada cor) representa uma concentração de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, e em cada coluna estão os filmes finos de rGO/ Cu_xONPs de mesma proporção usados como precursor para esse estudo. De um modo geral, todos os voltamogramas obtidos exibiram somente dois processos redox característicos para a formação do CuHCF, demonstrando que as condições obtidas no estudo voltamétrico puderam ser replicadas para quaisquer proporções entre rGO/ Cu_xONPs . Todos os voltamogramas são muito semelhantes, obtendo maiores densidades de corrente nos pares redox do CuHCF à medida que aumenta a quantidade de Cu_xO na amostra. Essa característica é esperada devido às maiores concentrações de cobre presente nesses filmes, sendo possível formar maiores quantidades de CuHCF.

FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos do estudo de concentração do $K_3[Fe(CN)_6]$ na eletrodeposição de CuHCF; rGO/Cu_xONPs 1:0,5x (a-e), rGO/Cu_xONPs 1:1x (f-j), rGO/Cu_xONPs 1:2x (k-o) e rGO/Cu_xONPs 1:4x (p-t), nas concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$: preto, 0,1 mmol L⁻¹; vermelho, 0,25 mmol L⁻¹; azul, 0,50 mmol L⁻¹; rosa, 0,75 mmol L⁻¹ e verde, 1,00 mmol L⁻¹, nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹.



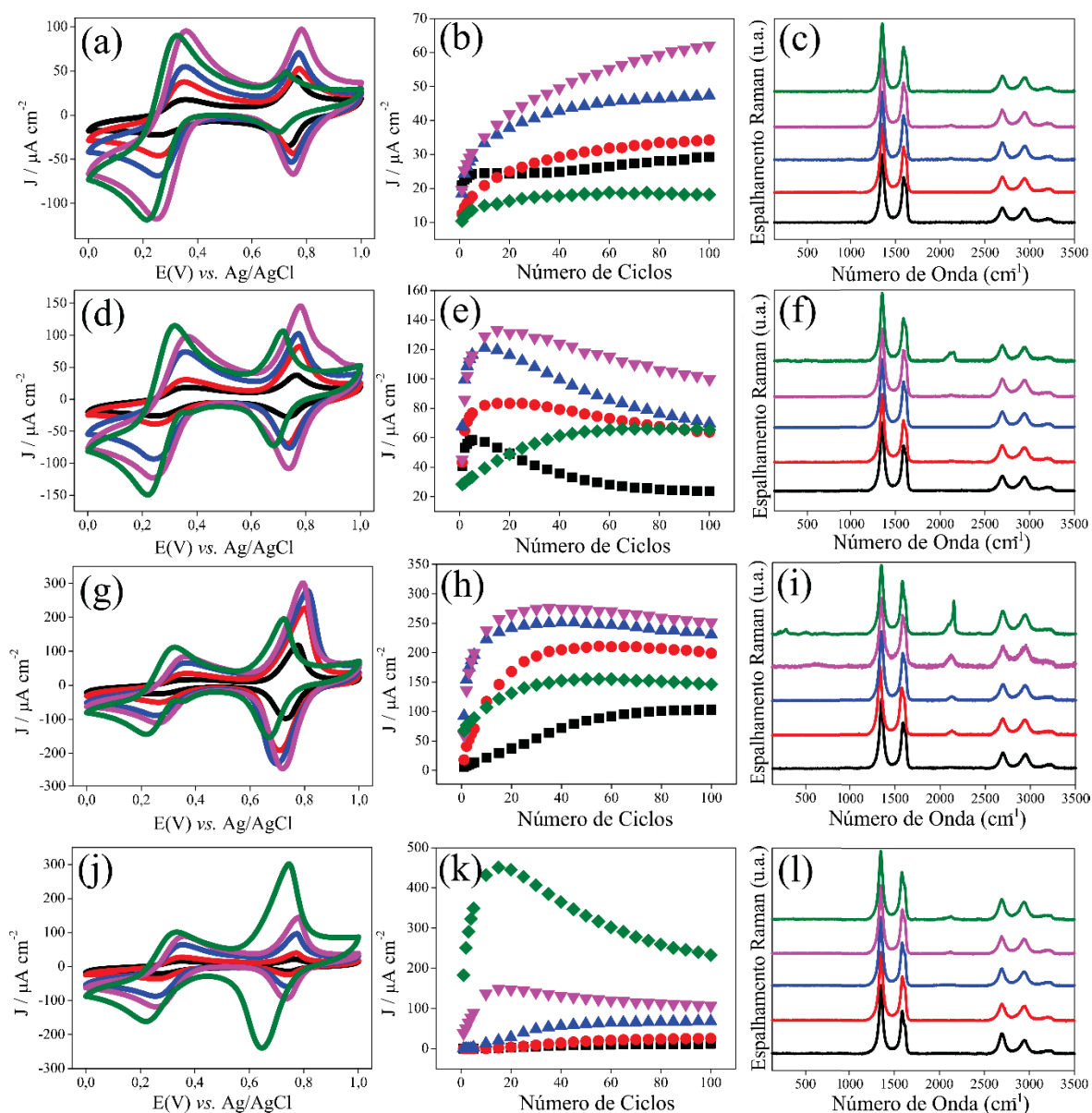
Fonte: Autor

O único diferencial observado foi para a eletrodeposição nos filmes 1:4x (FIGURA 32 p-t). Nesses filmes os primeiros cinco ciclos para as concentrações de 0,10, 0,25 e 0,50 mmol L⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ (FIGURA 32 p-r) apresentam uma densidade de corrente no sinal do $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ da solução, maior que os demais ciclos e um sinal de oxidação em $E_{1/2} = 0,5$ V é observado. Após esses ciclos a eletrodeposição estabiliza e forma voltamogramas semelhantes aos observados para os outros filmes. Além desses filmes, observa-se que uma eletrodeposição sem esse efeito ocorre nas concentrações de 0,75 e 1,00 mmol L⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ para esses mesmos filmes. Esse resultado demonstra, que em baixas concentrações de ferro para filmes com elevada concentração de cobre, a

eletrodeposição inicia de maneira desordenada e só se torna estável na presença de mais ferro ou de mais ciclos.

No caso desse estudo, a forma mais fácil de obter informações sobre a eletrodeposição de cada filme é analisando a densidade de corrente de cada ciclo. Para isso gráficos de densidade de corrente vs número de ciclos (no $E_{1/2} \cong 0,76$ V ou $0,70$ V) foram obtidos para as concentrações de ferro estudadas (FIGURA 33 b, e, h, k).

FIGURA 33. Voltametria cíclica (a, d, g, j), Densidade de corrente do pico em $E_{1/2} \cong 0,76$ V ou $0,70$ V vs números de ciclos voltamétricos (b, e, h, k) e espectros Raman (c, f, i, l) das amostras de rGO/Cu_xHCF a partir das amostras: rGO/Cu_xONPs 1:0,5x (a-c), rGO/Cu_xONPs 1:1x (d-f), rGO/Cu_xONPs 1:2x (g-i) e rGO/Cu_xONPs 1:4x (j-l). Concentração de K₃[Fe(CN)₆] estudada: preto, 0,1 mmol L⁻¹; vermelho, 0,25 mmol L⁻¹; azul, 0,50 mmol L⁻¹; rosa, 0,75 mmol L⁻¹; verde, 1,00 mmol L⁻¹, voltamogramas obtidos nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Autor

Outras análises complementares também foram a espectroscopia Raman (FIGURA 33 c, f, i, l) e os voltamogramas cíclicos de número 100 (FIGURA 33 a, d, g, j) foram comparados em cada filme para analisar o deslocamento de potencial presente na eletrodeposição do CuHCF.

Em todos os filmes estudados, a eletrodeposição do CuHCF foi obtida em $E_{1/2} = 0,76$ V para as concentrações de 0,10 a 0,75 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], e sofreu um deslocamento em 1,00 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], obtendo $E_{1/2} = 0,70$ V. Esse efeito é atribuído a uma grande quantidade de espécies eletrodepositadas, que podem alterar o valor do potencial. Os valores de deslocamento de potencial podem ser vistos nos voltamogramas cíclicos na FIGURA 33a,d,g,j. Esse deslocamento demonstra quem em altas concentrações de ferro o CuHCF é depositado com maior facilidade para esses filmes. Por outro lado, além do potencial, outras características precisam ser analisadas, entre elas a mais importante é a estabilidade na eletrodeposição. Nesse caso os gráficos de densidade de corrente vs número de ciclos ajudam a visualizar o comportamento da eletrodeposição na formação desse material.

Para o filme rGO/CuHCF 1:0,5 (FIGURA 33b), a eletrodeposição mostrou crescimento e estabilidade em todas as concentrações estudadas. O gráfico de estabilidade mostra que a densidade de corrente aumenta dramaticamente durante os primeiros 15 ciclos (indicando que a eletrodeposição de CuHCF é mais eficiente durante esse período) e depois se estabiliza durante o ciclo 100 (o que implica que a eletrodeposição de CuHCF está quase completa) [111]. O aumento das densidades de corrente para os picos anódicos e catódicos mostram a crescente espessura dos filmes, além disso, os filmes exibem excelente condutividade e a deposição não impede que os íons se difundam pelas camadas já depositadas [95]. Para complementar esse estudo, foi avaliado também os espectros Raman nesses filmes (FIGURA 33c), no entanto, devido à pequena quantidade de cobre presente nessa proporção, não foi possível encontrar sinais intensos do estiramento C≡N característico do CuHCF. Assim, levando em consideração todos os fatores discutidos, para o filme rGO/CuHCF 1:0,5, a concentração de K₃[Fe(CN)₆] escolhida foi de 0,75 mmol L⁻¹, pois é a concentração com maior densidade de corrente e grande estabilidade durante a formação do CuHCF.

Para o filme rGO/CuHCF 1:1, a eletrodeposição não foi estável na maioria dos filmes (FIGURA 33e). Nesse caso, os 15 primeiros ciclos também apresentam alta densidade de corrente devido à eletrodeposição, mas logo a intensidade diminui com o aumento dos ciclos, provavelmente devido à formação de uma quantidade excessiva de

CuHCF, que diminui o grau de contato direto com o rGO e dificulta a transferência de elétrons durante a ciclagem diminuindo a estabilidade do material [111]. Entretanto, quando a concentração de ferro no meio aumenta, os valores se tornam mais estáveis até atingir uma concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, que foi o único a apresentar estabilidade na eletrodeposição. Embora essa concentração tenha um valor atual mais baixo, devido à sua estabilidade e maior intensidade do sinal Raman (FIGURA 33f) para o CuHCF, essa foi a concentração escolhida para o filme 1:1.

Os filmes rGO/CuHCF 1:2 mostraram estabilidade em todas as concentrações de ferro analisadas. Neste filme, apesar de um menor valor de densidade de corrente (FIGURA 33 g-h), a concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi escolhida pela intensidade da banda Raman do CuHCF. No estudo deste filme, é possível observar o aumento da intensidade e da definição dessa banda quando a concentração de ferro no meio aumenta (FIGURA 33i).

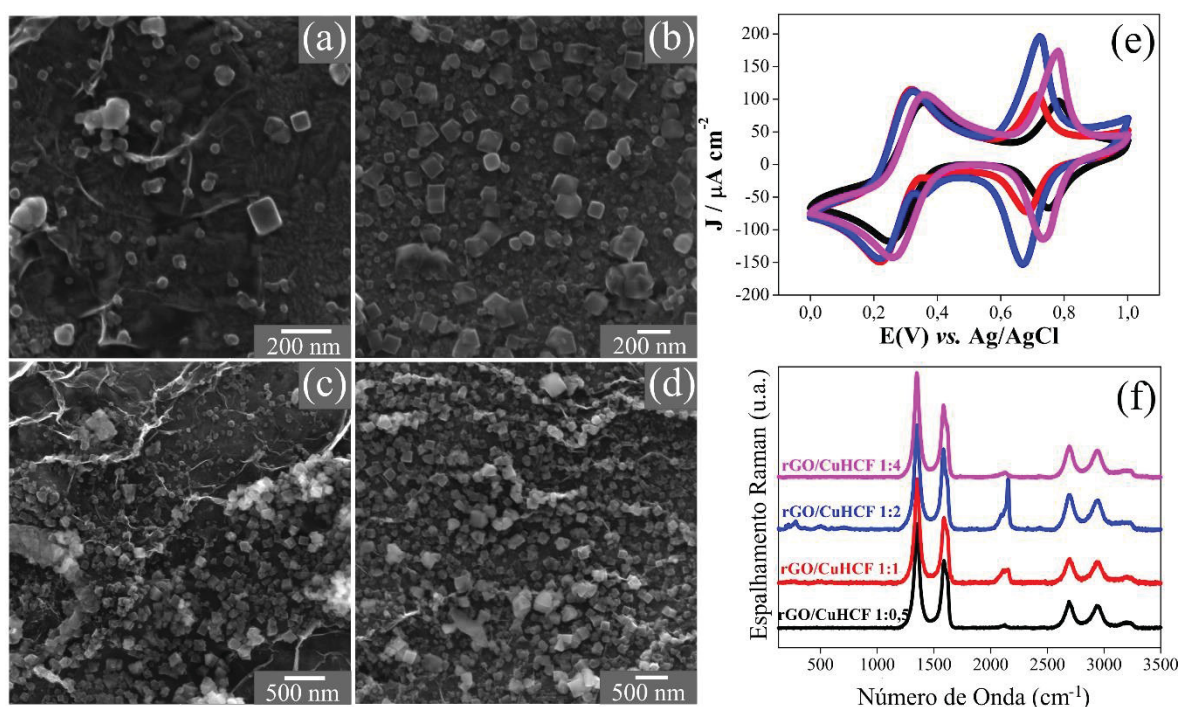
Finalmente, o filme rGO/CuHCF 1:4 apresentou os valores mais instáveis de eletrodeposição (FIGURA 33k). Em pequenas concentrações de ferro, os 10 primeiros ciclos não apresentaram corrente, ou apresentam um pequeno sinal de oxidação com potencial deslocado, como discutido anteriormente. Após esses primeiros ciclos a eletrodeposição começou, mas permaneceu com baixos valores de densidade de corrente. Então, para a concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, foram obtidos os maiores valores de densidade de corrente, mas também a menor estabilidade. Desse modo, somente na concentração de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ foi possível obter uma eletrodeposição mais estável e que iniciou já nos primeiros ciclos, sendo essa a concentração escolhida para este filme. Nos espectros Raman (FIGURA 33l) nenhuma informação sobre as bandas do ligante $\text{C}\equiv\text{N}$ foi obtida, demonstrando que a instabilidade na eletrodeposição desse filme causou alterações na estrutura do material que não foi detectado por Raman.

No fim desse estudo, as concentrações obtidas para esse material foi de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para os filmes rGO/CuHCF 1:0,5 e 1:4 e de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para os filmes rGO/CuHCF 1:1 e 1:2. A estabilidade durante a eletrodeposição não foi possível ser correlacionada a nenhuma das espécies ou morfologias encontradas nos filmes de rGO/ Cu_xONPs , pois apesar de em algumas concentrações a densidade de corrente decair durante a formação do CuHCF, em todas as concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi possível obter o material desejado.

Agora, com as condições otimizadas, os mesmos quatro filmes do estudo anterior foram usados para prosseguir com a eletrodeposição. O resultado dessa eletrodeposição

final pode visto na FIGURA 34. A FIGURA 34 apresenta as imagens de microscopia, os ciclos voltamétricos de número 100 e os espectros Raman para o nanocompósito formado. Nanocompósitos que agora recebem o nome de rGO/CuHCF 1:0,5x, rGO/CuHCF 1:1x, rGO/CuHCF 1:2x e rGO/CuHCF 1:4x.

FIGURA 34. Imagens de MEV dos nanocompósitos rGO/CuHF obtidos para diferentes filmes sob o procedimento experimental otimizado: (a) rGO/CuHCF 1:0,5x, (b) rGO/CuHCF 1:1x, (c) rGO/CuHCF 1:2x (d) rGO/CuHCF 1:4x, (e) voltametria cíclica e (f) espectroscopia Raman de rGO/CuHCF: preto, rGO/CuHCF 1:0,5x; vermelho, rGO/CuHCF 1:1x; azul, rGO/CuHCF 1:2x; rosa, rGO/CuHCF 1:4x, voltamogramas obtidos nas condições de pH 2, 0,0 a 1,0 V, 20 mV s⁻¹, 100 ciclos e KCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Autor

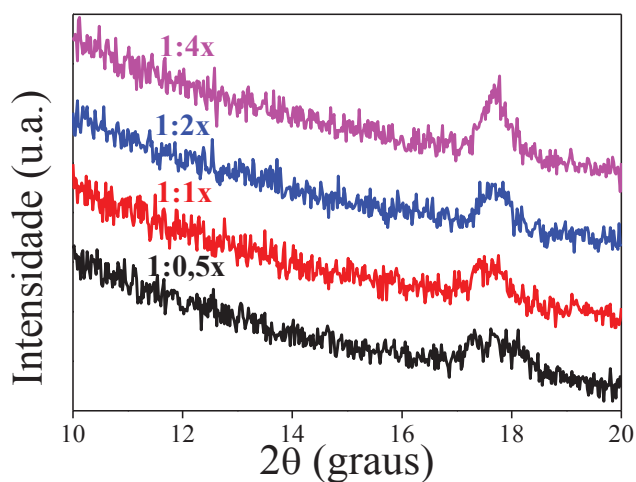
A eletrodeposição com condições otimizadas possui cubos característicos da formação de CuHCF em todas as amostras (FIGURA 34a-d). A caracterização deste material apresenta os pares redox do CuHCF (FIGURA 34e) e as bandas Raman de estiramento C≡N (FIGURA 34f). Esses cubos estão presentes em todo o filme, estabilizados pelas folhas de rGO, demonstrando que essa condição produz filmes homogêneos. Os filmes obtidos também não apresentaram diferença visível na análise morfológica. Para finalizar, outras duas caracterizações foram realizadas, DRX obtido diretamente no filme fino (FIGURA 35) e espectros de EDS (FIGURA 36).

Os difratogramas apresentam o principal pico característicos do CuHCF, em $d=5,01$ referente ao plano cristalino (200) de uma estrutura cúbica de face centrada do

CuHCF (JCPDS n° 86-0513) [80,96,98,118] e muito semelhantes às posições encontrada para o AP (JCPDS n° 73-0687) [70,71,97,119], estrutura análoga.

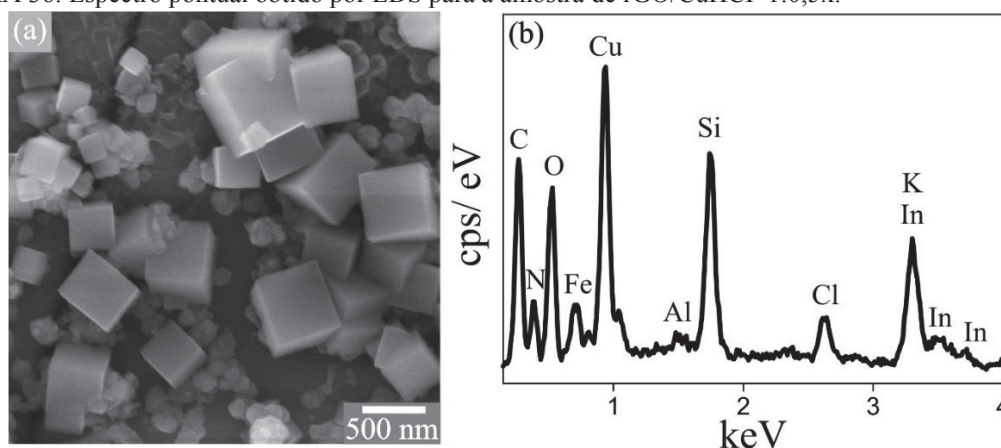
Pode-se observar que os picos são bastante alargados, indicando a existência de cristalitos de dimensões nanométricas [98], e a intensidade do sinal se torna mais definida à medida que aumenta a concentração de cobre no material, indicando a formação de mais cubos de CuHCF na estrutura. E para finalizar a caracterização morfológica, espectros pontuais de EDS foram obtidos para a amostra de rGO/CuHCF 1:0,5x, espectro e região onde o espectro foi obtido estão mostradas na FIGURA 36.

FIGURA 35. Difratogramas de raio X dos nanocompósitos rGO/CuHCF utilizando acessório de filme fino; preto, rGO/CuHCF 1:0,5x; vermelho, rGO/CuHCF 1:1x; azul, rGO/CuHCF 1:2x; rosa, rGO/CuHCF 1:4x.



Fonte: Autor

FIGURA 36. Espectro pontual obtido por EDS para a amostra de rGO/CuHCF 1:0,5x.



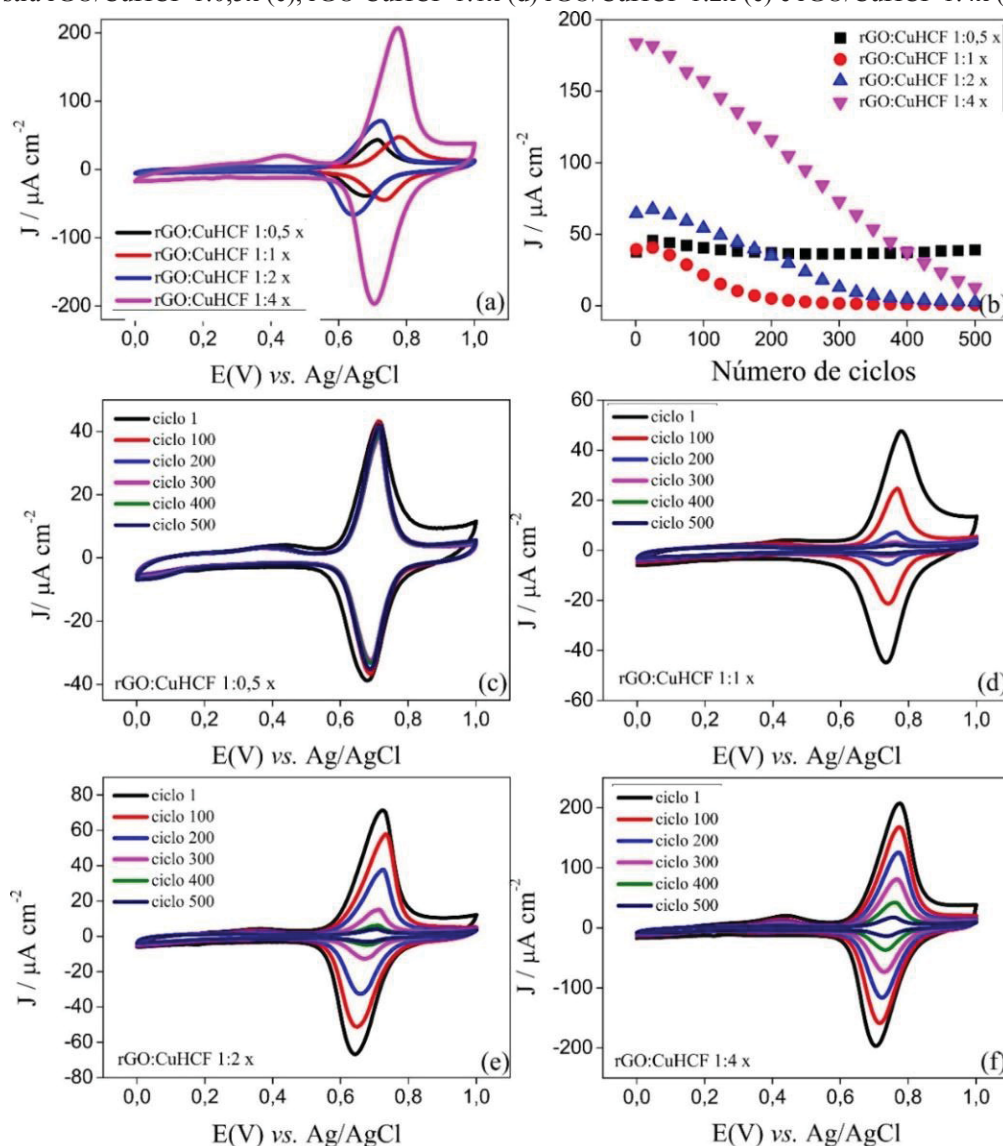
Fonte: Autor

No espectro pontual coletado são observadas as bandas referentes ao substrato utilizado para eletrodepositar o CuHCF (ITO), sendo esses sinais do oxigênio, alumínio, silício e índio (mais o sinal de estanho que fica sobreposto com demais sinais). Os demais

sinais são referentes à estrutura do CuHCF que possui átomo de carbono, nitrogênio, ferro e cobre. O carbono também pode ser atribuído ao filme de rGO onde esse material foi depositado. O sinal de potássio fica sobreposto à banda de maior intensidade do índio, mas esse íon foi utilizado na síntese e está presente na estrutura do material assim como o cloro que permanece como contra íon. Além das demais caracterizações, o espectro de EDS com intensos sinais de cobre demonstra que o CuHCF foi formado com êxito.

Antes de iniciar os estudos de aplicação desse material, um último estudo importante foi realizado para verificar a eletroatividade e estabilidade dos filmes. Nessa análise foram realizados 500 ciclos voltamétricos em eletrólito de suporte inerte, KCl 0,1 mol L⁻¹, 20 mVs⁻¹ e 0,0 a 1,0 V (FIGURA 37).

FIGURA 37. Estudo de estabilidade do rGO/CuHCF em KCl 0,1 mol L⁻¹, 20 mVs⁻¹ e 0,0 a 1,0 V. 1º ciclo voltamétrico para filmes de rGO/CuHCF (a), densidade de corrente vs. número de ciclos (b), voltamogramas da amostra rGO/CuHCF 1:0,5x (c), rGO CuHCF 1:1x (d) rGO/CuHCF 1:2x (e) e rGO/CuHCF 1:4x (f).



Fonte: Autor

A FIGURA 37a apresenta o primeiro ciclo voltamétrico obtido para os diferentes filmes de rGO/CuHCF, a FIGURA 37b demonstra os dados de Número de ciclos vs. densidade de corrente retiradas do pico em $E \cong 0,7 \text{ V}$ e os demais voltamogramas (FIGURA 37c-f) apresentam a estabilidade desses filmes após 500 ciclos voltamétricos. O processo em $E_{1/2} \cong 0,7 \text{ V}$ foi discutido anteriormente e é atribuído à oxidação/redução do Fe(II)/Fe(III) na estrutura do CuHCF (equação 7) que ocorre durante a intercalação de K^+ [83,87,99,148] Em alguns casos se observa também um novo processo em baixíssima intensidade, em $E_{1/2} \cong 0,4 \text{ V}$, atribuído o par Cu(I)/Cu(II), mas não coordenado à estrutura do CuHCF, podendo estar presente nas cavidades das estruturas cúbicas (chamados de “íons metálicos intersticiais”) [87,154].

O resultado demonstrado a partir dos primeiros ciclos, demonstra que o material formado é eletroativo. Entretanto ao analisar a estabilidade desses materiais, o único filme que apresentou estabilidade após 500 ciclos foi o rGO/CuHCF 1:0,5x (FIGURA 37b em preto e FIGURA 37c). Esse filme exibiu uma estabilidade de 99% após 200 ciclos, e essa estabilidade obteve valores de densidade de corrente mais elevados do que o inicial após 500 ciclos com uma porcentagem de 104%. Esse aumento é atribuído a organização da estrutura do CuHCF no filme de rGO durante a ciclagem com a intercalação do íons K^+ no material. Entretanto, os demais filmes, rGO/CuHCF 1:1x (FIGURA 37b, vermelho e FIGURA 37d), 1:2x (FIGURA 37b, azul e FIGURA 37e) e 1:4x (FIGURA 37b, rosa e FIGURA 37f) apresentaram estabilidade de 12, 54 e 63% respectivamente em 200 ciclos, e esses valores diminuíram ainda mais após 500 ciclos. Esses resultados demonstram que esses filmes apresentam elevada área eletroativa no início dos ciclos, porém, após muitos ciclos esse característica é totalmente perdida. Uma possível explicação é devido à lixiviação do material durante os ciclos, como será discutido a seguir.

A partir dos voltamogramas cíclicos, a espessura (l) e a concentração de CuHCF (Γ_T) nos filmes de rGO/CuHCF antes e após 500 ciclos em eletrólito suporte foram calculadas usando as equações (8) e (9) [111,144]:

$$\Gamma_T = \frac{Q}{nFA} \quad (8) \qquad l = \frac{\Gamma_T a^3 N_A}{4} \quad (9)$$

onde Q é a carga, n é o número de elétrons envolvidos nesse processo redox (1), F é a constante de Faraday ($9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), A é a área do filme (entre $0,8$ e $1,2 \text{ cm}^2$), N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a é o parâmetro da célula unitária, que é $1,01$

nm [96,100,155] para o CuHCF. Os valores para a concentração e espessura desses filmes estão apresentados na TABELA 7.

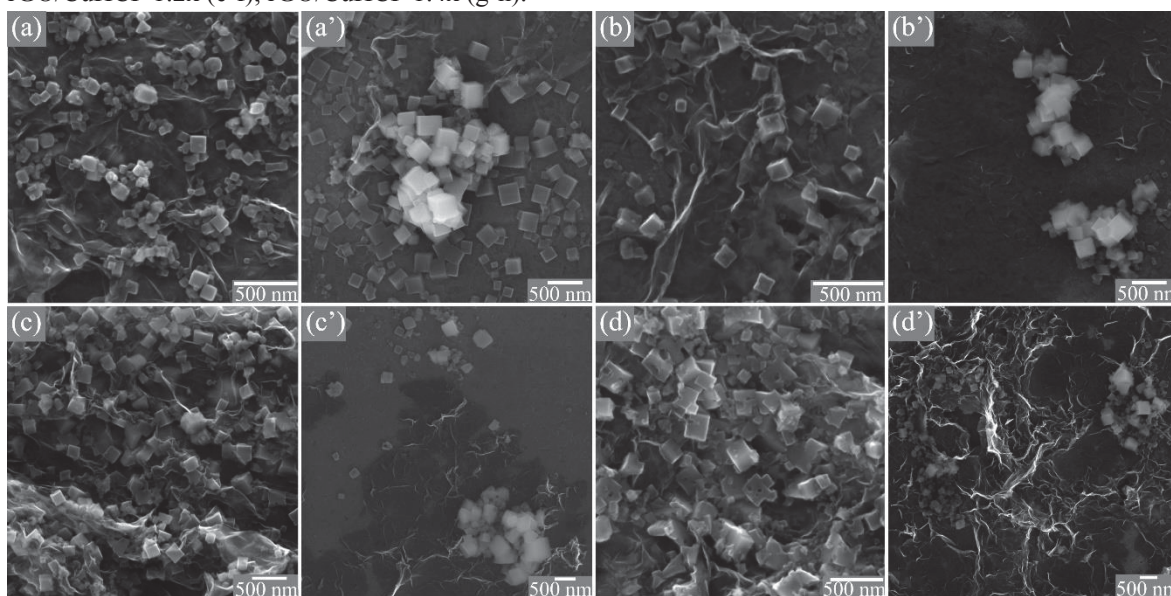
TABELA 7. Concentração (Γ_T) e espessura (l) antes e depois do CuHCF nos filmes de rGO/CuHCF calculados a partir das equações (8) e (9), antes e após 500 ciclos voltamétricos em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L⁻¹. (Tabela atualizada)

Parâmetros Calculados	rGO/CuHCF 1:0,5x	rGO/CuHCF 1:1x	rGO/CuHCF 1:2x	rGO/CuHCF 1:4x
Γ_T (10 ⁻¹⁰)/ mol cm ⁻² (antes)	6,460	9,391	18,857	37,853
l (10 ⁻¹¹) m (antes)	1,00	1,46	2,93	5,87
Γ_T (10 ⁻¹⁰)/ mol cm ⁻² (depois)	6,991	0,119	0,512	1,766
l (10 ⁻¹¹) m (depois)	1,09	0,02	0,08	0,27

Fonte: Autor

Ao comparar os valores de espessura de antes e depois do estudo de estabilidade, observa-se que exceto para o filme rGO/CuHCF 1:0,5x, os demais após 500 ciclos apresentam uma diminuição significativa da espessura, como já observado pelos valores de perda de estabilidade. Para compreender as causas dessa instabilidade, imagens de MEV de antes (FIGURA 38a,c,e,g) e depois (FIGURA 38b,d,f,h) do estudo foram obtidas.

FIGURA 38. Imagens de MEV dos filmes de rGO/CuHCF antes (a, b, c, d) e depois (a', b', c', d') do estudo de estabilidade em eletrólito inerte (KCl 0,1 mol L⁻¹); rGO/CuHCF 1:0,5x (a-b); rGO/CuHCF 1:1x (c-d); rGO/CuHCF 1:2x (e-f); rGO/CuHCF 1:4x (g-h).



Fonte: Autor

A amostra rGO/CuHCF 1:0,5x antes (FIGURA 38a) e depois (FIGURA 38a') do estudo de estabilidade apresenta cubos característicos de CuHCF distribuídos pelas folhas de rGO, sem nenhuma alteração morfológica aparente. A única diferença morfológica

observada nesses filmes foi que após o estudo de estabilidade, muitas regiões dos filmes começam apresentar um pouco mais de aglomerados de CuHCF, como observado na FIGURA 38a'. Para os demais filmes, observa-se claramente uma lixiviação dos cubos de CuHCF, ou seja, regiões dos filmes que anteriormente apresentavam cubos homoganeamente distribuídos, agora possuem somente folhas de rGO. Sendo assim, a perda de intensidade de sinal nos voltamogramas durante a ciclagem em solução de KCl se deve realmente à lixiviação do CuHCF do eletrodo, e não à perda de estabilidade eletroquímica. Estudos visando contornar esse problema fazem parte da continuidade natural desse trabalho.

Apesar de apresentar a menor densidade de corrente em eletrólito inerte, o filme rGO/CuHCF 1:0,5x foi o único a apresentar elevada estabilidade frente a diferentes ciclos redox. Desse modo, escolheu esse filme para realizar alguns ensaios de aplicação como bateria, que será discutido na próxima sessão.

4.4. Avaliação dos nanocompósitos rGO/CuHCF como eletrodos de baterias aquosas

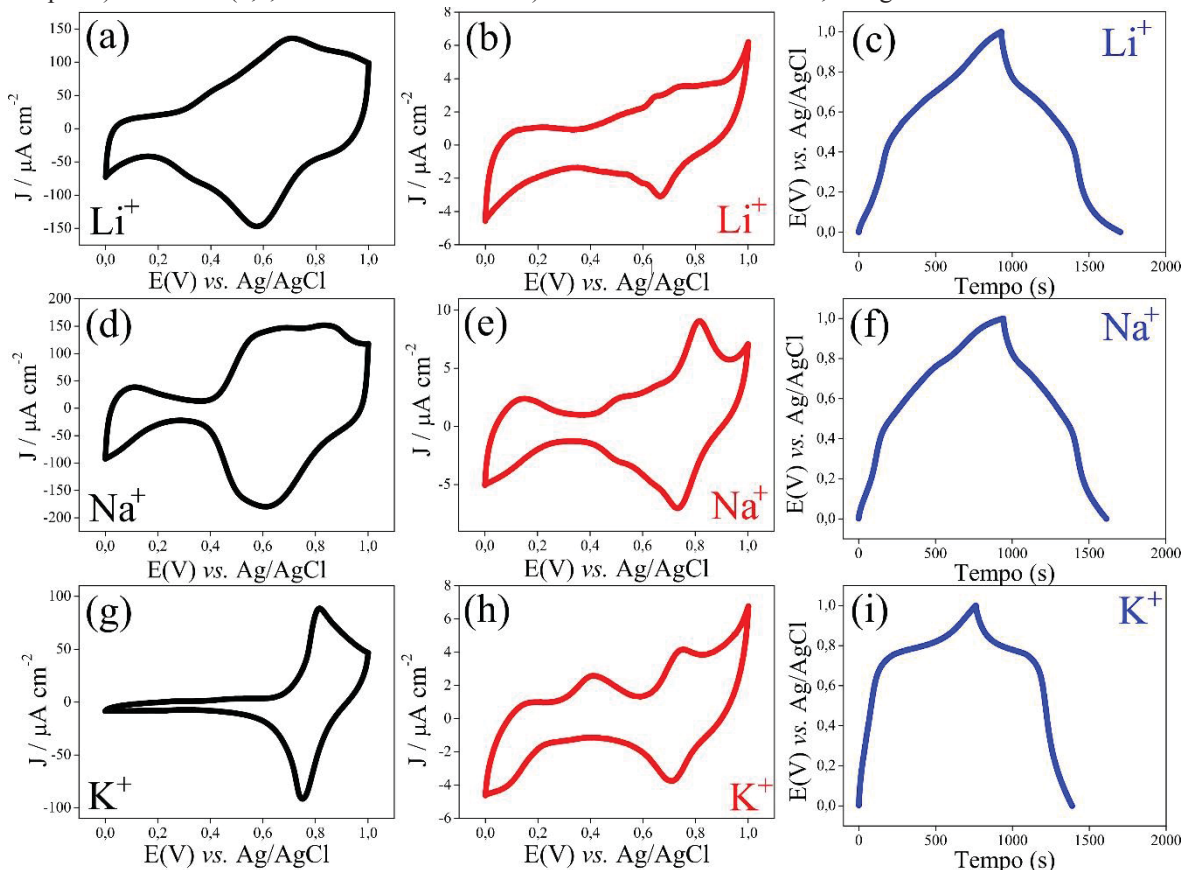
As medidas de carga e descarga (CD) foram realizadas para se avaliar o perfil do filme rGO/CuHCF 1:0,5x durante os processos de intercalação de íons sob correntes fixas. Capacidade (C) é o parâmetro que permite avaliar a quantidade de carga que um material pode acumular. Esse valor é obtido pelo produto entre a corrente aplicada (Ampere) e o tempo de descarga (horas). A quantidade de carga acumulada depende da natureza do material e da quantidade dele presente no eletrodo, e esse valor de C pode ser normalizado pela massa, obtendo-se a capacidade específica do eletrodo, que é dada em Ah g^{-1} podendo ser utilizado para comparações com outros trabalhos [115].

Esse estudo foi realizado em três eletrólitos distintos: LiCl, NaCl e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O acúmulo de cargas em baterias se dá pelos processos faradaicos do material eletroativo, portanto os potenciais de corte são definidos de forma a conter esses processos. A

FIGURA 39 mostra os voltamogramas cíclicos do rGO/CuHCF 1:0,5x nos três eletrólitos mencionados nas condições de 0,0 a 1,0 V e 50 mV s^{-1} (FIGURA 39 a,d,g) ou 5 mV s^{-1} (FIGURA 39 b,e,h), que foram obtidos com objetivo de identificar os processos redox definidos nesses materiais. Também são mostradas as curvas de CD (FIGURA 39 c,f,i) obtidas a $0,05 \text{ A g}^{-1}$ para esse filme em todos os íons avaliados.

Para essas análises os sistemas aquosos do eletrólito são um fator limitante, visto que pode ocorrer a eletrólise da água caso potenciais suficientemente anódicos ou catódicos sejam aplicados [115].

FIGURA 39. Voltamogramas cíclicos (preto e vermelho) e curvas de carga e descarga (azul) do rGO/KCuHCF em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl (a-c), NaCl (d-f) e KCl (g-h), em 0,0 a 1,0 V, 50 mVs^{-1} (a,d,g – curvas em preto) e 5 mVs^{-1} (b,e,h – curvas em vermelho). Densidade de corrente: $0,05 \text{ Ag}^{-1}$.



Fonte: Autor

A faixa de potencial utilizada durante a formação do material já se encontra abaixo de potenciais de decomposição da água, dessa forma os voltamogramas cíclicos foram obtidos nessa mesma faixa. Os dados das FIGURA 39a, FIGURA 39d e FIGURA 39g foram obtidas numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e pode ser observado que o rGO/CuHCF 1:0,5x apresenta eletroatividade em todos os eletrólitos estudados. O perfil desse filme frente ao K^+ já foi discutido. Para os íons Li^+ e Na^+ um par redox em $E_{1/2} = 0,64 \text{ V}$ (FIGURA 39a) e $E_{1/2} = 0,67 \text{ V}$ (FIGURA 39d) relacionado à transição $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ também é observado [70,96,98]. Os potenciais onde é observado esse processo também é característico do tipo de íon que está intercalando. Os raios iônicos hidratados do Li^+ , Na^+ e K^+ são 2,1, 1,8 e 1,25 Å, respectivamente [95]. Dados na literatura mostram que, geralmente, a intercalação de cátions com um raio iônico maior necessita de uma maior

energia [95]. Nesse caso, cátions hidratados têm mais dificuldade para mover-se no interior do filme, inibindo o processo redox devido à dificuldade de transporte de carga. Os processos tanto para o Li^+ quanto para o Na^+ não apresentam processos definidos e ainda possuem uma grande contribuição da corrente capacitiva, demonstrando que a intercalação com esses íons hidratados é mais difícil, quando comparado com o K^+ .

Esses mesmos filmes ciclados em uma velocidade de varredura muito lenta (5 mV s^{-1} , FIGURA 39b,e,h) apresentam pares redox bem definidos em todos os casos, e o processo redox referente ao $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ acontece em potenciais agora muito próximos para todos os filmes. Isso ocorre porque a velocidade de varredura é suficientemente lenta para que a intercalação de diferentes íons e acomodação da estrutura do CuHCF aconteça de forma muito semelhante (nos mesmos potenciais). Porém ainda é observado que para o perfil do Li^+ (FIGURA 39b), o par redox está em potenciais um pouco deslocado e com densidade de corrente muito baixa. Essa característica é atribuída ao tamanho do maior raio iônico desse íon, tornando mais difícil a intercalação na estrutura do CuHCF [95].

Ainda nas voltametrias cíclicas obtidas em velocidade de 5 mV s^{-1} também é observado a presença de um processo atribuído o par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ como discutido na seção anterior [87,154]. Com velocidades de varredura menores, esse processo que obtinha densidades de corrente baixas é observado de forma mais intensa (por exemplo, FIGURA 39h, $E_{1/2} = 0,4 \text{ V}$). Entretanto, ao observar os voltamogramas cíclicos com outros íons, nota-se que esse sinal é deslocado para maiores potenciais ($E_{1/2} = 0,5 \text{ V}$ para Na^+ e $E_{1/2} = 0,6 \text{ V}$ para Li^+). Essa característica é atribuída as variações da estrutura do CuHCF durante o processo de intercalação com íons grandes ou pequenos, ou seja, durante a ciclagem com K^+ o processo de intercalação é favorecido, devido o menor tamanho do raio iônico hidratado, favorecendo a saída do cobre intersticial, e obtendo processo mais definido. Outra característica importante observada é que nesse processo o sinal referente ao $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ é irreversível, e esse resultado demonstra que durante a intercalação o Cu^{I} é retirado da estrutura, é oxidado na superfície do eletrodo e não é reduzido novamente, onde provavelmente não retorna para a estrutura do CuHCF. Já para os demais íons a estrutura do CuHCF não sofre grandes alterações devido os tamanhos dos raios iônicos hidratados desses outros íons, onde a intercalação é dificultada, sendo necessário uma maior energia para retirar o cobre intersticial da estrutura.

Os perfis de CD (FIGURA 39c,f,i) têm relação direta com o perfil voltamétrico, onde pares redox bem definidos geram platôs de carga e descarga também bem definidos [115]. Ao comparar os perfis voltamétricos do rGO/CuHCF 1:0,5x com as curvas de CD,

percebe-se outras características importantes. Os processos redox, como discutido anteriormente não dependem somente do nanocompósito utilizado, mas principalmente do cátion em solução. Quando o eletrólito empregado é o KCl, observam-se processos redox estreitos e muito intensos, enquanto para o LiCl e o NaCl os mesmos processos são bastante alargados. Nas curvas de CD, essas diferenças podem ser visualizadas na formação dos patamares característicos de bateria, uma vez que a carga não é acumulada em sua totalidade em um único potencial, e sim numa faixa de potencial.

Dependendo do tipo de aplicação da bateria, é importante a presença de um patamar, pois isso indica que a descarga da mesma ocorre sem grande variação de potencial, fazendo com que o dispositivo possa ser construído baseando-se em um funcionamento de potencial constante, sem ter que se levar em conta processos secundários causados pela variação do potencial [115]. Além disso, menores variações no potencial permitem uma bateria com densidade de energia mais ou menos constante, dependente somente do tempo de uso da bateria e não também do potencial no dado momento [115].

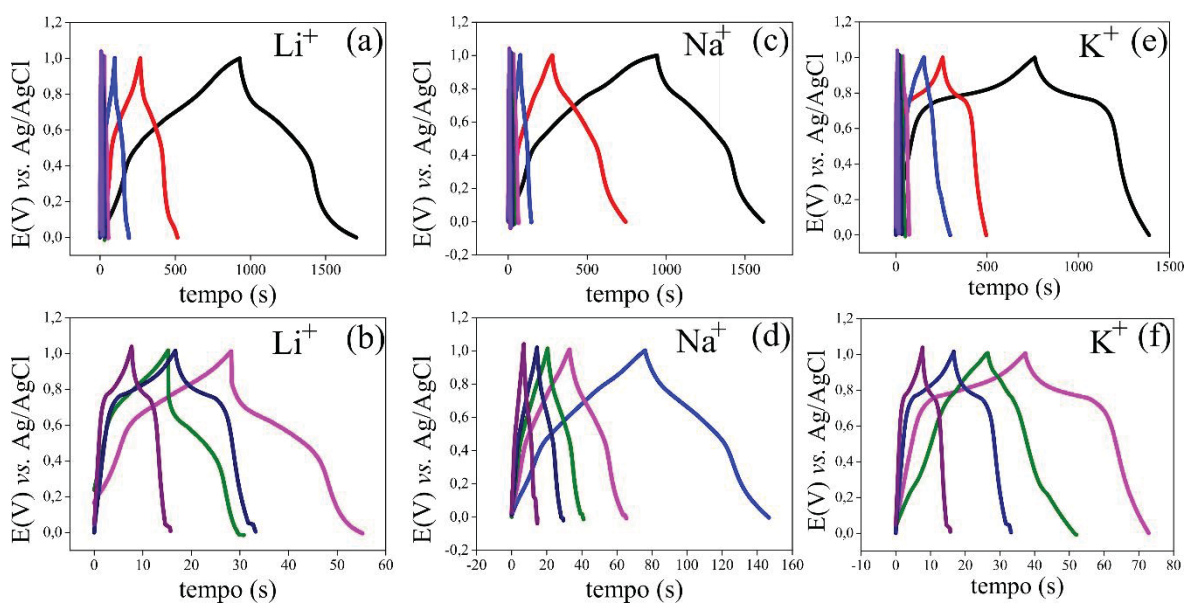
As curvas de CD apresentam os perfis esperados pelas voltametrias cíclica, onde as medidas em KCl (FIGURA 39i) apresentaram os patamares mais bem definidos enquanto que em LiCl (FIGURA 39c) e NaCl (FIGURA 39f) possuem um perfil intermediário entre uma bateria e o de pseudocapacitor. Uma das diferenças marcantes entre uma bateria e um capacitor é que baterias possuem altas densidade de energia e baixa densidade de potencial, enquanto os capacitores são exatamente o contrário, com alta densidade de potência e baixa densidade de energia. Os tempos de carga e descarga também apresentam algumas variações de acordo com o eletrólito empregado. Isso se deve ao fato de que a carga é um produto direto entre corrente e tempo, ou seja, mesmo utilizando a mesma corrente, os materiais com diferentes processos redox (diferença na forma de intercalação) levarão mais ou menos tempo para carregar e descarregar.

Curvas de CD para o rGO/CuHCF 1:0,5x em diferentes densidades de corrente (0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1 e 2 Ag^{-1}) e diferentes eletrólitos foram obtidas e estão apresentadas na FIGURA 40. À medida que a densidade de corrente aumenta, o material perde capacidade de armazenar carga, o que é um comportamento comum para baterias. Esse efeito ocorre porque aumento de densidade de corrente acelera as reações de acúmulo de carga, e a velocidade com que os íons chegam na superfície do eletrodo não é rápida o suficiente [115]. Uma forma mais fácil de avaliar a variação de densidade de corrente desse filme é através da taxa de perda. Esse efeito pode ser observado pela

FIGURA 41, que apresenta as capacidades de carga e de descarga ao longo de ciclos de CD realizados em diferentes taxas.

A capacidade específica dos nanocompósitos foi calculada primeiro determinando a massa do filme precursor. O procedimento consiste em depositar e secar de 3-5 camadas do filme de rGO/Cu_xONPs 1:0,5x sob um substrato de vidro previamente pesado, até obter uma diferença de massa confiável. Esse procedimento é realizado para normalizar os dados das curvas de CD, obtendo um valor aproximado de capacidade, visto que pelo o método de preparo dos nanocompósitos não é possível obter a massa total do nanocompósito formado (rGO/CuHCF).

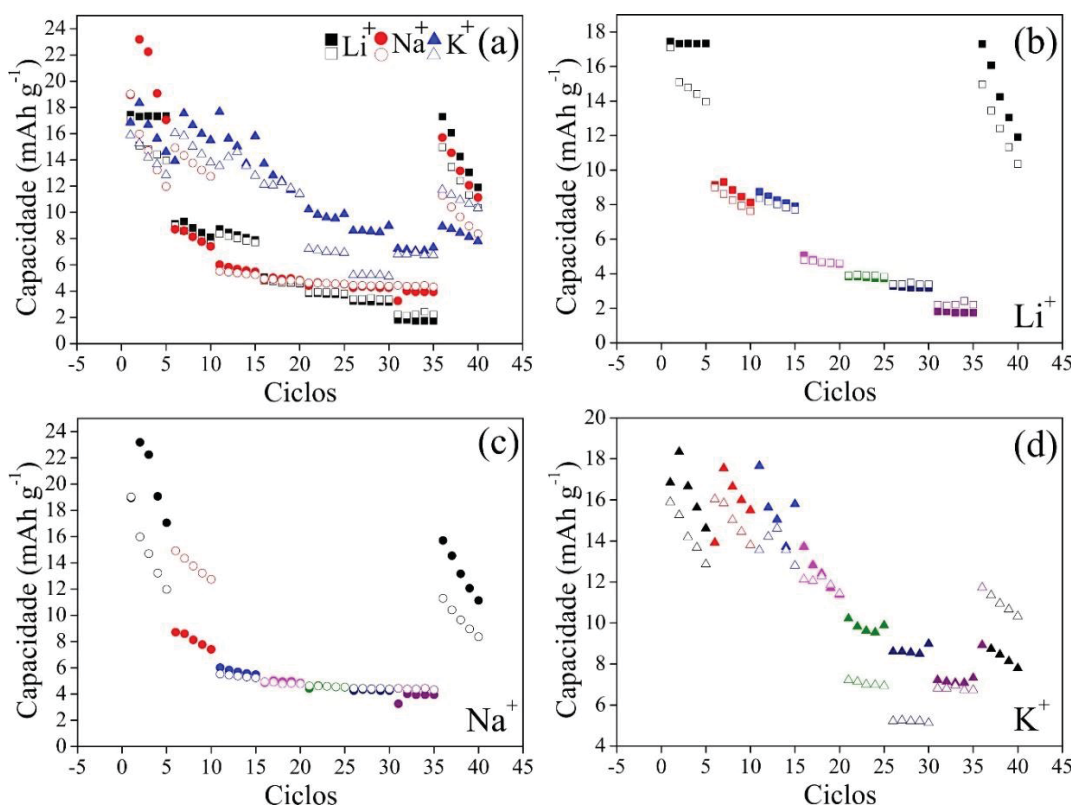
FIGURA 40. Curvas de carga e descarga do rGO/CuHCF 0,5x em 0,1 mol L⁻¹ de LiCl (a-b), NaCl (c-d) e KCl (e-f) em 0,0 a 1,0 V. Densidade de corrente: preto, 0,05 Ag⁻¹; vermelho, 0,10 Ag⁻¹; azul claro, 0,25 Ag⁻¹; rosa, 0,50 Ag⁻¹; verde, 0,75 Ag⁻¹; azul escuro, 1,00 Ag⁻¹; roxo, 2,00 Ag⁻¹; As curvas b, d e f são ampliações das curvas acima nos tempos até 60, 160 e 80 segundos, respectivamente.



Fonte: Autor

À medida que a densidade de corrente aumenta, o material perde capacidade de armazenar carga, devido à resistência interna do material, que limita a velocidade com que a entrada e saída dos cátions acontece. A carga e descarga do material foram medidas no mesmo filme iniciando da densidade de corrente mais baixa, indo até a mais alta e voltando para a menor.

FIGURA 41. Comparação de todas as capacidades específicas (a) do rGO/CuHCF 0,5x obtidas em 0,1 mol L⁻¹ de LiCl (b), NaCl (c) e KCl (d) nas densidades de corrente: preto, 0,05 Ag⁻¹; vermelho, 0,10 Ag⁻¹; azul, 0,25 Ag⁻¹; rosa, 0,50 Ag⁻¹; verde, 0,75 Ag⁻¹; azul escuro, 1,00 Ag⁻¹; roxo, 2,00 Ag⁻¹; Os símbolos preenchidos representam as capacidades específicas da carga e os símbolos sem preenchimento os da descarga.



Fonte: Autor

Pelo aumento da densidade de corrente observa-se que o filme rGO/CuHCF em LiCl (FIGURA 41b) e NaCl (FIGURA 41c) apresenta comportamento típico de uma bateria, mas em KCl (FIGURA 41d) pode-se notar que os primeiros ciclos de CD em 0,05 A g⁻¹ apresentam capacidades específicas próximas das obtidas em densidades de 0,1 A g⁻¹. Considerando que após a CD na densidade de corrente de 0,05 Ag⁻¹ os filmes apresentam um comportamento semelhante ao perfil encontrado nos outros eletrólitos, esses resultados indicam que a intercalação com K⁺ pode necessitar de alguns ciclos de ativação do filmes, ou seja, após algum tempo de intercalação a estrutura do filme se altera melhorando a forma que os íons fluem pela sua rede.

Após diversos ciclos de CD em diferentes correntes aplicadas, o filme foi novamente avaliado a uma taxa de 0,05 A g⁻¹. O grau de recuperação da capacidade foi muito baixo para todas as curvas de carga e descarga, sendo 83%, 65% e 76,5% para LiCl, NaCl e KCl, respectivamente, indicando que esse processo de intercalação causa alterações que prejudicam a funcionalidade desses filmes, ou esses filmes sofrem com instabilidade e lixiviação como indicado em estudos anteriores.

Os melhores valores de capacidades específicas para descarga desses filmes ficaram próximos de 15 mA g^{-1} em taxas de $0,05 \text{ A g}^{-1}$ para todos os íons. A capacidade específica teórica para esses filmes encontrada na literatura é de 85 mAh g^{-1} [73,96,156] para o KCuFe(CN)_6 (desconsiderando as águas da estrutura), enquanto que essa capacidade diminui quando são consideradas as águas zeolíticas e substitucionais, encontrando valores de 60 mAh g^{-1} [73]. Vale ressaltar que esses valores de capacidade obtidos são normalizados pela massa total do filme, que considera também a massa do rGO, que não contribui para o armazenamento de carga. Após realizar alguns cálculos estequiométricos, considerando que todo o cobre que estava inicialmente presente no precursor foi convertido a CuHCF, obteve-se que o CuHCF representa aproximadamente 60% do valor final do filme. Deste modo, a capacidade específica final para esses filmes, considerando somente o material eletroativo, e para todos os íons estudados, foi de aproximadamente 25 mAh g^{-1} , sendo esse valor 42% da capacidade teórica. Esses valores estão abaixo da capacidade esperada e necessitam de mais estudos para otimização, mas considerando que partiu de um precursor com uma quantidade pequena de cobre, esses resultados mostram-se promissores para estudos de bateria.

Outra vantagem observada nesses resultados, é que foi possível observar repetibilidade das medidas ao longo dos ciclos em taxas de $0,1$ a 2 Ag^{-1} , onde as maiores variações ocorreram a baixas taxas de descarga, onde os processos são bastante lentos. Neste caso, quando se variou as taxas de carga e descarga, notou-se clara diferença entre os três íons estudados: a intercalação com Li^+ apresentou um comportamento relativamente linear de CD em cada taxa estudada, como esperado para baterias, com as capacidades diminuindo com o aumento da taxa de carga/descarga, e com o melhor grau de recuperação (83%) após o retorno para a taxa de carga/descarga mais lenta (FIGURA 41b). Essa característica é atribuída na literatura ao fato de que o Li^+ pode perder algumas águas de hidratação ao entrar na estrutura do CuHCF, mas se coordenando novamente (e portanto mantendo sua esfera de coordenação) com as moléculas de água presentes na estrutura do hexacianometalato [95]; O K^+ apresentou as maiores capacidades em altas taxas de carga/descarga (por exemplo, valores muito aproximados entre as capacidades a $0,05$ e $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, de $\sim 12 \text{ mAh g}^{-1}$ ou $\sim 20 \text{ mAh g}^{-1}$ quando normalizado pela área eletroativa); O Na^+ foi o cátion que produziu o perfil mais linear, mantendo capacidades entre 4 a 6 mAh g^{-1} (7 a 9 mAh g^{-1} quando normalizados pelo CuHCF) em taxas que variaram de $0,5$ a 2 Ag^{-1} . Por fim, novos estudos visando a melhora da estabilidade desses filmes e maiores valores de capacidade específica precisam ser realizados.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os nanocompósitos entre rGO/Cu_xONPs foram obtidos através de uma síntese simples e fácil, em uma redução simultânea do GO e íons Cu²⁺ pelo método interfacial líquido-líquido e ação de um agente redutor. A síntese foi realizada com êxito, na qual vinte filmes com diferentes proporções entre rGO e NPs de óxido de cobre foram obtidos. Esses nanocompósitos apresentam alta transparência, boa condutividade e uma grande homogeneidade.

Alguns dos pontos mais importantes na obtenção desses filmes finos foi que a presença do cobre auxiliou na reconstrução da estrutura conjugada do rGO. Além disso foi possível a formação de NPs de óxidos de cobre com diferentes morfologias, e distribuídas de forma homogênea por todo o filme de rGO. Essas NPs foram atribuídas a espécies de Cu₂O e CuO, que permaneceram em um tamanho médio numa faixa de 50 a 200 nm. A forte interação e sinergia observada entre as NPs e o rGO foi outro ponto importante encontrado na obtenção desses materiais.

Os outros nanocompósitos que eram objetivos iniciais desse trabalho também puderam ser obtidos: diferentes rGO/CuHCFs foram eletroquimicamente sintetizados por uma rota inovadora, utilizando as amostras de rGO/Cu_xONPs como precursores. Mais de trinta filmes foram obtidos e caracterizados, até se encontrar a condição ideal de síntese desses materiais. Quando otimizados, os nanocompósitos possuindo CuHCF em sua estrutura apresentam folhas de rGO completamente decoradas com cubos característicos da formação desse material. Entretanto, somente um filme apresentou estabilidade em relação a diferentes ciclos redox, e a instabilidade observada nos demais se deveu à lixiviação do CuHCF para a solução, devido à baixa aderência desse no eletrodo.

Finalmente, esse trabalho demonstrou a viabilidade da utilização dos filmes finos de rGO/CuHCF como eletrodos de bateria aquosa de íons. Diferentes eletrólitos foram utilizados, mas os melhores resultados de capacidade específica foram obtidos frente ao NaCl, com valores próximos de 25 mA h g⁻¹ em baixas taxas de corrente e próximos de 9 mA h g⁻¹ para altas taxas e com um comportamento linear. Porém nenhum dos filmes estudados na aplicação de baterias apresentou um bom grau de recuperação, sendo atribuída a mesma instabilidade que foi observada em estudos anteriores. Esses resultados indicam que a formação de nanocompósitos de rGO/CuHCF homogêneos possuem potencial para aplicação na área de energia, mas apresentam alguns problemas de estabilidade que necessitam ser contornados em trabalhos futuros.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudos para melhorar a estabilidade dos nanocompósitos de rGO/CuHCF;
- Eletrosíntese do CuHCF utilizando diferentes eletrólitos (LiCl e NaCl);
- Eletrosíntese do CuHCF utilizando outras nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono por exemplo);
- Estudos de aplicação como eletrodos de bateria nos nanocompósitos citados nos itens anteriores com diferentes íons de intercalação;
- Formação do dispositivo de bateria com os materiais otimizados.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Allen, V. Tung, R. Kaner, Honeycomb carbon -- A study of graphene, *Am. Chem. Soc.* 110 (2010) 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [2] S. Husmann, E. Nossol, 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, *Sensors Actuators, B Chem.* 192 (2014) 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.074>.
- [3] T. Xu, L. Sun, Structural defects in graphene, *Defects Adv. Electron. Mater. Nov. Low Dimens. Struct.* 5 (2018) 137–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00005-3>.
- [4] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [5] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.* 24 (2008) 10560–10564. <https://doi.org/10.1021/la801744a>.
- [6] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>.
- [7] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- [8] L.F. Lima, C.F. Matos, L.C. Gonçalves, R. V. Salvatierra, C.E. Cava, A.J.G. Zarbin, L.S. Roman, Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/10/105106>.
- [9] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>.
- [10] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials, *Small.* 6 (2010)

- 711–723. <https://doi.org/10.1002/sml.200901934>.
- [11] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc. London.* (1859) 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstb.1983.0080>.
- [12] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitslure, *Ger. Chem. Soc.* 31 (1898) 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>.
- [13] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [14] H. Mehl, C.F. Matos, E.G.C. Neiva, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1639–1645. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>.
- [15] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [16] S.F. Blaskiewicz, Desenvolvimento de Nanocatalisadores derivados de Grafeno e Nanotubos de Carbono: Reação com Organofosforados, (2017) 1–117.
- [17] J. Kim, L.J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K. Shull, J. J. Huang, Graphene oxide sheets at interfaces Supporting information, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8180. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja102777p>.
- [18] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.02.034>.
- [19] Z. Zhang, L.H. Klausen, M. Chen, M. Dong, Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials, *Small.* 14 (2018) 1–22. <https://doi.org/10.1002/sml.201801983>.
- [20] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4467–4472. <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>.
- [21] P.G. Ren, D.X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z.M. Li, Temperature dependence of grapheme

- oxide reduced by hydrazine hydrate, *Nanotechnology*. 22 (2011). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/5/055705>.
- [22] H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1987–1992. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>.
- [23] M. Salavati-Niasari, F. Davar, Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor, *Mater. Lett.* 63 (2009) 441–443. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.023>.
- [24] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 867–871. <https://doi.org/10.1021/cm052256f>.
- [25] Z.C. Orel, A. Anžlovar, G. Dražić, M. Žigon, Cuprous oxide nanowires prepared by an additive-free polyol process, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 453–458. <https://doi.org/10.1021/cg060615t>.
- [26] R. Gusain, P. Kumar, O.P. Sharma, S.L. Jain, O.P. Khatri, Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.012>.
- [27] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6700–6706. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.016>.
- [28] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu, Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1310–1318. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.01.004>.
- [29] F. Xu, M. Deng, G. Li, S. Chen, L. Wang, Electrochemical behavior of cuprous oxide-reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing, *Electrochim. Acta.* 88 (2013) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.070>.
- [30] A.S. Lanje, R.B. Pode, S.J. Sharma, R.S. Ningthoujam, Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles, *IOSR J. Appl. Phys.* 1 (2010) 36–40.

- <https://doi.org/10.9790/4861-0546165>.
- [31] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, A. Pawlis, CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy, *J. Nanomater.* (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1039/C5CP06815K>.
- [32] C. Sarkar, S.K. Dolui, Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol, *RSC Adv.* 5 (2015) 60763–60769. <https://doi.org/10.1039/c5ra10551j>.
- [33] S. Sun, X. Zhang, Q. Yang, S. Liang, X. Zhang, Z. Yang, Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications, *Prog. Mater. Sci.* 96 (2018) 111–173. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.006>.
- [34] J. Singh, M. Rawat, A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications, *J. Bioelectron. Nanotechnol.* 1 (2016). <https://doi.org/10.13188/2475-224x.1000003>.
- [35] S.S. Sawant, A.D. Bhagwat, C.M. Mahajan, Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles - A review, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 1–5. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01035](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01035).
- [36] G. Filipič, U. Cvelbar, Copper oxide nanowires: A review of growth, *Nanotechnology.* 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194001>.
- [37] M. Guo, Y. Zhao, F. Zhang, L. Xu, H. Yang, X. Song, Y. Bu, Reduced graphene oxide-stabilized copper nanocrystals with enhanced catalytic activity and SERS properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 50587–50594. <https://doi.org/10.1039/c6ra05186c>.
- [38] R.A. Soomro, S.T. Hussain Sherazi, Sirajuddin, N. Memon, M.R. Shah, N.H. Kalwar, K.R. Hallam, A. Shah, Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis, *Adv. Mater. Lett.* 5 (2014) 191–198. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.8541>.
- [39] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>.
- [40] T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang, Synthesis and optical

- properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/015009>.
- [41] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Phase transition of Cu₂O to CuO nanocrystals by selective laser heating, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 46 (2016) 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.021>.
- [42] K.R. Reddy, B.C. Sin, C.H. Yoo, W. Park, K.S. Ryu, J.S. Lee, D. Sohn, Y. Lee, A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles, *Scr. Mater.* 58 (2008) 1010–1013. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.047>.
- [43] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, M.A. Qaeed, M. Bououdina, The influence of Cu₂O crystal structure on the Cu₂O/ZnO heterojunction photovoltaic performance, *Superlattices Microstruct.* 85 (2015) 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.010>.
- [44] N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1446–1452. <https://doi.org/10.1021/cm9708269>.
- [45] L. Gou, C.J. Murphy, Controlling the size of Cu₂O nanocubes from 200 to 25 nm, *J. Mater. Chem.* (2004) 735–738. <https://doi.org/10.1039/b311625e>.
- [46] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, Y. Xu, Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2727–2732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.125>.
- [47] R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2301–2305. <https://doi.org/10.1021/cm000166z>.
- [48] S. Cai, X. Xia, C. Xie, Research on Cu²⁺ transformations of Cu and its oxides particles with different sizes in the simulated uterine solution, 47 (2005) 1039–1047. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.015>.
- [49] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, *Polyhedron.* 27 (2008) 3514–3518. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020>.

- [50] H.H. Huang, F.Q. Yan, Y.M. Kek, C.H. Chew, G.Q. Xu, W. Ji, P.S. Oh, S.H. Tang, Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Copper Nanoparticles, *Langmuir*. 13 (1997) 172–175. <https://doi.org/10.1021/la9605495>.
- [51] S.H. Wu, D.H. Chen, Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.071>.
- [52] X. Zhang, H. Yin, X. Cheng, H. Hu, Q. Yu, A. Wang, Effects of various polyoxyethylene sorbitan monooleils (Tweens) and sodium dodecyl sulfate on reflux synthesis of copper nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2041–2048. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.04.008>.
- [53] H.X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W. Bin Cai, Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 705–708. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9301-2>.
- [54] C. Wu, B.P. Mosher, T. Zeng, One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 965–969. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9065-2>.
- [55] S. Jain, A. Jain, P. Kachhawah, V. Devra, Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 25 (2015) 3995–4000. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64048-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64048-1).
- [56] J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process, *J. Alloy.* 234 (1996) 15–17. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925838895021388>.
- [57] X.J. Zhou, A.J. Harmer, N.F. Heinig, K.T. Leung, Parametric study on electrochemical deposition of copper nanoparticles on an ultrathin polypyrrole film deposited on a gold film electrode, *Langmuir*. 20 (2004) 5109–5113. <https://doi.org/10.1021/la0497301>.
- [58] X. Liu, B. Geng, Q. Du, J. Ma, X. Liu, Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles through a single-precursor route, *Mater. Sci. Eng. A*. 448 (2007) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.104>.
- [59] D.K. Sarkar, X.J. Zhou, A. Tannous, M. Louie, K.T. Leung, Growth of self-

- assembled copper nanostructure on conducting polymer by electrodeposition, *Solid State Commun.* 125 (2003) 365–368. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00883-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00883-9).
- [60] C.M. Welch, R.G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: A review, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601–619. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0230-3>.
- [61] H. Wang, J.T. Robinson, G. Diankov, H. Dai, Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3270–3271.
- [62] N.A. Luechinger, E.K. Athanassiou, W.J. Stark, Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/44/445201>.
- [63] E.K. Athanassiou, R.N. Grass, W.J. Stark, Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications, *Nanotechnology.* 17 (2006) 1668–1673. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/022>.
- [64] M. Nasrollahzadeh, F. Babaei, P. Fakhri, B. Jaleh, Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 10782–10789. <https://doi.org/10.1039/c4ra12552e>.
- [65] K. Zhang, Fabrication of copper nanoparticles/graphene oxide composites for surface-enhanced Raman scattering, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7327–7329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.002>.
- [66] X.Y. Yan, X.L. Tong, Y.F. Zhang, X.D. Han, Y.Y. Wang, G.Q. Jin, Y. Qin, X.Y. Guo, Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1892–1894. <https://doi.org/10.1039/c2cc17537a>.
- [67] A. Pendashteh, M.F. Mousavi, M.S. Rahmanifar, Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 88 (2013) 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.088>.
- [68] Y. Yang, Z.-H. Lu, Y. Hu, Z. Zhang, W. Shi, X. Chen, T. Wang, Facile in situ

- synthesis of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *RSC Adv.* 4 (2014) 13749–13752. <https://doi.org/10.1039/c3ra47023g>.
- [69] H. Mehl, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 438 (2015) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.068>.
- [70] S. Liu, G.L. Pan, G.R. Li, X.P. Gao, Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 959–962. <https://doi.org/10.1039/c4ta04644g>.
- [71] D.O. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Häggström, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R.P. Hermann, G. Svensson, Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5924–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00227>.
- [72] R.N. Soek, A. Schmidt, H. Winnischofer, M. Vidotti, Anisotropic behavior of layer-by-layer films using highly disordered copper hexacyanoferrate(II) nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016) 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.199>.
- [73] C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nat. Commun.* 2 (2011) 550–555. <https://doi.org/10.1038/ncomms1563>.
- [74] Z. Jia, B. Wang, Y. Wang, Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* 149–150 (2015) 601–606. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.11.014>.
- [75] C.D. Wessells, S. V. Peddada, M.T. McDowell, R.A. Huggins, Y. Cui, The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A98. <https://doi.org/10.1149/2.060202jes>.
- [76] W. Li, F. Zhang, X. Xiang, X. Zhang, Nickel-Substituted Copper Hexacyanoferrate as a Superior Cathode for Aqueous Sodium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 5 (2018) 350–354. <https://doi.org/10.1002/celec.201700958>.

- [77] A. Paoella, C. Faure, V. Timoshevskii, S. Marras, G. Bertoni, A. Guerfi, A. Vijn, M. Armand, K. Zaghib, A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 18919–18932. <https://doi.org/10.1039/c7ta05121b>.
- [78] Z. Jia, J. Wang, Y. Wang, Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 22768–22774. <https://doi.org/10.1039/c4ra02559h>.
- [79] L.D. Reed, S.N. Ortiz, M. Xiong, E.J. Menke, A rechargeable aluminum-ion battery utilizing a copper hexacyanoferrate cathode in an organic electrolyte, *Chem. Commun.* 51 (2015) 14397–14400. <https://doi.org/10.1039/c5cc06053b>.
- [80] R. Trócoli, F. La Mantia, An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate, *ChemSusChem*. 8 (2015) 481–485. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403143>.
- [81] A. Widmann, H. Kahlert, I. Petrovic-Prelevic, H. Wulff, J. V. Yakhmit, N. Bagkar, F. Scholz, Structure, insertion electrochemistry, and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel, and iron hexacyanoferrates/hexacyanocobaltates, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5706–5715. <https://doi.org/10.1021/ic0201654>.
- [82] M. Jayalakshmi, F. Scholz, Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells, *J. Power Sources*. 91 (2000) 217–223. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00475-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00475-4).
- [83] S.M. Chen, C.M. Chan, Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 161–173. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00017-2).
- [84] S.S. Kaye, J.R. Long, Hydrogen storage in the dehydrated prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6506–6507. <https://doi.org/10.1021/ja051168t>.
- [85] J. Wang, R. Chen, X. Long, Z. Li, Synthesis of hybrid-metal hexacyanoferrates nanoparticle films and investigation of its hybrid vigor, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.010>.

- [86] V. Jassal, U. Shanker¹, Synthesis, Characterization and Applications of Nanostructured Metal Hexacyanoferrates: A Review, *J. Environ. Anal. Chem.* 02 (2015). <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000128>.
- [87] O. Makowski, J. Stroka, P.J. Kulesza, M.A. Malik, Z. Galus, Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: Evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 157–164. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00965-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00965-8).
- [88] V.D. Neff, Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 886–887. <https://doi.org/10.1149/1.2131575>.
- [89] S. Husmann, A.J.G. Zarbin, Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: Preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 5985–5995. <https://doi.org/10.1039/c4dt02784a>.
- [90] E. Nossol, A.J.G. Zarbin, Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 109 (2013) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.10.006>.
- [91] S.S. Kaye, J.R. Long, The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues, *Catal. Today.* 120 (2007) 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.018>.
- [92] V.R. Gonçalves, M.H. Gaitán, A.D.O.P. Bragatto, G.J.A.A. Soler-Illia, L.M. Baraldo, S.I. Córdoba De Torresi, Correlation between pore size and reactivity of macro/mesoporous iron and copper hexacyanoferrates for H₂O₂ electrocatalysis, *J. Electroanal. Chem.* 706 (2013) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.029>.
- [93] G.L. de Lara González, H. Kahlert, F. Scholz, Catalytic reduction of hydrogen peroxide at metal hexacyanoferrate composite electrodes and applications in enzymatic analysis, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 1968–1974. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.006>.
- [94] J. Zhai, Y. Zhai, D. Wen, S. Dong, Prussian blue/multiwalled carbon nanotube hybrids: Synthesis, assembly and electrochemical behavior, *Electroanalysis.* 21 (2009) 2207–2212. <https://doi.org/10.1002/elan.200904680>.

- [95] X. Cui, L. Hong, X. Lin, Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt, *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00724-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00724-6).
- [96] P. Jiang, H. Shao, L. Chen, J. Feng, Z. Liu, Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 16740–16747. <https://doi.org/10.1039/c7ta04172a>.
- [97] M.B. Zakaria, T. Chikyow, Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 328–345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.014>.
- [98] A.P. Baioni, M. Vidotti, P.A. Fiorito, S.I. Córdoba de Torresi, Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: A versatile tool for biosensors, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.06.009>.
- [99] D. Engel, E.W. Grabner, Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode, 91 (1985) 982–986.
- [100] S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, D.J. Jones, Compositions and structures of copper hexacyanoferrates(II) and (III): experimental results, *Talanta*. 42 (1995) 1581–1593. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01611-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01611-2).
- [101] P.V. and M.V. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue, *Nature*. 378 (1995) 667–668.
- [102] D.O. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Häggström, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R.P. Hermann, G. Svensson, Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5924–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00227>.
- [103] D.E. Stilwell, K.H. Park, M.H. Miles, Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 325–331. <https://doi.org/10.1007/BF01092684>.
- [104] R. Garjonyte, A. Malinauskas, Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates, *Sensors*

- Actuators, *B Chem.* 56 (1999) 93–97. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00161-6).
- [105] Z. Li, J. Chen, W. Li, K. Chen, L. Nie, S. Yao, Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 603 (2007) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.01.021>.
- [106] C.X. Ge, P.J. Li, J.H. Lai, P. Qiu, In situ synthesis and characterization of Prussian blue nanocubes on graphene oxide and its application for H₂O₂ reduction, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 57A (2018) 26–33. <https://doi.org/10.1021/am100372m>.
- [107] Y. Zou, Q. Wang, C. Xiang, Z. She, H. Chu, S. Qiu, F. Xu, S. Liu, C. Tang, L. Sun, One-pot synthesis of ternary polypyrrole-Prussian-blue-graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 188 (2016) 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.123>.
- [108] M. Luo, Y. Dou, H. Kang, Y. Ma, X. Ding, B. Liang, B. Ma, L. Li, A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1621–1631. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2785-z>.
- [109] Y. Jiang, S. Yu, B. Wang, Y. Li, W. Sun, Y. Lu, M. Yan, B. Song, S. Dou, Prussian Blue@C Composite as an Ultrahigh-Rate and Long-Life Sodium-Ion Battery Cathode, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 5315–5321. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600747>.
- [110] X. Zhai, Z. Gao, Prussian blue electrodeposited on nano Ag-coated multiwalled carbon nanotubes composite for the determination of hydrogen peroxide., *Anal. Sci.* 26 (2010) 343–347. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.343>.
- [111] E. Nossol, A.J. Gorgatti Zarbin, Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: Preparation, characterization, and application as electrochemical sensors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1824–1833. <https://doi.org/10.1039/c1jm14225a>.
- [112] E. Nossol, A.J.G. Zarbin, A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/prussian blue electrode and its utilization as a highly sensitive H₂O₂ amperometric sensor, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3980–3986.

- <https://doi.org/10.1002/adfm.200901478>.
- [113] S. Husmann, L.F. Lima, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, Photoanode for Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells based on a Novel Multicomponent Thin Film, *ChemSusChem*. 11 (2018) 1238–1245. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702218>.
- [114] S. Husmann, Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia, (2014) 1–139.
- [115] S. Husmann, Dispositivos de geração e armazenamento de energia baseados em nanocompósitos entre nanotubos de carbono e análogos do azul da prússia, (2018).
- [116] A. Schmidt, S. Husmann, A.J.G. Zarbin, Carbon nanotube thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: combining materials and properties, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 2003–2012. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3899-x>.
- [117] G. Kasiri, R. Trócoli, A. Bani Hashemi, F. La Mantia, An electrochemical investigation of the aging of copper hexacyanoferrate during the operation in zinc-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 222 (2016) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.155>.
- [118] V. Renman, D.O. Ojwang, M. Valvo, C.P. Gómez, T. Gustafsson, G. Svensson, Structural-electrochemical relations in the aqueous copper hexacyanoferrate-zinc system examined by synchrotron X-ray diffraction, *J. Power Sources*. 369 (2017) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.079>.
- [119] X. Wu, Z. Jian, Z. Li, X. Ji, Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 77 (2017) 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.012>.
- [120] Y. Xu, S. Zheng, H. Tang, X. Guo, H. Xue, H. Pang, Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage, *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 11–30. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.002>.
- [121] R. V. Salvatierra, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5222–5234. <https://doi.org/10.1021/cm1012153>.

- [122] V.H.R. Souza, E. Flahaut, A.J.G. Zarbin, Conducting, transparent and flexible substrates obtained from interfacial thin films of double-walled carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 502 (2017) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.084>.
- [123] V.H.R. Souza, S. Husmann, E.G.C. Neiva, F.S. Lisboa, L.C. Lopes, R. V. Salvatierra, A.J.G. Zarbin, Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications, *Electrochim. Acta.* 197 (2016) 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.077>.
- [124] R. V. Salvatierra, C.E. Cava, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1490–1499. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201878>.
- [125] C.E. Cava, R. V Salvatierra, D.C.B. Alves, A.S. Ferlauto, A.J.G. Zarbin, L.S. Roman, Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 1953–1958. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.048>.
- [126] S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno, (2013).
- [127] O. V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov, Activation of aluminum metal and its reaction with water, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.065>.
- [128] Y.T. Xu, Y. Guo, L.X. Song, K. Zhang, M.M.F. Yuen, X.Z. Fu, R. Sun, C.P. Wong, Facile fabrication of reduced graphene oxide encapsulated copper spherical particles with 3D architecture and high oxidation resistance, *RSC Adv.* 4 (2014) 58005–58010. <https://doi.org/10.1039/c4ra08608b>.
- [129] C.F. de Matos, Materiais Nanocompósitos Multifuncionais Formados Por Látices Poliméricos E Grafeno Ou Óxido De Grafeno: Síntese, Caracterização E Propriedades, (2015).
- [130] D.C. Marcano, D. V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.

- [131] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/cm203223z>.
- [132] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, Reduction of graphene oxide via ascorbic acid, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1112–1114. <https://doi.org/10.1039/b917705a>.
- [133] A.D. Karthik, K. Geetha, Synthesis of copper precursor, copper and its oxide nanoparticles by green chemical reduction method and its antimicrobial activity, *J. Appl. Pharm. Sci.* 3 (2013) 16–21. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2013.3504>.
- [134] S. Illy-Cherrey, O. Tillement, J.M. Dubois, F. Massicot, Y. Fort, J. Ghanbaja, S. Bégin-Colin, Synthesis and characterization of nano-sized nickel(II), copper(I) and zinc(II) oxide nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A.* 338 (2002) 70–75. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00057-6).
- [135] R. Aveyard, Can Janus particles give thermodynamically stable Pickering emulsions?, *Soft Matter.* 8 (2012) 5233–5240. <https://doi.org/10.1039/c2sm07230k>.
- [136] S.K. Ghosh, S. Nath, S. Kundu, K. Esumi, T. Pal, Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13963–13971. <https://doi.org/10.1021/jp047021q>.
- [137] S.L. Logunov, T.S. Ahmadi, M.A. El-Sayed, J.T. Khoury, R.L. Whetten, Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 3713–3719. <https://doi.org/10.1021/jp962923f>.
- [138] Y. Zhao, X. Song, Q. Song, Z. Yin, A facile route to the synthesis copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and electrochemical detection of catechol organic pollutant, *CrystEngComm.* 14 (2012) 6710–6719. <https://doi.org/10.1039/c2ce25509j>.
- [139] Y. Zhao, J.J. Zhu, J.M. Hong, N. Bian, H.Y. Chen, Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with controllable morphology, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4072–4080. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400258>.
- [140] S. Husmann, E.S. Orth, A.J.G. Zarbin, A multi-technique approach towards the

- mechanistic investigation of the electrodeposition of Prussian blue over carbon nanotubes film, *Electrochim. Acta.* 312 (2019) 380–391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.141>.
- [141] S. Husmann, A.J.G. Zarbin, Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries, *Electrochim. Acta.* 283 (2018) 1339–1350. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.055>.
- [142] S. Husmann, S.G. Booth, A.J.G. Zarbin, R.A.W. Dryfe, Electrodeposition of prussian blue/carbon nanotube composites at a liquid-liquid interface, *J. Braz. Chem. Soc.* 29 (2018) 1130–1139. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180024>.
- [143] E. Nossol, V.H.R. Souza, A.J.G. Zarbin, Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.056>.
- [144] S. Husmann, A.J.G. Zarbin, Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 6643–6653. <https://doi.org/10.1002/chem.201504444>.
- [145] E. Nossol, A.B.S. Nossol, M.E. Abdelhamid, L.L. Martin, A.J.G. Zarbin, A.M. Bond, Mechanistic insights gained by monitoring carbon nanotube/prussian blue nanocomposite formation with in situ electrochemically based techniques, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 13157–13167. <https://doi.org/10.1021/jp501442h>.
- [146] E. Nossol, A.B.S. Nossol, A.J.G. Zarbin, A.M. Bond, Carbon nanotube/Prussian blue nanocomposite film as a new electrode material for environmental treatment of water samples, *RSC Adv.* 3 (2013) 5393–5400. <https://doi.org/10.1039/c3ra40397a>.
- [147] D. Engel, E.W. Grabner, Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode, *Phys. Chem.* 91 (1985) 982–986.
- [148] L.M. Siperko, T. Kuwana, Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 765–771. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85107-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85107-1).
- [149] S.F.A. Kettle, E. Diana, E.M.C. Marchese, E. Boccaleri, P.L. Stanghellini, The

- vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: The $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 2006–2014. <https://doi.org/10.1002/jrs.2944>.
- [150] C.M. Pharr, P.R. Griffiths, Infrared Spectroelectrochemical Analysis of Adsorbed Hexacyanoferrate Species Formed during Potential Cycling in the Ferrocyanide/Ferricyanide Redox Couple, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4673–4679. <https://doi.org/10.1021/ac961120l>.
- [151] M.B. Robin, The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 337–342. <https://doi.org/10.1021/ic50002a028>.
- [152] S.F.A. Kettle, G.L. Aschero, E. Diana, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: Terminal cyanides, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4928–4937. <https://doi.org/10.1021/ic0514041>.
- [153] M. Giorgetti, L. Guadagnini, D. Tonelli, M. Minicucci, G. Aquilanti, Structural characterization of electrodeposited copper hexacyanoferrate films by using a spectroscopic multi-technique approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5527–5537. <https://doi.org/10.1039/c2cp24109a>.
- [154] D.R. Shankaran, S.S. Narayanan, Characterization and application of an electrode modified by mechanically immobilized copper hexacyanoferrate, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 686–689. <https://doi.org/10.1007/s002160051414>.
- [155] C.W. Ng, J. Ding, Y. Shi, L.M. Gan, Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound, *J. Phys. Chem. Solids.* 62 (2001) 767–775. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00248-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00248-1).
- [156] Z. Jia, B. Wang, Y. Wang, Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* 149 (2015) 601–606. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.014>.

ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS*DISCIPLINAS CURSADAS*

Período	Disciplina	Conceito
2018/1	ECMA/7022 – Microscopia em Ciência dos Materiais	A
2018/1	QUIM/7031 – Química Inorgânica Avançada A	A
2018/2	QUIM/7023 – Nanoquímica e Nanomateriais A	A
2018/2	QUIM/7034 – Reações de Transferência Eletrônica A	A
2018/2	QUIM/7042 – Seminários M1 A	A
2019/1	QUIM/7043 – Seminários M2 A	A
2019/1	QUIM/7024 – Prática de Docência em Química A	A

Aprovada no Teste de Suficiência em Língua Estrangeira INGLÊS para os Programas de Pós-Graduação da UFPR, com 9 acertos.

ANEXO 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Participação em eventos e congressos

- 7º Encontro INCT - Nanomateriais de Carbono, 2019;
- 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2019;
- 18º Brazil MRS Meeting, SBPMat, 2019.

Trabalhos apresentados em eventos e congressos

- RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Graphene/copper nanoparticles thin films as precursor for Graphene/copper hexacyanoferrate nanocomposites: from the preparation to the application in metal ion. Apresentação oral no 18º Brazil MRS Meeting, SBPMat, 2019;
- FERREIRA, C. M.; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Ionic exchange involving graphene oxide as a tool for the preparation of advanced materials. 18º Brazil MRS Meeting, SBPMat, 2019;
- RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono e hexacianometalatos de cobre: preparação e caracterização. Painel no 7º Encontro INCT - Nanomateriais de Carbono, 2019;
- FERREIRA, C. M.; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Troca iônica envolvendo óxido de grafeno e grafeno como ferramenta para a preparação de materiais avançados. 7º Encontro INCT - Nanomateriais de Carbono, 2019;
- RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Nanocomposites between carbon nanostructures and copper hexacianometalates: preparation and characterization. 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2019.